

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический
университет имени К. И. Сатпаева

А.О. Байконурова, М. А. Утегенов, Г. А. Усольцева,
Г. Д. Гусейнова, С. Баймаханова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Рекомендовано Научно-методическим советом университета
в качестве учебного пособия

Алматы 2016

УДК 669.014.74 (075.8)
Ф50

Рецензенты:

Смагулов Д. У., д-р техн. наук, проф. КазННТУ
имени К. И. Сатпаева;

Абишева З. С., д-р техн. наук, профессор, чл.-корр.
НАН РК, президент АО «ЦНЗМО»;

Болотова Л. С., канд. техн. наук, зав. лаб. ЛБА филиала
РГП «НЦКПМС РК» ГНПОПЭКазмеханобр».

Печатается по плану издания Министерства образования и
науки Республики Казахстан на 2016 г.

Байконурова А. О.

Ф50 Физико-химические методы исследования металлургических
процессов: Учеб. пособие /А. О. Байконурова, М. А. Утегенов,
Г. А. Усольцева и др. – Алматы: КазННТУ имени К. И. Сатпаева,
2016. – 251 с.: Ил. 74. Табл. 3. Библиогр. – 30 назв.
ISBN 978-601-323-010-8

*Учебное пособие составлено на основании рабочего учебного плана и
силлабуса дисциплины для студентов, обучающихся по специальности
5В070900 «Металлургия». В курсе изучаются основные физико-химические
методы исследования и анализа рудных материалов, металлургических про-
цессов и продуктов, методы измерения температур, вязкости, плотности,
поверхностного натяжения расплавов. Также рассматриваются методы
измерения электрической проводимости, давления паров металлов и их соеди-
нений; методы исследования равновесий химических реакций в металлурги-
ческих системах. Наряду с теоретическими основами методов анализа дано
описание установок и приборов, применяемых для исследований в лабора-
торных и производственных условиях.*

*Учебное пособие может быть полезно для студентов других техниче-
ских и химико-технологических специальностей.*

ISBN978-601-323-010-8 © Байконурова А.О. и др., 2016

© КазННТУ имени К. И. Сатпаева, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость в анализе, исследовании и контроле металлургических процессов, рудного материала и продуктов металлургического производства возникла на самом начальном этапе развития металлургии, когда необходимо было идентифицировать руды, минералы и металлы по их свойствам. Так, первоначальная форма анализа – пробирное искусство – возникла вследствие потребности в определении драгоценных металлов в рудах и сплавах. Становление и рост металлургического производства вызвал необходимость разработки рациональных методов и приемов контроля состава сырья, полупродуктов и готовой продукции. А поскольку металлургические процессы представляют собой совокупность различных химических реакций и физических взаимодействий участвующих фаз, многообразие и сложность которых усугубляется высокотемпературными условиями их протекания или агрессивностью среды, то особое значение приобретает необходимость применения в исследованиях современных методов физико-химического анализа с научно обоснованным выбором методики исследования. Правильно поставленный научный эксперимент с использованием современной аппаратуры и приборов позволяет получить достоверные и точные данные, установить природу и закономерности изучаемых явлений и процессов.

В целом в аналитическом контроле и методах исследований, применяемых в металлургии, решается множество специальных задач, основные из которых следующие:

- непрерывный анализ потоков жидкости и сыпучих веществ;
- анализ веществ, разогретых до высоких температур, в том числе расплавленных металлов и шлаков;
- неразрушающий (недеструктивный) анализ;
- локальный анализ;
- анализ микро- и ультрамикропроб;

- дистанционный анализ;
- контроль над ходом процесса и изменением технологических параметров, таких как температура, вязкость, плотность, давление, поверхностное натяжение, рН-среды, электрические и магнитные характеристики.

Основной задачей настоящего курса является обучение студентов некоторым современным методам физико-химических исследований, анализа и контроля металлургических систем и процессов.

В частности, в пособии рассматриваются различные методы измерения температуры, структурно чувствительных свойств расплавов – вязкости, плотности, поверхностного натяжения и электрической проводимости. Описаны также методы термогравиметрии, спектрального анализа, оптической и электронной микроскопии, рентгенофазового анализа.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТОДАХ АНАЛИЗА И ПОГРЕШНОСТЯХ ИЗМЕРЕНИЙ

1.1. Классификация методов анализа, исследований и контроля

Классификация методов анализа, исследований и контроля основана на различных признаках:

– в зависимости от цели различают *качественный и количественный анализ*:

– в зависимости от того, какие компоненты нужно обнаружить или определить, различают *анализ элементный, изотопный, молекулярный, фазовый*.

Задачей качественного анализа является обнаружение (идентификация) компонентов анализируемого образца – атомов, ионов, молекул.

Задачей количественного анализа является определение масс, концентраций (содержаний) или количественных соотношений компонентов анализируемого объекта.

Элементный анализ представляет собой совокупность методов качественного обнаружения и количественного определения элементов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, входящих в состав пробы анализируемого вещества, без учета видов связи в нем или структуры. Содержание определяемых компонентов в веществе различно и его чаще всего выражают в массовых процентах, реже в атомных или мольных процентах. Компонент, содержащийся в пробе в количестве 5–100 %, обычно называют основным, 0,01–5 % – легирующим, ниже 10^{-2} % – следовым, или примесью.

Изотопный состав контролируют чаще всего при разработке и получении некоторых специальных сплавов для атомной промышленности.

Молекулярный анализ проводят большей частью при газовом анализе или определении органических веществ.

Фазовый анализ, учитывающий химическое и структурное состояние элементов в пробе, проводят при определении неметаллических включений, интерметаллических и других дисперсных фаз в металлах, определении структурных состав-

ляющих в черных сплавах (мартенсит, аустенит), определении минералогического состава руд, концентратов, шлаков и т. д.

Методы аналитического контроля подразделяют на *прямые* и *комбинированные*. В тех случаях, когда необходимо с высокой скоростью анализировать большие массы однотипной продукции, применяют прямые методы. Для анализа нестандартной металлургической продукции, при анализе сложных по составу объектов используют комбинированные методы. Прямые методы анализа проводят без какой-либо специальной химической пробо подготовки. Контроль правильности таких методов и градуировку приборов обычно осуществляют при помощи адекватных стандартных образцов состава или специально синтезированных образцов сравнения.

Адекватными стандартными образцами называют образцы, которые по своему составу и структуре строго идентичны аналогичным характеристикам анализируемой пробы. Прямой анализ ведется при помощи автоматических и полуавтоматических приборов, работа которых основана на измерении физических свойств анализируемых объектов, например, испускании электромагнитного излучения в оптическом или рентгеновском диапазоне.

В тех случаях, когда анализируется нестандартная продукция сложного состава и адекватные стандартные образцы на нее отсутствуют, или когда наблюдается сильное влияние компонентов пробы на определение одного (или каждого) из них, прибегают к *комбинированным и гибридным методам*.

Первые представляют собой сочетание 2–3-х разных методов в одной химико-аналитической системе, например методов газовой хроматографии, масс-спектрометрии и метода обработки экспериментальных данных с помощью ПК.

Последние являются совершенно новыми методами, соединяющими в себе возможности исходных методов. В качестве примера гибридных методов можно указать на титриметрическую хроматографию, которая позволяет попутно с хроматографическим разделением ионов производить их титриметрическое определение.

Комбинированные и гибридные методы более трудоемки и длительны, но они пригодны для анализа материалов любой

сложности и обеспечивают высокую правильность и низкие границы определяемых содержаний. Кроме того, такие методы не требуют использования дефицитных и дорогостоящих адекватных стандартных образцов.

В зависимости от природы анализируемого объекта различают аналитический контроль органических и неорганических веществ.

В современном аналитическом контроле с его многообразными задачами и техническими средствами можно выделить непрерывный, локальный, неразрушающий, дистанционный и другие виды контроля.

При массовых анализах однотипной продукции на металлургических предприятиях все большее значение приобретает непрерывный анализ, особенно в потоке. Речь идет, прежде всего, об автоматизации обычных процессов анализа – электрохимических и спектрометрических. Среди разработок в этой сфере много внимания уделяется *проточно-инжекционному методу*, при котором анализируемые жидкости впрыскиваются в поток фонового раствора через такие промежутки времени, чтобы, размываясь, пробы не смешивались. Поток с пробами и поток чистого раствора (контрольный) протекают через детекторы, разность показаний которых служит аналитическим сигналом.

Непрерывный анализ дисперсных материалов на ленте транспортера осуществляют при помощи рентгенорадиометрического метода. Ведение непрерывного анализа во флотационных цепях при помощи рентгеноспектрального метода позволило значительно повысить процент извлечения металлов из руд, уменьшить расход флотагентов, повысить экономичность всего производственного цикла.

Неразрушающий (недеструктивный) анализ как материалов, так и готовых изделий обеспечивает экспрессность аналитического контроля. Он играет важную роль в металловедении. Выполняется, как правило, спектрометрическими методами.

Дистанционный анализ чаще всего приходится осуществлять при работе с токсичными или радиоактивными веществами. Этот вид анализа используют при определении компонентов, загрязняющих атмосферу, с помощью лазерной спектро-

скопии. Таким способом оценивают содержание оксидов серы, азота, свинца, ртути.

Важным видом анализа является *локальный*, позволяющий определять химический состав в отдельной точке на поверхности образца или с разрешением по глубине. При помощи локальных методов изучают состав дисперсных фаз в металлах, идентифицируют различные включения, определяют распределение химических элементов по поверхности шлифа, выявляют обогащенные отдельными элементами участки и т. д.

На производстве существует классификация методов анализа, в основу которой положено их практическое назначение. Анализ может проводиться или для определения состава веществ, поступающих в производство и выпускаемых им, или для текущего контроля технологического процесса.

В зависимости от объекта контроля и цели анализа различают:

- маркировочные;
- проверочные (контрольные и арбитражные);
- для текущего контроля технологического процесса (скоростные или экспрессные анализы).

Маркировочные анализы предназначены для установления химического состава сырья, потребляемого предприятиями, полупродуктов производства и готовой продукции. Эти анализы служат для установления сорта (марки) того или иного материала. Основным требованием к этим анализам является высокая точность, так как на результатах, получаемых при их использовании, основаны расчеты технологического процесса, а также финансовые расчеты с поставщиками и потребителями сырья и готовой продукции. Точность анализа нередко повышают в результате введения дополнительных операций в ходе его выполнения, например путем отделения мешающих элементов, увеличения числа параллельных определений и т. д.

Для выполнения маркировочных анализов используют различные химические, электрохимические и спектроскопические методы. Меры, направленные на увеличение точности, приводят к увеличению продолжительности анализа, но это обстоятельство имеет подчиненное по отношению к обеспечению точности значение.

Контрольные анализы проводят в тех случаях, когда возникает необходимость проверить или уточнить результаты, полученные маркировочными анализами. Для контрольных анализов обычно применяют те же методы анализа, что и для маркировочных, но либо выполнение поручается более квалифицированному аналитику, либо два аналитика анализируют шифрованные пробы.

Арбитражные анализы по своему характеру являются контрольными анализами, необходимость в проведении которых возникает из-за расхождения результатов, полученных поставщиком и потребителем данной продукции. Выполняются они третьей незаинтересованной стороной, обычно на специально проверенных приборах и реагентах. В качестве арбитражной организации привлекаются наиболее авторитетные лаборатории, имеющие большой опыт по выполнению анализа данной продукции.

Скоростные, или экспрессные, анализы применяют для текущего контроля технологического процесса, внесения необходимых коррективов. Тем самым обеспечивается правильность принятого режима работы. Для таких анализов, прежде всего, важна повышенная скорость их выполнения, чтобы получаемые результаты могли быть своевременно использованы технологом, ведущим процесс, для обеспечения высокого качества продукции и предупреждения брака.

Экспресс-анализ проводится обычно прямыми методами, например, при помощи атомно-эмиссионных и рентгеноспектральных квантометрических установок и других быстрых методов, легко поддающихся автоматизации.

Помимо рассмотренных признаков важно классифицировать методы по характеру аналитического сигнала. Наиболее часто все аналитические методы подразделяют на три основные группы:

- химические;
- электрохимические;
- спектроскопические.

Часто методы классифицируют иначе:

- химические;
- физико-химические;
- физические.

Но такая классификация представляется менее удачной, так как к физико-химическим обычно относят электрохимические и оптические спектроскопические, а к физическим – все остальные спектроскопические методы. К химическим относят титриметрические и гравиметрические методы. В контроле металлургического производства сюда относят и методы газового анализа. К электрохимическим относят методы потенциометрии, вольтамперометрии, кулонометрии, кондуктометрии и ряд других методов.

Физико-химические и физические методы часто называют инструментальными, так как они обычно требуют применения приборов, измерительных инструментов. На первый взгляд, разные методы химического анализа не имеют между собой ничего общего, настолько различны их приемы, аппаратура и применение. На самом же деле принцип определения химического состава любыми методами один и тот же: состав вещества определяется по его свойствам. Дело в том, что каждое вещество, отличающееся от других веществ своим составом и строением, обладает некоторыми индивидуальными, только ему одному присущими свойствами. Например, спектры испускания, поглощения и отражения веществом излучений имеют характерный для каждого вещества вид. По растворимости и форме кристаллов также можно идентифицировать данное вещество.

Определив свойства неизвестного вещества, можно отождествить его с одним из известных веществ, т. е. опознать, определить неизвестное вещество. Для такого качественного анализа достаточно исследовать несколько характерных аналитических свойств данного вещества или продуктов некоторых его реакций. Очень важно то, что многие свойства веществ могут быть легко использованы для получения сигналов, обнаруживающих эти вещества среди других веществ. Так, при нагревании вещество испускает лучи, т. е. дает сигнал. Вещество также поглощает излучения, и благодаря этому можно заметить уменьшение интенсивности падающего на него светового сигнала. Но каждое вещество всегда находится в некоторой совокупности с другими веществами. Часто это смесь веществ, например смесь газов или растворов, обычно жидких, но нередко и твердых. Даже если это так называемое чистое вещество, то и

в нем присутствуют хоть в каких-то количествах многие «посторонние» химические элементы.

Поэтому современные аналитические методы, большое количество которых составляют спектроскопические методы, часто подразделяют на:

- абсорбционные и эмиссионные;
- методы молекулярной, атомной и ядерной спектроскопии;
- спектроскопические методы локального анализа и анализа поверхности.

К методам *молекулярной спектроскопии* относят оптические (в первую очередь спектрофотомерию), магниторезонансные и ряд других; к ним можно отнести также очень важные для металлургического производства методы фазового анализа.

К методам *атомной спектроскопии* в первую очередь относят эмиссионный, оптический, спектральный и рентгеноспектральный анализы. Промежуточное положение между молекулярным и атомным занимает масс-спектрометрический анализ.

Из методов *ядерной спектрометрии* наиболее важными являются радиоизотопные и активационные. К последним относятся методы нейтронно-активационного анализа, активации заряженными частицами и γ -активации.

В основу *химических методов анализа* положено проведение химических реакций: нейтрализации, окисления-восстановления, комплекс образования, осаждения и др. В металлургии (особенно цветной) при помощи химических методов выполняется ощутимая доля определения отдельных элементов, несмотря на относительно низкую производительность этих методов. Этому способствует их универсальность, простота техники выполнения анализов и надежность результатов.

Электрохимические методы основаны на процессах, происходящих на электродах, помещаемых в анализируемые растворы, или в межэлектродном пространстве. При этом возникает или изменяется ряд параметров системы – потенциал, электрический ток, количество электричества, полное сопротивление, электрическая проводимость, значения которых связаны с концентрациями определяемых компонентов.

Эти зависимости используют для количественного и качественного определения веществ.

Широкое распространение электрохимических методов связано с тем, что эти методы обладают значительно большей чувствительностью по сравнению с химическими методами. Достоинством этих методов является также их селективность. Эти методы позволяют одновременно количественно и качественно определять несколько компонентов, что значительно ускоряет проведение анализов. Электрохимические методы дают возможность в ряде случаев автоматизировать аналитический контроль производства.

Последние десятилетия характеризуются бурным развитием спектроскопических (спектрометрических) методов анализа. С их помощью в металлургии выполняют более 70 % всех определений, и доля их продолжает возрастать. Такое положение обусловлено высокими аналитическими параметрами этих методов – точностью, чувствительностью, экспрессностью, многоэлементностью, универсальностью, удобством автоматизации. Основными методами промышленного анализа металлургической продукции являются *атомно-эмиссионный спектральный, атомно-абсорбционный, рентгеноспектральный методы*, широко используют *спектрофотометрический метод*.

Важнейшим методом аналитического контроля в металлургическом производстве является атомно-эмиссионный метод. На долю этого метода приходится около 70 % элементоопределений на заводах качественной черной металлургии и до 90 % на заводах, выплавляющих низко- и среднелегированные стали.

В аналитической практике утвердился также атомно-абсорбционный анализ как один из наиболее эффективных современных методов аналитического контроля. Этому способствовали низкие пределы обнаружения, селективность, экономичность, экспрессность. При использовании этого метода определяют до 80 элементов.

Высокая производительность рентгеноспектрального анализа, его универсальный, широкий аналитический диапазон концентраций, простота подготовки проб к анализу и другие факторы способствовали его широкому внедрению в аналитическую практику на производстве. В металлургической промыш-

ленности рентгеноспектральный метод нашел широкое применение при анализе руд, концентратов, шлаков, легированных сталей и сплавов, а также при проведении анализов, связанных с охраной окружающей среды.

Одним из наиболее простых и распространенных спектрометрических методов является спектрофотометрия. Как правило, в этом методе используют реагенты, образующие с определяемыми элементами окрашенные соединения. Спектрофотометрический метод характеризуется низкими границами определяемых содержаний, он не требует дорогостоящей аппаратуры, селективен, поддается автоматизации.

Большое значение в исследовании примесного состава веществ имеют методы *активационного анализа*. Активационный анализ относится к наиболее чувствительным методам современного аналитического контроля. Пределы обнаружения элементов при помощи этого метода составляют 10^{-6} – $10^{-10}\%$. Для метода характерна экспрессность, селективность, возможность одновременного определения нескольких элементов. Метод имеет ряд принципиальных преимуществ перед другими методами. Прежде всего, это возможность полностью исключить влияние на результат анализа поверхностных примесей, примесей в реактивах, внешней среды и материалов аппаратуры. Достоинством активационного анализа является простота градуировки аппаратуры.

Масс-спектральный анализ позволяет приблизиться к решению задачи, заключающейся в определении всех возможных примесей в материале для установления его общей чистоты. Масс-спектрометрия основана на фундаментальном принципе материи: атомы различных элементов имеют неодинаковую массу. Этот метод анализа позволяет одновременно определить до 70 элементов-примесей в металлах, полупроводниках, диэлектриках, химических соединениях с пределом обнаружения 10^{-11} – 10^{-12} г. При использовании масс-спектрального анализа изучают состав поверхности проб, регистрируют загрязнения окружающей среды, определяют изотопный состав проб, иден-

тифицируют сложные химические соединения, определяют состав смесей органических и газообразных веществ.

Рассмотренная выше классификация методов анализа, подразделяющая их на химические, электрохимические и спектрометрические методы, как и всякая классификация, не является идеальной. Так, за рамками указанной классификации остались некоторые методы, используемые в металлургии, в том числе важнейший, связанный с определением так называемых газообразующих элементов. К газообразующим элементам принято относить кислород, азот, водород, углерод и серу.

Для определения газообразующих элементов разработаны и применяются десятки видов приборов и установок. Широкое распространение получили автоматические анализаторы. В основе работы анализаторов лежит *метод высокотемпературной экстракции*, т. е. выделение определяемого элемента в газовую фазу и анализ состава газовой смеси. Выделение газов достигается воздействием на образец высокой температуры и реагентов в условиях, когда газообразные продукты непрерывно удаляются из зоны реакции. Нижняя граница определяемых содержаний при этом составляет 10^{-4} – 10^{-5} %.

Выбор метода анализа. Наметив подходящие по чувствительности методы, следует, конечно, отдать предпочтение более простым, не требующим сложного оборудования, и при прочих равных условиях более производительным методам. С этой точки зрения особого внимания заслуживают специфические и избирательные методы. Для выполнения массовых однородных определений следует выбирать метод, допускающий автоматизацию определений. Но, если предстоит выполнять только единичные определения, нет смысла останавливаться на автоматических анализаторах. Вообще выбор нужного метода анализа нетруден, если имеется хотя бы небольшой опыт использования различных методов анализа. Физико-химические и физические методы анализа применяют для количественного определения элементов в широких пределах относительных содержаний: основных (100–1 %), неосновных (1,0–0,01 %) и следовых (< 0,01 %) компонентов.

1.2. Погрешности при измерениях и анализе

Погрешности при измерениях и анализе. Процесс измерения, как всякий физический процесс, сопряжен с погрешностями, искажающими представление измеряющего лица о действительном значении измеряемой величины. В зависимости от формы числового выражения погрешности измерительных приборов подразделяются на абсолютные, относительные и приведенные.

Абсолютная погрешность ΔX есть разность между показанием прибора X_{II} и действительным значением измеряемой величины X :

$$\Delta X = X_{II} - X. \quad (1.1)$$

Абсолютная погрешность имеет определенный знак (плюс или минус) и выражается в единицах измеряемой величины. Если $\Delta X > 0$, то говорят, что показания прибора завышены; если $\Delta X < 0$ – показания занижены. Из (1.1) следует

$$X = X_{II} - \Delta X = X_{II} + \Delta U, \quad (1.2)$$

где ΔU – поправка к показаниям прибора.

Абсолютная погрешность обычно недостаточно полно характеризует качество измерения. Лучше его характеризует относительная погрешность, которая представляет собой отношение абсолютной погрешности к действительному значению измеряемой величины, т. е.

$$\delta X = \frac{\Delta X}{X}. \quad (1.3)$$

Так как обычно X_{II} мало отличается от X , то вместо (1.3) используют другую форму записи относительной погрешности, выражая ее в процентах:

$$\delta X = \frac{\Delta X}{X_{II}} \cdot 100. \quad (1.4)$$

Относительная погрешность, удовлетворительно характеризующая качество отдельного измерения, мало пригодна для характеристики качества прибора. Для прибора более представительной характеристикой его качества является приведенная погрешность Δ , равная отношению абсолютной погрешности к конечному значению шкалы прибора

$$\Delta = \frac{\Delta X}{A_{\text{кон}}} \cdot 100. \quad (1.5)$$

Наибольшее допустимое значение основной приведенной погрешности, выраженной в процентах, называют *классом точности прибора*:

$$K = \Delta_{\text{макс}} = \frac{\Delta X_{\text{макс}}}{A_{\text{кон}}} \cdot 100. \quad (1.6)$$

При отклонении условий окружающей среды и других эксплуатационных показателей от нормальных возникает дополнительная погрешность прибора.

Основной называют погрешность, соответствующую нормальным условиям работы прибора: при температуре окружающей среды +20 °С; атмосферном давлении 101,325 кПа; относительной влажности воздуха 30–80 %; заданном напряжении источников питания; в нормальном рабочем положении прибора. Если прибор работает в условиях, отличных от нормальных, то возникает дополнительная погрешность, увеличивающая общую погрешность прибора.

Контрольные вопросы:

1. Поясните на примерах необходимость проведения физико-химических методов анализа и исследований в металлургии.
2. Задачи аналитического контроля и методов исследования, применяемых в металлургии.
3. Классификация методов анализа, исследований и контроля в зависимости от цели.
4. Классификация методов анализа, исследований и контроля в зависимости от вида определяемых компонентов.

5. Прямые и комбинированные методы аналитического контроля и их применение.
6. Классификация методов анализа в зависимости от природы анализируемого объекта и поставленными задачами.
7. Классификация методов анализа, исследований и контроля в зависимости от объекта контроля и цели анализа.
8. Классификация методов анализа по характеру аналитического контроля.
9. Спектроскопические методы анализа и их характеристика.
10. Электрохимические методы и их значимость для исследований металлургических процессов, сырья и продуктов.
11. Методы активационного анализа и их преимущества.
12. Методы анализа газообразующих элементов.
13. Критерии для оценки и выбора методов анализа.
14. Погрешности измерений.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура – физическая величина, характеризующая тепловое состояние тел и тепловое равновесие системы. Температура характеризует состояние теплового равновесия макроскопической системы: во всех частях системы, находящихся в состоянии теплового равновесия, температура имеет одно и то же значение. Температура зависит от средней кинетической энергии молекул и служит параметром теплового состояния любого вещества. При этом объект с большей температурой передает тепловую энергию объекту с меньшей температурой так, что происходит их выравнивание.

В молекулярно-кинетической теории температура определяется как величина, характеризующая приходящуюся на одну степень свободы среднюю кинетическую энергию частиц макроскопической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия.

2.1. Температура и история создания термометров

Слово *«температура»* возникло в те времена, когда люди считали, что в более нагретых телах содержится большее количество особого вещества – *«теплорода»*, чем в менее нагретых. Поэтому температура воспринималась как крепость смеси вещества тела и теплорода. Античные ученые и схоласты средневековья сопоставляли с теплом и холодом свойства притяжения и отталкивания. Такое определение ничего не могло объяснить. В нем таилось глубокое заблуждение, что тепло и холод – это разные вещи. Понять, что холод – недостаток тепла (локальный), а не другая субстанция, было не так-то легко.

В окружающем нас мире происходят различные явления, связанные с нагреванием и охлаждением тел. Степень нагретости тела, или его тепловое состояние, мы обозначаем словами *«теплый»*, *«холодный»*, *«горячий»*. Для количественной оценки этого состояния и служит температура.

Температура – один из важнейших параметров, как при проведении физико-химических исследований, так и в технологических процессах на ТЭС, металлургии, химической промышленности, машиностроении и т. д. Измеряют температуру питательной воды, продуктивных растворов и растворов реагентов, вырабатываемого пара, сжигаемого мазута, газа, нагретого воздуха, дымовых газов, температуру в топке котла, поверхностей нагрева и подшипников, температуру нагрева металла, атмосферы печей и нагревательных устройств.

Температура различных процессов изменяется в широких пределах, что обуславливает необходимость применения большого количества методов и технических средств для ее измерения. Качественно особенности температуры наглядно можно показать на примере теплообмена между телами. Если два тела с различной температурой, изолированные от других тел, находятся в тепловом контакте между собой, то более нагретое тело, отдавая тепловую энергию менее нагретому телу, охлаждается. Второе тело нагревается. Этот процесс теплообмена происходит до наступления теплового равновесия и выравнивания температуры тел. Известно, что для определения температуры среды следует поместить в эту среду термометр и подождать до тех пор, пока температура термометра не перестанет изменяться, приняв значение, равное температуре окружающей среды. Другими словами, необходимо некоторое время для установления между средой и термометром теплового равновесия.

Первым, кто начал попытки измерения температуры (степени нагрева тел), был Галилео Галилей, а первый зафиксированный шаг в развитии числовой температурной шкалы связан с термометром Галилея, который схематично показан на рис. 2.1.

Термометры, которые делал Галилей (около 1597 г.), состояли из стеклянного, наполненного воздухом, шара, от нижней части которого отходила трубка, частично заполненная водой и заканчивавшаяся в наполненном водой сосуде.

Когда шар соприкасался с теплым телом, воздух расширялся и вытеснял жидкость из трубки вниз. Когда с шаром соприкасалось холодное тело, воздух сжимался, и уровень воды в трубке повышался.

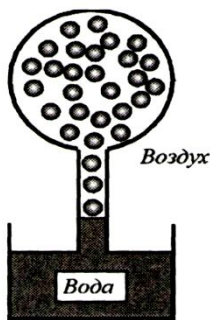


Рис. 2.1. Термометр Галилея

Изменение уровня воды в стеклянной трубке служило указанием на степень нагрева, например, руки, прикоснувшейся к шару. В термометре Галилея высота столбика зависела как от температуры, так и от атмосферного давления. Получать точные результаты с помощью такого термометра было невозможно. Только ученик Галилея Торричелли смог установить связь между высотой столбика ртути и атмосферным давлением. Следовательно, при одной и той же

температуре показания такого прибора на вершине горы отличались бы от его показаний у подножья. Изменение атмосферного давления в течение суток также вносило бы ошибки. Итак, термометр Галилея измерял довольно неопределенную величину, но все же позволял сравнивать температуру в одно и то же время и в одном и том же месте.

Термометр Галилея не имел никакой шкалы, поэтому выразить его показания числом было невозможно. Нельзя было, конечно, сравнивать и показания разных термометров или показания одного прибора в разное время. Впоследствии этот прибор назвали *термоскопом*, а не термометром.

Термометр с жидкостью внутри стеклянной трубки был изобретен в середине XVII в. во Флорентийской академии наук и долгое время назывался *флорентийским термометром*.

Первые термометры были несколько больше современных и состояли из стеклянного шарика, наполненного жидкостью (обычно спиртом). Шарик присоединялся к стеклянной трубке, имеющей один и тот же внутренний диаметр по всей длине и размеченной через равные интервалы. Первоначально предполагалось, что объем трубки между двумя метками должен быть равен $1/1000$ объема шарика. Вскоре шкалу стали наносить после сборки и заполнения термометра. Одна метка наносилась в том месте, где находился уровень жидкости при одной фиксированной, или реперной, температуре шарика, другая – при другой фиксированной температуре. Расстояние между двумя метками

затем делилось дополнительными метками на равные интервалы – «градусы».

Первый шаг на пути к построению температурной шкалы сделал бургомистр Магдебурга Отто фон Герике (Германия). Термометр Герике состоял из латунного шара, заполненного воздухом, и изогнутой U-образной трубки со спиртом. В термометре Герике температуру указывал деревянный человечек, который с помощью шнура и блока был связан с латунным поплавком, плавающим в открытом конце термометра. Герике нужно было знать температуру воздуха в каких-то абсолютных единицах для того, чтобы можно было сравнить температуру воздуха в разных местах. Для этого на термометре Герике в середине шкалы стояла точка, около которой указатель останавливался при первых заморозках, – эту точку и выбрал Герике за начало шкалы (единственная реперная точка). Такой выбор реперной точки был наивен, ибо он зависел от знания выбирающего (что такое первые заморозки, одинаковы ли они). Но первый шаг был сделан. Для построения температурной шкалы осознавалась необходимость выбора точек отсчета (реперных точек).

Еще в 1655 г. Гюйгенс указывал на то, что в качестве опорных (реперных) точек термометра можно выбрать две точки – точку кипения воды и точку таяния льда. Он предложил обозначить эти точки 100 градусов (100°C) и нуль градусов (0°C). Однако эти точки тогда остались незамеченными.

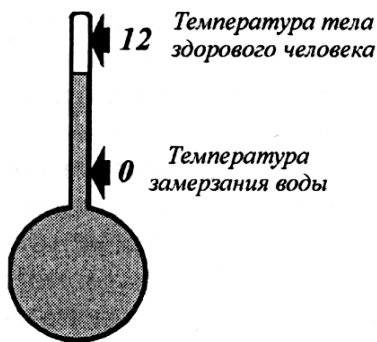


Рис. 2.2. Термометр И. Ньютона

Выбор реперных температур имеет интересную историю. В 1701 г. И. Ньютон в работе «О шкале степеней тепла и холода» предложил в качестве нижней фиксированной точки отсчета взять точку замерзания воды и придать ей нулевое значение, а в качестве верхней такой точки – температуру «здорового мужчины», придав ей значение 12 (рис. 2.2).

Прошло немного времени и мысль о постоянных точках для построения шкалы температур, стала общепринятой. В 1703 г. Гийом Амонтон описал новый термометр. В этом термометре измерялось не увеличение объема воздуха при нагревании, а изменение его давления, для чего воздух запирался столбиком ртути. В термометре Амонтон ввел постоянные точки отсчета – точку кипения воды (он не знал еще, что эта температура зависит от давления) и, как ни удивительно, выбрал в качестве нуля *«ту значительную степень холода»*, при которой воздух теряет свою упругость. Свой *«абсолютный ноль»* он выбрал со значительной ошибкой, поместив его по современной шкале примерно на 240° ниже нуля (но все же это было немалое достижение). К концу своей научной деятельности Амонтон построил и полностью запаянный термометр, сделав его, наконец, совсем не зависящим от давления атмосферы.

Современник Ньютона – Гук усовершенствовал флорентийский термометр с градуированной шкалой, а затем и учредил первый эталон термометра, с которым сравнивались рабочие приборы.

Первый современный термометр был предложен Даниэлем Фаренгейтом, инструментальным мастером из Голландии. Его термометры согласовывались между собой, так как при нанесении шкалы им использовались несколько *«опорных»* постоянных точек.

В 1709 г. Фаренгейт построил спиртовой термометр, где точка ноль отмечала самую низкую температуру зимы этого года. Эту температуру он получал, смешивая поваренную соль и нашатырь. В 1714 г. Фаренгейт заменил спирт ртутью, которая расширяется и сжимается больше, чем спирт. Кроме *«зимней»* точки, Фаренгейт выбрал вторую *«опорную»* точку, погружая прибор в смесь таящего льда, поваренной соли и нашатыря. Расстояние между этими точками Фаренгейт разделил на 32 части. Свою шкалу он проверял, измеряя температуру человеческого тела. Новая температура тела попадала на 96° . Позднее появилась еще и четвертая *«опорная»* точка – точка кипения воды. Она лежала на уровне 212° . Фаренгейт считал нормальной для человека температуру 96° , в то время как мы считаем $36,6^{\circ}$ по Цельсию ($36,6^{\circ}\text{C}$), т. е. 98° по Фаренгейту (98°F).

Шкала Фаренгейта до сих пор является самой употребительной температурной шкалой в англоязычных странах.

Во Франции в употребление вошла шкала Р.А.Ф. де Реомюра (около 1740 г.), построенная на точках замерзания воды (0°C) и ее кипения (80°C). Реомюр, исходя из своих измерений, вывел, что вода расширяется между этими двумя точками на 80/1000 часть своего объема (правильнее на 84/1000 часть).

Несколько странным образом в 1742 г. была введена современная шкала Цельсия. Шведскому ботанику Андерсу Цельсию не понравились отрицательные температуры, и он поместил 0° в точку кипения воды (первая реперная точка), а 100° – в точку ее замерзания (вторая реперная точка). Не завоевав популярности, она очень скоро была перевернута в правильное положение, в котором 0° был помещен в точку замерзания воды, а 100° – в точку кипения воды. С 1954 г. эта шкала называется *шкалой Цельсия*. Символ $^{\circ}\text{C}$ теперь означает «градусы Цельсия».

В жидкостных термометрах используется линейная зависимость объема жидкости от температуры и, как следствие этого, – линейная зависимость от температуры высоты столбика жидкости в канале термометрической трубки.

Термометрическим веществом может служить и газ. Ясно, что использовать его точно таким же способом, как жидкость, невозможно. Газ целиком заполняет весь содержащий его сосуд. Он не образует свободной поверхности или поверхности раздела. Его объем равен объему сосуда, в котором он находится.

Однако известно, что давление газов при постоянном объеме прямо пропорционально абсолютной температуре, то есть $p \sim T$. Сейчас мы просто констатируем, что при постоянном объеме давление газа увеличивается с увеличением его температуры. Именно это положение позволяет в качестве термометрического вещества в термометрах использовать газ. Такой термометр называют *стандартным газовым термометром постоянного объема*. На рис. 2.3 приведена упрощенная схема такого газового термометра.

В действительности газовый термометр устроен значительно сложнее, чем приведенный на рис. 2.3 и в его показания приходится вводить множество поправок. На стеклянной трубке выгравирована линия, являющаяся опорной меткой (на рис. 2.3

указана стрелкой). Колба заполнена разреженным газом. Опорная метка определяет объем газа, давление которого меняется с изменением температуры окружающей среды. Наблюдаемой термометрической величиной является давление, соответствующее данному объему при различных температурах, т. е. давление, которое требуется для поддержания мениска (границы раздела газ – ртуть) на выгравированной отметке.

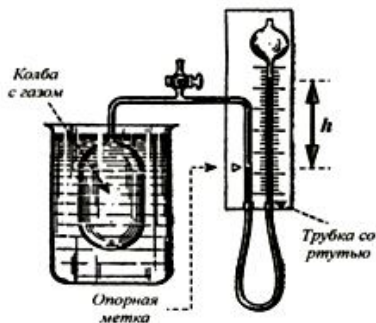


Рис. 2.3. Устройство газового термометра

Давление измеряется весом столба жидкости в манометре, представляющем собой U-образную трубку, наполненную ртутью. Поднимая или опуская трубку манометра, расположенную справа, можно поддерживать постоянным объем газа таким образом, чтобы ртуть в трубке слева совпадала с опорной меткой. Это условие должно выполняться при измерениях температуры. Давление газа в колбе всегда будет уравниваться высотой столба ртути h . Несмотря на практические сложности, принцип измерения остается простым. Ясно, что давление, показываемое манометром, будет выше (h будет больше) при помещении колбы в кипящую воду, чем при помещении ее в смесь воды со льдом. Газовый термометр постоянного объема дает одинаковые показания независимо от используемого газа. Именно поэтому он был выбран для точного определения шкалы температур. При калибровке этого термометра получается термометр со *стандартной шкалой температур*.

Очевидно, что газовый термометр – не очень удобный прибор: громоздок, сложно устроен. Чтобы произвести одно надеж-

ное измерение температуры с помощью газового термометра, может потребоваться несколько месяцев. Поэтому такие измерения проводятся только в нескольких лабораториях мира.

2.2. Температурные шкалы

Построение температурной шкалы. Если тело находится в тепловом равновесии одновременно с двумя другими телами, то последние также находятся в тепловом равновесии. На этой закономерности основана принципиальная возможность измерения температуры различных объектов в единой системе каким-либо прибором. Для измерения температуры необходимо установить температурную шкалу, на основе которой можно приписывать каждой температуре определенное численное значение. Измерение температуры можно провести лишь определяя какую-либо другую физическую величину, являющуюся функцией температуры. Для того чтобы физическую величину можно было использовать для измерения температуры, она должна быть независимой от влияния других факторов и строго воспроизводимой, быть непрерывной и монотонной функцией температуры. Для обеспечения необходимой точности измерения температуры ее температурный коэффициент должен быть по возможности большим, измерение этой величины должно быть простым.

Величину, при помощи которой определяют температуру, называют *термометрическим параметром*. Наиболее часто для измерения температуры используют объем жидкости или газа, давление газа, сопротивление проводников первого рода, ТЭДС и интенсивность излучения.

Температурная шкала может быть построена следующим образом. Выберем в последовательном ряду температур какие-либо две постоянные температуры θ_1 и θ_2 . Примем температуры θ_1 и θ_2 за основные при построении шкалы и припишем им определенные произвольно выбранные числовые значения. Интервал между первой и второй основными температурами $\theta_2 - \theta_1$ назовем *основным температурным интервалом*. Градус температуры является, следовательно, определенной долей основного интервала температур. Однако построение температурной шкалы невозможно без термометра. Для построения

температурной шкалы необходимо знать функциональную зависимость температуры θ от термометрического параметра y :

$$\theta = f(y). \quad (2.1)$$

Измерение температуры каким-либо прибором возможно лишь в том случае, если вид функции (2.1) известен. Для определения вида функции (2.1) необходимо измерять температуру, поэтому вид этой функции может быть выбран произвольно. Примем, что температура является линейной функцией термометрического параметра

$$\theta = \kappa y + \alpha, \quad (2.2)$$

где k, α – постоянные величины.

Постоянную k можно определить, зная основные температуры θ и $\theta_2 \div \theta_1 = \kappa y_1 + \alpha$, откуда

$$k = \frac{\theta_2 - \theta_1}{Y_2 - Y_1}. \quad (2.3)$$

Для определения постоянной α необходимо знать начало отсчета по температурной шкале $\theta_0 = \kappa y_0 + \alpha$:

$$\alpha = \theta_0 - \frac{\theta_2 - \theta_1}{y_2 - y_1} \cdot y_0. \quad (2.4)$$

Из уравнений (2.2) и (2.3) получаем для температуры θ :

$$\theta = \theta_0 + \frac{y - y_0}{y_2 - y_1} \cdot (\theta_2 - \theta_1). \quad (2.5)$$

Соотношение (2.5) называют *уравнением температурной шкалы*.

Однако шкалы, построенные при произвольном допущении линейной зависимости между термометрическим параметром и температурой, не позволяют достичь однозначного определения температуры. Результаты измерений по таким шкалам зависят от выбора вещества, используемого в термометре и термомет-

рического параметра. Эти шкалы называют *условными шкалами*, а определяемые температуры – *условными температурами*.

Термодинамическая температурная шкала. Температурную шкалу желательно построить таким образом, чтобы она не зависела от выбора термометрического вещества. Это можно сделать, используя второй закон термодинамики. В качестве термометрического параметра выберем к.п.д. (η) тепловой машины, работающей по обратному циклу Карно, поскольку к.п.д. не зависит от природы рабочего тела, а является функцией только температур нагревателя и холодильника. Тогда термодинамическая шкала имеет вид

$$\theta = \theta_0 + \frac{Q - Q_0}{Q_2 - Q_1} \cdot (\theta_2 - \theta_1). \quad (2.6)$$

Эта шкала в настоящее время является основной температурной шкалой, на которой основаны все измерения температуры. Температура холодильника, при которой $\eta = 1$, а $Q_2 = 0$ является самой низкой из всех возможных температур. Эта самая низкая температура принята за абсолютный нуль и от нее ведут отсчет температуры. Температуру, которую отсчитывают от абсолютного нуля, называют *абсолютной температурой* (T , К).

Более удобной при измерениях является международная практическая температурная шкала (МПТШ), основанная на ряде воспроизводимых температур фазового равновесия веществ (основные реперные точки). Температуры в интервалах между основными реперными точками определяются по интерполяционным формулам, устанавливающим связь между показаниями эталонных приборов и значениями международной практической температурной шкалы. Эта практическая шкала, с тех пор несколько раз пересмотренная, основана на нескольких реперных точках, которые тщательно измерены в лабораториях, специализирующихся на газовой термометрии. Последний вариант международной практической температурной шкалы был согласован Международным комитетом по мерам и весам в октябре 1968 году. Эта шкала сокращенно обозначается МПТШ–68 (ITS–68). Реперные точки этой шкалы приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Реперные точки Международной практической
температурной шкалы 1968 г.

Равновесное состояние	Температура	
	T^{68}, K	$t^{68}, ^\circ C$
Тройная точка равновесного водорода	13,81	-259,34
Точка кипения водорода при давлении 33330,6 Па (25/76 нормальной атмосферы)	17,042	-256,108
Точка кипения равновесного водорода при 1 атм	20,28	-252,87
Точка кипения неона при 1 атм	27,402	-246,048
Тройная точка кислорода	54,361	-218,789
Точка кипения кислорода при 1 атм	90,138	-182,962
Тройная точка воды	273,16	0,01
Точка кипения воды при 1 атм	373,15	100,0
Точка затвердевания цинка	692,73	419,58
Точка затвердевания серебра	1235,08	961,93
Точка затвердевания золота	1337,58	1064,43

В МПТШ интервал температур от минус 259,34 до 630,74 °С воспроизводится по эталонному платиновому термометру сопротивления, а интервал от 630,74 до 1064,43 °С по эталонной платинородиевой-платиновой термопаре.

Температура свыше 1064,43 °С в МПТШ определяется по закону излучения Планка. Температура по МПТШ обозначается через t , а числовые значения ее сопровождаются знаком °С. Между абсолютной термодинамической температурой T и температурой по международной практической шкале t существует соотношение $T = t + 273,15 K$.

С 1990 г. введена новая Международная температурная шкала (МТШ-90), в которую внесены некоторые незначительные изменения. Кроме приведенных в табл. 2.1 реперных точек, международная шкала определяет процедуру интерполяции для получения промежуточных температур. Для определения промежуточных температур используются платиновые термометры сопротивления и платинородиевые термопары. То есть международная шкала определяет ряд вторичных реперных точек, основанных на температурах плавления и кипения различных веществ. Используя определение первичных и вторичных реперных температур вместе с описанием способов получения про-

межуточных температур, любая лаборатория может сравнительно легко откалибровать свои термометры и измерять температуры по международной шкале с пренебрежимо малыми ошибками.

После нескольких лет дискуссии Генеральная конференция по мерам и весам в 1954 г. окончательно приняла предложение, выдвинутое еще Джеймсом Джоулем и Вильямом Томсоном (Кельвином) 100 лет назад. Предложение состояло в том, чтобы для полного определения газовой термометрической шкалы использовать единственную реперную точку, в качестве которой в результате была выбрана тройная точка воды. Это температура, при которой лед, водяной пар и вода существуют в отсутствии воздуха и любых других веществ, способных заметно растворяться в воде. Численное значение температуры тройной точки воды T_{tp} равно 273,160 градуса. Температура тройной точки воды легко воспроизводится с точностью $\pm 0,00008$ °C и обеспечивает очень удобный абсолютный эталон. Таким образом, газовая шкала температур теперь определяется следующими соотношениями:

$$\frac{T}{T_{tp}} = \lim_{p_{tp} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tp}}, \quad (2.7)$$

где $T_{tp} = 273,160$ – температура тройной точки воды.

Газовая термометрическая шкала полностью совпадает с так называемой абсолютной термодинамической шкалой (шкалой Кельвина), которая вообще не зависит от какого-либо термометрического вещества. Эта абсолютная шкала была названа шкалой Кельвина в честь великого шотландца Вильяма Томсона (впоследствии ставшего лордом Кельвином), впервые обосновавшего такую термометрическую шкалу на основе цикла Карно. Эквивалентная абсолютная шкала Фаренгейта называется шкалой Рэнкина в честь шотландского инженера Вильяма Джона Мак-Кворна Рэнкина, современника Кельвина и одного из основоположников современной термодинамики. Все шкалы равноправны, однако в современной термодинамике предпочтительной является абсолютная температурная шкала Кельвина.

В связи с этим температура в каждой из этих шкал имеет специальное обозначение:

- К – градусы по шкале Кельвина;
- °С – градусы по шкале Цельсия;
- °R – градусы по шкале Рэнкина;
- °F – градусы по шкале Фаренгейта.

Между шкалами Цельсия, Фаренгейта и Рэнкина существуют следующие соотношения:

$$^{\circ}\text{C} = 5/9(^{\circ}\text{F} - 32); \quad (2.8)$$

$$^{\circ}\text{C} = 5/9^{\circ}\text{R} - 273,15; \quad (2.9)$$

$$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15; \quad (2.10)$$

$$\text{K} = 5/9^{\circ}\text{F} + 255,38; \quad (2.11)$$

$$^{\circ}\text{F} = 9/5^{\circ}\text{C} + 32; \quad (2.12)$$

$$^{\circ}\text{F} = 9/5\text{K} - 459,67; \quad (2.13)$$

$$^{\circ}\text{R} = 9/5^{\circ}\text{C} + 491,67; \quad (2.14)$$

$$^{\circ}\text{R} = 9/5\text{K}. \quad (2.15)$$

2.3. Классификация методов и средств измерения температуры

В настоящее время в промышленности применяют десятки различных способов измерения температуры. Средство измерения температуры, предназначенное для выработки сигнала в форме, удобной для восприятия наблюдателем, автоматической обработки, передачи и использования в автоматических системах управления, называется *термометром* или, по-другому: термометром называют устройство (прибор) для измерения температуры путем преобразования ее в сигнал, являющийся известной функцией температуры.

Существуют *контактные* и *бесконтактные* методы измерения температур. В первом случае должен быть обеспечен надежный тепловой контакт чувствительного элемента прибора с объектом измерения: здесь верхний предел измерения температуры ограничен жаропрочностью и химической стойкостью применяемых чувствительных элементов. Когда трудно осуществить надежный тепловой контакт чувствительного элемента

прибора с объектом измерения, применяют бесконтактные методы измерения.

К *контактным приборам* для измерения температуры относят:

- *термометры расширения*: принцип действия основан на изменении объема жидкости (жидкостные) или линейных размеров твердых тел (биметаллические и дилатометрические) в зависимости от температуры. Предел измерения такими термометрами составляет от минус 190 до +600 °С;

- *манометрические термометры*: в зависимости от температуры изменяется давление жидкости, парожидкостной смеси или газа, находящихся в замкнутом объеме. Они используются при измерении температур в пределах от минус 50 до +630 °С;

- *термометры электрического сопротивления*: основаны на изменении электрического сопротивления различных материалов при изменении температуры. Пределы измерения температуры в этом случае составляют от минус 200 до +650 °С для металлических и от минус 90 до +180 °С для полупроводниковых термометров сопротивления (термисторов);

- *термоэлектрические термометры (термопары)*: принцип действия основан на возникновении электродвижущей силы при изменении температуры одного из спаев замкнутой цепи, состоящей из разнородных термоэлектродов-проводников или полупроводников. Они используются для измерения температуры от минус 50 до +2500 °С.

Бесконтактными приборами для измерения температуры служат *пирометры излучения*, к которым относятся:

- *пирометры частичного излучения* (яркостные, оптические), основанные на изменении интенсивности монохроматического излучения тел в зависимости от температуры. Пределы измерения от 800 до 6 000 °С;

- *цветовые пирометры*, у которых измерение температуры в пределах от 200 до 3800 °С происходит за счет измерения отношения интенсивностей излучения на двух длинах волн;

- *радиационные пирометры*, основанные на измерении полной мощности излучения нагретых тел. Пределы измерения от 20 до 2000 °С.

По принципу действия термометры могут быть классифицированы на следующие группы:

- 1) дилатометрические, принцип действия которых основан на изменении объема рабочего тела (преимущественно жидкости) с изменением температуры;
- 2) манометрические, принцип действия которых основан на измерении давления, меняющегося с изменением температуры, в замкнутом пространстве, причем рабочим телом в них могут быть газы, пары или жидкости;
- 3) электрические, подразделяющиеся на:
 - а) термометры сопротивления (болотметры);
 - б) термоэлектрические пирометры (термопары);
 - в) термисторы (полупроводники);
- 4) оптические, подразделяющиеся на:
 - а) радиационные пирометры;
 - б) оптические пирометры;
- 5) термохимические (термохимическим путем температуру измеряют обычно при помощи веществ, изменяющих окраску с изменением температуры).

2.4. Термометры сопротивления

Термометр сопротивления (ТС) – это термометр, как правило, в металлическом или керамическом корпусе, чувствительный элемент которого представляет собой резистор, выполненный из металлической проволоки или пленки и имеющий известную зависимость электрического сопротивления от температуры. Самый популярный тип термометра – платиновый термометр сопротивления, что объясняется высоким температурным коэффициентом платины, ее устойчивостью к окислению и хорошей технологичностью. В качестве рабочих средств измерений применяются также медные и никелевые термометры.

Главное преимущество термометров сопротивления – широкий диапазон температур, высокая стабильность, близость характеристики к линейной зависимости, высокая взаимозаменяемость. Пленочные платиновые термометры сопротивления отличаются повышенной вибропрочностью, но меньшим диапазоном температур. Изготавливаются также герметичные чувствительные элементы термометров сопротивления различных

размеров, что позволяет их использовать в местах, где важно устанавливать миниатюрный датчик температуры.

Недостаток термометров и чувствительных элементов сопротивления – необходимость использования для точных измерений трех- или четырехпроводной схемы включения, так как при подключении датчика с помощью двух проводов, их сопротивление включается в измеренное сопротивление термометра. Важнейшей технологической проблемой для ТС проволоочного типа является герметизация корпуса чувствительного элемента специальной глазурью. Состав глазури должен быть подобран так, чтобы при колебаниях температуры в пределах рабочего диапазона не происходило разрушение герметизирующего слоя.

Промышленные платиновые термометры сопротивления в большинстве случаев используются со стандартной зависимостью сопротивление-температура (НСХ), что обуславливает допуск не лучше $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (класс АА при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Однако высокая стабильность некоторых термометров позволяет делать их индивидуальную градуировку и определять характерную именно для них зависимость сопротивление-температура.

Эталонные платиновые термометры (ПТС, ТСПН) первого разряда и термометры-рабочие эталоны по точности превосходят промышленные термометры сопротивления (расширенная неопределенность ПТС 1 разряда при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ равна $0,002\text{ }^{\circ}\text{C}$), но они требуют очень осторожного обращения, не выносят тряски и резких тепловых напряжений. Кроме того, их стоимость в десятки раз выше стоимости рабочих термометров сопротивления.

Для точного изменения криогенных температур с успехом применяются железо-родиевые термометры сопротивления. Их действие основано, на эффекте аномальной температурной зависимости сплава 0,5 ат. % железа к родию при низких температурах с положительным коэффициентом сопротивления. Опыт работы с термометрами показал, что их стабильность может достигать $0,15\text{ мК/год}$ при 20 К .

Температурный интервал измерения в зависимости от типа чувствительного элемента находится в пределах от минус 196 до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Существуют четыре основных конструкции чувствительных элементов:

- «свободная от напряжения спираль» (Strain-free);
- полая конструкция (hollowannulus);

- пленочный чувствительный элемент (“thin-film”);
- платиновая спираль в стеклянной изоляции.

Самая распространенная конструкция – так называемая «свободная от напряжения спираль» (Strain-free) (рис. 2.4).

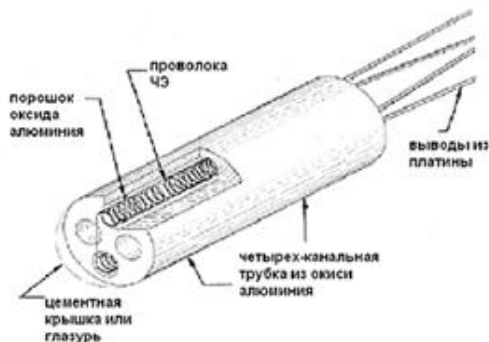


Рис. 2.4. Примерная схема чувствительного элемента конструкции «Strain-free» термометра сопротивления

Эта конструкция считается самой надежной. Вариации основного дизайна заключаются в размерах деталей и материалах, используемых для герметизации корпуса чувствительного элемента (ЧЭ). Для различных диапазонов температур используются разные виды глазури.

ЧЭ представляет собой платиновую спираль, четыре отрезка которой укладываются в каналы трубки из оксида алюминия и засыпаются мелкодисперсным порошком из оксида алюминия высокой чистоты. Таким образом, обеспечивается изоляция витков спирали друг от друга, амортизация спирали при термическом расширении и вибропрочность. Герметизация концов ЧЭ проводится с помощью цемента, приготовленного на основе оксида алюминия, или специальной глазури.

Вторая конструкция – это новая разработка, которая используется в ЧЭ значительно реже из-за высокой стоимости. Так называемая полая конструкция «*hollowannulus*» (рис. 2.5, а). Эта конструкция применяется на особо важных объектах, в атомной промышленности, так как обладает повышенной надежностью и стабильностью метрологических параметров.



Рис. 2.5. Примерные схемы чувствительных элементов конструкций «hollowannulus» (а) и «thin-film» (б) термометра сопротивления

Чувствительный элемент наматывается на поверхность полого металлического цилиндра, изолированную слоем оксида алюминия, образованным способом горячего распыления. Для изготовления цилиндра используется специальный металл, температурный коэффициент расширения которого очень близок к температурному коэффициенту платины. После специальных процедур отжига и обработки поверхности платины изолирующим слоем оксида алюминия ЧЭ вставляется в тонкую металлическую трубку, которая герметизируется с обоих концов. Коэффициент тепловой инерции такого элемента составляет около 350 мс, для погружаемого ЧЭ, до 11 с для ЧЭ, монтированного в корпус термометра.

Недостатком данной конструкции, препятствующим ее широкому распространению в промышленности, является высокая стоимость ЧЭ.

Третья конструкция – пленочные чувствительные элементы типа «thin-film» (рис. 2.5, б), которые изготавливаются нанесением тонкого слоя платины на керамическую подложку и являются самыми дешевыми сенсорами. Обычно слой имеет толщину порядка 10–8 см. Слой платины сверху покрывается эпоксидным или стеклянным изоляционным слоем.

Большим преимуществом является малый размер и масса ЧЭ, это позволяет устанавливать такие ЧЭ в миниатюрные кор-

пуса и получать быструю скорость реагирования на изменение температуры объекта. Благодаря малым размерам, пленочные ЧЭ могут изготавливаться с повышенным номинальным сопротивлением. Уже разработаны и производятся чувствительные элементы с сопротивлением 1000 Ом. Это позволяет значительно снизить влияние сопротивления выводов при подключении по 2-проводной схеме. По стабильности пленочные ЧЭ все еще уступают проволочным, но их технология постоянно совершенствуется, и в последнее время отчетливо наблюдается прогресс в повышении стабильности сопротивления ЧЭ и расширении температурного диапазона.

Четвертая конструкция ЧЭ платиновая спираль в стеклянной изоляции – это обычно довольно дорогие термометры сопротивления. Преимуществом является полная герметизация чувствительного элемента, стойкость к условиям повышенной влажности, недостатком – ограниченный диапазон рабочих температур.

Необходимо всегда учитывать, что термометр фактически регистрирует температуру его собственного чувствительного элемента, а не температуру среды или объекта в которую он погружен. То, насколько температура ЧЭ близка к измеряемой температуре объекта, зависит от суммарного теплового сопротивления между ЧЭ и объектом. Монтаж термометра в измерительный канал осуществляется, как правило, с помощью прижимающей пружины, канал иногда заполняется теплопроводящим материалом.

Предпочтительный способ для соединения выводов ЧЭ и внутренних проводов термометра – сварка. Это предотвращает загрязнение выводных проводников другими металлами, возникающее при пайке, что может привести к возникновению паразитной ТЭДС. Внутренние выводы изготавливают обычно из меди, никеля, константана, меди с никелевым покрытием, меди со стальным покрытием и других металлов и сплавов. Выводы изолируют трубками из оксида алюминия, стекловолоконными трубками или пластиковыми трубками, если позволяет рабочая температура ТС. Примерная схема сборки ЧЭ, приведена на рис. 2.6.



Рис. 2.6. Примерная схема сборки чувствительного элемента термометра сопротивления

В данной конструкции материалом для внутренних выводов служит медь покрытая никелем (27 %), путем холодного прессования (так называемый материал Kulgrid) или коррозионностойкий высокотемпературный сплав (Oxalloy). Для внешних выводов используется изолированная тефлоном многожильная медь с никелевым покрытием. Сборка ЧЭ с внутренними выводами помещается в цилиндрическую металлическую трубку-корпус термометра и засыпается мелкодисперсным гигроскопическим порошком из оксида алюминия или магния. Конец трубки в месте выхода проводников герметизируется. Для надежной герметизации при высоких температурах используется специальная «крышка» с встроенным переходом металл – стекло или керамика-стекло. Выводы, предварительно вваренные в крышку, свариваются с выводами термометра, крышка сваривается с корпусом. Такой способ обеспечивает полную герметизацию термометра и значительно повышает его долговечность и надежность.

Материалом корпуса термометра сопротивления служит латунь (для низких и комнатных температур), сталь 314, сталь 316, инконель 600. Наилучшую коррозионную стойкость обеспечивает инконель 600.

Длина термометра сопротивления должна выбираться исходя из необходимой глубины погружения термометра. Глубина

погружения термометра в объект измерения является важным фактором, влияющим на погрешность измерения температуры объекта, возникающую из-за тепловых потерь от ЧЭ в окружающую среду. Минимальная глубина погружения в высокой степени зависит от условий теплообмена, состава среды (жидкость, газ), скорости потока.

2.5. Термоэлектрические термометры

Термоэлектрическим термометром называется термопара, снабженная защитной арматурой. Замкнутая электрическая цепь (рис. 2.7), состоящая из двух разнородных термоэлектродов X и Y, образует термопару, у которой спай с температурой t называют горячим, или рабочим, а спай с температурой t_0 холодным, или свободным.

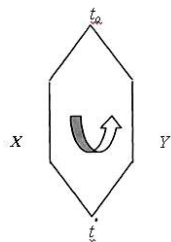


Рис. 2.7. Обычная термоэлектрическая цепь термопары из двух термоэлектродов

Принцип действия термопары основан на эффектах Томсона и Зеебека. Эффект Томсона заключается в том, что если проводник, обладающий электронной проводимостью, нагрет по своей длине неравномерно, на его нагретом конце повышается концентрация свободных электронов, которые диффундируют к холодному концу. При этом горячий конец заряжается положительно, а холодный —

отрицательно. Если замкнутая цепь состоит из двух различных проводников X и Y, то термоэлектродвижущая сила Томсона в такой цепи равна разности термоэлектродвижущих сил, возникающих в каждом проводнике, и зависит от температуры спаев t_0 и t . Эффект Зеебека состоит в том, что в спаях различных проводников X и Y возникают контактные разности потенциалов, вызванные диффузией свободных электронов из проводника, где их концентрация больше. В настоящее время термоэлектрические термометры широко применяют для измерения температур в технике и научных исследованиях. Термоэлектрические

термометры позволяют простым и надежным способом измерять температуры в интервале от минус 270 до 2500 °С. Наиболее часто их используют для измерений в температурном интервале от 700 до 1800 °С.

Термоэлектрический метод измерения температур основан на зависимости термоэлектродвижущей силы (ТЭДС) термоэлектрического термометра от температуры. Преимущество термоэлектрических термометров состоит в достаточно высокой точности измерений, возможности централизации контроля температуры путем присоединения нескольких термоэлектрических термометров к одному измерительному прибору, возможности автоматизации измерений, а также непосредственного измерения разности температур при соединении термоэлектрических термометров по дифференциальной схеме. К недостаткам термоэлектрических термометров, как и всех приборов для контактных измерений, следует отнести необходимость защиты термоэлектродов от воздействия окружающей среды и их инерционность.

Широкое распространение для измерений температуры получили термоэлектрические термометры из благородных металлов. Среди них особое место занимает платинородий-платиновый термоэлектрический термометр (ТПП). Это объясняется возможностью получения термоэлектродов требуемой чистоты и воспроизводимостью показаний в большом температурном интервале.

При работе в окислительной или нейтральной атмосфере возможно длительное применение термоэлектрических термометров ТПП до 1300 °С и кратковременно до 1600 °С. В восстановительной атмосфере они быстро разрушаются, для них опасно присутствие паров металлов и углерода.

Термометры ТПП содержат 10 % Rh в платинородиевом термоэлектроде. Положительным термоэлектродом здесь является платинородиевый, отрицательным – платиновый.

Используют также термоэлектрические термометры на основе сплавов с рением, например, термоэлектрический термометр родий-платинорений (8 % Re) можно применять до 1800 °С, а термоэлектрический термометр родий-родий-рений (8 % Re) – до 1900 °С.

Наиболее надежными и стабильными при измерении высоких температур являются термоэлектрические термометры на основе иридия и его сплавов. Иридий-родий-иридиевый (40 % Ir) термоэлектрический термометр один из наиболее надежных при работе до 2100 °С. При 2100 °С в течение 10 ч непрерывной работы погрешность измерения этим термоэлектрическим термометром не превышала ± 10 °С, его ТЭДС прямо пропорциональна температуре. Как правило, этот термоэлектрический термометр используют в инертной среде, кратковременно может работать в окислительной среде. Термоэлектрические термометры Ir-Ir+10 % Ru и Ir + 10 % Rh-Ir+10%Ru можно применять до 2300 °С.

В настоящее время для измерений все шире применяют термоэлектрические термометры из тугоплавких металлов и сплавов. Наиболее распространенным термоэлектрическим термометром для измерения температур до 1200 °С является термоэлектрический термометр хромель-алюмель (ХА). Хромель – это сплав Ni + (9–10) % Cr + (0,6–1,2) % Co; алюмель – Ni+1 % Si + 2 % Al + (1–2,5) % Mn. Термоэлектрический термометр имеет высокую ТЭДС, прямо пропорциональную температуре. Термоэлектрический термометр ХА можно применять как в восстановительной, так и в инертной средах. В окислительной среде при высоких температурах на поверхности хромеля имеет место постепенное окисление хрома и снижение вследствие этого ТЭДС. Это особенно сильно проявляется у термоэлектродов малого диаметра.

В углеродсодержащей среде на термоэлектродах образуются карбиды хрома, что приводит к изменению градуировки.

Вольфрам-иридиевый термоэлектрический термометр, обладающий очень высокой ТЭДС, может быть использован для измерения температур до 2100 °С, точностью до ± 6 °С. Этот термоэлектрический термометр может быть использован только в инертной среде, его недостатком является хрупкость термоэлектродов. Вольфрам-рений-вольфрам-рениевый термоэлектрический термометр ВР 5/20 в настоящее время имеет очень широкое применение. Этот термоэлектрический термометр можно применять для длительного измерения температур до 2300 °С в инертной атмосфере и кратковременно в окисли-

тельной. Его термоэлектроды не теряют пластических свойств под действием высоких температур.

Металлические термоэлектрические термометры для измерения высоких температур должны быть надежно защищены от воздействия окружающей среды. Защитные наконечники могут быть изготовлены из высокоогнеупорных оксидов. Но они имеют низкую термостойкость. Высокой термостойкостью обладают наконечники, изготовленные из тугоплавких бескислородных соединений, например, нитридов бора, алюминия и кремния. Хорошей стойкостью до 1700 °С обладают наконечники из силицидов молибдена, вольфрама и ванадия, а также карбида кремния. Наиболее часто применяют кварцевые наконечники, наконечники из оксида алюминия с добавкой оксида титана, наконечники из оксидов магния, бериллия, циркония, силицированного графита, самосвязанного карбида кремния, дисилицида молибдена, тугоплавких нитридов, диборида циркония, тугоплавких керметов.

2.6. Оптические методы и средства измерения температур

Оптические методы измерения температур или *методы оптической пирометрии* излучения имеют целый ряд достоинств по сравнению с другими способами температурных измерений. Оптические методы являются бесконтактными, в связи с чем не возникает необходимости защиты термоприемника при измерениях в области высоких температур. Замена глаза наблюдателя в некоторых оптических приборах фотоэлементом позволяет создать практически безынерционные приемники излучения, легко вписываемые в различные схемы автоматического регулирования и управления. Применение оптических приборов позволяет проводить измерения очень высоких температур. При температурах выше 2500 °С практически единственными методами измерения температуры являются методы пирометрии излучения.

Методы оптической пирометрии основаны на использовании *законов излучения нагретых тел*. Законы излучения установлены для абстрактного тела, поглощающего все падающие

на него лучи, т.е. монохроматический коэффициент поглощения такого тела равен 1 ($\alpha_a = 1$). Такое тело называют *абсолютно черным*. Фундаментальным законом излучения абсолютно черного тела является закон Планка

$$\mathcal{J}_{\lambda.T} = c_1 \lambda^{-5} (\exp(c_2/\lambda T) - 1)^{-1} \Delta\lambda, \quad (2.16)$$

где $\mathcal{J}_{\lambda.T}$ – спектральная или монохроматическая интенсивность излучения абсолютно черного тела при длине волны λ , и температуре T ; c_1 и c_2 – постоянные излучения, равные $c_1 = 2\pi h c^2$; $c_2 = hc/k$; c – скорость света; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана.

Закон Планка определяет количество энергии, излучаемой в полусферу единицей поверхности тела с температурой T внутри спектрального интервала $\Delta\lambda$, середина которого соответствует длине волны λ . На основании общего вида кривых распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела и исследования формулы Планка можно сделать следующие выводы о свойствах излучения абсолютно черного тела:

- по мере повышения температуры тела интенсивность излучения его во всех длинах волн спектра быстро возрастает. Этот факт имеет большое практическое значение. Относительно грубое измерение интенсивности излучения тела позволяет достаточно точно определить его температуру;

- по мере возрастания температуры тела максимум кривой распределения энергии излучения смещается по спектру в сторону более коротких длин волн.

Закон Планка и все частные закономерности, полученные из него, справедливы для излучения абсолютно черного тела. Для реальных тел коэффициент поглощения не равен единице, а $0 < \alpha_{\lambda.T} < 1$, т. е. излучение реального тела отличается от излучения абсолютно черного тела. Применение закона излучения абсолютно черного тела к реальным телам осуществляется на основе закона Кирхгофа. Для монохроматического излучения закон Кирхгофа определяется формулой

$$\varepsilon_{\lambda.T} = \alpha_{\lambda.T}, \quad (2.17)$$

где $\varepsilon_{\lambda.T}$ – монохроматический коэффициент излучения.

Монохроматический коэффициент излучения равен соотношению интенсивности излучения реального и абсолютно черного тел для заданных длины волны λ и температуры T :

$$\alpha_{\lambda, T} = \frac{J_{\lambda, T}}{J_{\lambda, T}^0}. \quad (2.18)$$

Поскольку для всех реальных тел $0 < \alpha_{\lambda, T} < 1$, то из формулы (2.17) следует, что и $0 < \varepsilon_{\lambda, T} < 1$. Из соотношения (2.18) видно, что абсолютно черное тело отличается наибольшей интенсивностью излучения из всех существующих в природе тел. Коэффициент излучения показывает, насколько интенсивность излучения реального тела, отличается от интенсивности излучения абсолютно черного тела.

В яркостной или оптической пирометрии для измерения температуры тел используют изменение яркости, интенсивности излучения тела при данной длине волны и при изменении температуры. *Яркостной температурой тела* при излучении длины волны λ , называют такую температуру абсолютно черного тела S , при которой интенсивности излучения обоих тел одинаковы.

На основании законов Кирхгофа и Планка (2.17 и 2.18) имеем

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda}{C_2} \ln \frac{1}{\varepsilon_{\lambda, T}}. \quad (2.19)$$

Формула (2.19) связывает яркостную S и действительную T температуры реального тела через монохроматический коэффициент излучения $\varepsilon_{\lambda, T}$. Величина $\varepsilon_{\lambda, T}$ изменяется в пределах от нуля до единицы, поэтому правая часть выражения (2.19) всегда положительна. Отсюда следует, что для реальных тел действительная температура всегда выше измеренной, т. е. $S < T$.

Приборами, с помощью которых можно измерить температуру методом оптической пирометрии, являются радиационные

термометры (или пирометры), которые представляют собой неконтактные температурные датчики. Действие датчиков основано на зависимости температуры от количества теплового электромагнитного излучения, полученного от объекта измерения. Это целая группа приборов, которая включает как приборы, измеряющие температуру точки на объекте, области на объекте, или позволяющие получить картину одномерного и даже двумерного распределения температуры на заданной площади измерения. Радиационные термометры очень широко используются в различных отраслях промышленности: металлургии, производстве стекла и керамики, полупроводников, пластика, бумаги и т. д. Радиационные термометры используются также в медицине, криминалистике, системах спасения людей и охраны.

Главная трудность состоит в измерении температуры тела, излучательная способность которого неизвестна. Объект измерения чаще всего далек от абсолютно черного тела, это может быть окисленная поверхность, полупрозрачное стекло, зеркальная поверхность и т. д.

Кроме того, возникают трудности учета излучения, испущенного близлежащей областью и излучения отраженного от соседних объектов. К сожалению, не существует ни одного метода оптической пирометрии, который мог бы охватить весь набор встречающихся ситуаций. Однако разработаны различные подходы, каждый из которых способен преодолеть одну или две вышеупомянутые трудности.

Приборы этого типа имеют множество наименований: оптические пирометры, радиационные пирометры, пирометры полного излучения, автоматические инфракрасные термометры, термометры непрерывного излучения, линейные сканеры, тепловизионные радиометры, поверхностные пирометры, пирометры отношения, двухцветовые пирометры и т. п. Эти наименования больше связаны с назначением приборов. Общий термин, который применим к данному классу приборов, и имеет техническое функциональное значение, — радиационные термометры.

Практическая пирометрия возникла на рубеже XIX–XX веков. Примерно тогда же и сформировались два основных метода пирометрии: радиационная (яркостная) пирометрия и цветовая пирометрия. Названия эти с течением времени менялись и корректировались, но суть методов осталась неизменной.

Метод яркостной пирометрии (называемой также радиационной пирометрией, пирометрией по излучению) использует зависимость энергетической яркости излучения объекта в ограниченном диапазоне длин волн от его температуры. Другими словами, яркость излучения объекта зависит от его температуры. Следовательно, измерив яркость излучения объекта, можно измерить (с той или иной точностью) значение температуры объекта. Таким образом, ключевым элементом радиационного пирометра является приемник излучения, преобразующий приходящую на него энергию излучения в иную физическую величину, чаще всего в ток или в напряжение. Его дополняют оптическая система, собирающая в определенном телесном угле излучение от объекта, и электронная схема с системами питания и индикации, усиливающая, преобразовывающая и отображающая результат измерения.

Метод цветовой оптической пирометрии первоначально основывался на зависимости спектрального распределения потока излучения нагретого объекта от температуры в диапазоне видимых длин волн. Другими словами, от температуры нагретого объекта зависел цвет его излучения. Объекты, нагретые до 700–800 °С, светят темно-оранжевым светом, при 1000–1200 °С цвет свечения становится ярко-оранжевым, постепенно переходя в желтый, при 2000 °С цвет воспринимается нашим глазом как ярко-желтый, а после 2500 °С свечение приближается к белому цвету. Долгое время основными элементами цветового сравнения были глаз оператора и нагретая нить накала (или спираль), расположенная в окуляре пирометра в поле зрения оператора. Нить в окуляре совмещалась с изображением измеряемого объекта.

Регулируя проходящий через накальную нить электрический ток, оператор подбирал такое его значение, чтобы цвет нити совпадал с цветом измеряемого объекта. При определенном значении тока изображение нити *«исчезало»* на фоне нагретого объекта, что являлось критерием равенства температуры объек-

та и нагретой нити. Кстати, отсюда пошло и распространенное в литературе название подобных пирометров – *пирометры с исчезающей нитью*. На рис. 2.8 приведена схема *оптического пирометра с исчезающей нитью*.

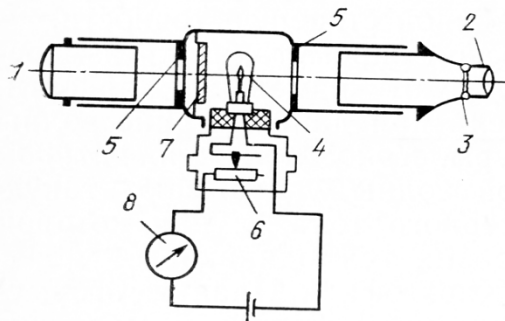


Рис. 2.8. Схема оптического пирометра с исчезающей нитью:
1 – телескоп пирометра; 2 – окуляр пирометра; 3 – диафрагмы пирометра; 4 – нить пирометрической лампочки; 5 – светофильтры; 6 – реостат; 7 – поглощающее стекло; 8 – миллиамперметр

В этом приборе проводится сравнение в лучах определенной длины волны яркости тела, температура которого измеряется, с яркостью эталонного источника. В фокусе телескопа 1 пирометра помещена нить пирометрической лампочки 4. Наблюдение за объектом ведут при помощи окуляра 2. Светофильтр 5 пропускает лучи определенной длины волны. Диафрагмы 3 служат для оптической настройки прибора. Поглощающее стекло 7 предназначено для ослабления яркости тела и применяется при работе в области высоких температур. Ток накала пирометрической лампы регулируют реостатом 6, а его измеряют миллиамперметром 8. В процессе измерения, изменяя силу тока накала пирометрической лампочки, добиваются исчезновения нити на фоне изображения объекта. Изменяя в этот момент силу тока накала, и зная зависимость температуры нити от силы тока накала, определяют яркостную температуру тела. Как правило, пирометры снабжены красным светофильтром.

В пирометрах для наблюдения может быть использован фотоэлемент, что делает прибор практически безынерционным и позволяет легко вписывать его в различные схемы автоматического управления и регулирования.

В силу особенностей человеческого зрения описанный метод при опоре на восприятие цвета человеческим глазом имеет серьезные ограничения в точности и повторяемости результатов измерений. Поэтому с развитием компонентной базы весьма субъективные визуальные измерения были вытеснены измерениями с помощью нескольких приемников излучения, работающих в различных спектральных диапазонах. Таких приемников может быть и три, и семь, но на практике чаще всего ограничиваются двумя. Таким образом, в настоящее время этот метод основан на зависимости от температуры отношения энергетических яркостей объекта в двух различных областях спектра излучения. Соответственно, этот метод получил название метода пирометрии спектрального отношения. На рис. 2.9 приведена принципиальная схема двухканального пирометра спектрального отношения.

Пирометры спектрального отношения (рис. 2.9) определяют температуру объекта по отношению сигналов от двух приемников, работающих на разных длинах волн. Такой принцип измерения температуры позволяет избавиться от большинства недостатков, свойственных яркостным пирометрам. Зависимость сигнала от расстояния одинакова для обоих приемников пирометра спектрального отношения, поэтому на отношение сигналов она не влияет. Форма измеряемого объекта, запыленность и загазованность промежуточной среды одинаково влияют на сигналы с обоих приемников, оставляя неизменным их отношение.

Пирометры спектрального отношения нечувствительны к боковым засветкам от крупноразмерных объектов, наличию небольших непрозрачных объектов в поле зрения пирометра, к наличию защитных стекол, например стекол смотровых окон в вакуумных камерах. Отношение сигналов по-прежнему остается неизменным. Да и отличие значения коэффициента излучения-измеряемого объекта от 1 чаще всего приводит к одинаковому уменьшению сигналов с обоих приемников. Поэтому отношение сигналов слабо зависит от излучательной способности объекта.

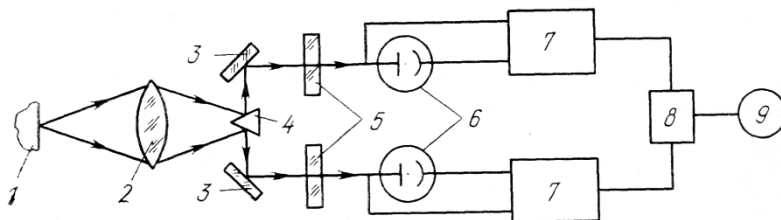


Рис. 2.9. Схема двухканального пирометра спектрального отношения:
1 – нагретое тело; 2 – объектив; 3 – зеркала; 4 – призма;
5 – светофильтры (красный и синий); 6 – фотоэлементы;
7 – электронные усилители; 8 – пересчетная схема;
9 – измерительный прибор

Необходимо отметить два основных недостатка пирометров спектрального отношения:

- пирометр спектрального отношения сложнее радиационного, априори состоит из большего числа элементов, труднее калибруется. Поэтому стоимость таких пирометров больше, чем монохроматических;

- излучательная способность измеряемого объекта все же влияет на результаты измерений. Точнее, результат измерения пирометра спектрального отношения зависит не столько от величины излучательной способности или от ее изменения от объекта к объекту, сколько от спектральной зависимости коэффициента излучения от длины волны. С ростом длины волны спектральная излучательная способность снижается. Это приводит к тому, что сигнал длинноволнового приемника пирометра спектрального отношения оказывается заниженным по сравнению с коротковолновым. По этой причине показания пирометра спектрального отношения оказываются завышенными нередко более чем на 10 %.

Принцип действия цветowych пирометров основан на измерении температуры по соотношению интенсивностей излучения для двух длин волн спектра.

Цветовой температурой, т. е. температурой, измеряемой цветowym пирометром, называют *температуру абсолютно черного тела*, при которой соотношения спектральных интен-

сивностей излучения для двух длин волн черного и реального тел одинаковы. Следовательно, цветовой температурой абсолютно черного тела T_c является температура, при которой имеет место соотношение

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} = \frac{\ln \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}}{\left[c_2 \cdot \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \right]}. \quad (2.20)$$

Из выражения (2.20) следует, что для тел, у которых $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, т. е. для «серых» тел, цветовая температура равна действительной.

Цветовые пирометры обеспечивают наиболее точные показания, чем яркостные и радиационные. В случае измерения температуры реальных тел цветовой пирометр показывает истинную температуру объекта при «сером» характере излучения, т. е. нет необходимости создания модели абсолютно черного тела для повышения точности измерения температуры.

Принцип действия *радиационных пирометров* основан на измерении полной энергии излучения тела, температуру которого измеряют. В соответствии с общими принципами оптической пирометрии радиационным пирометром измеряют не фактическую температуру тела, а так называемую *радиационную температуру* (псевдотемпературу).

Радиационной температурой T_r называют температуру абсолютно черного тела, при которой полная энергия излучения черного и реального тел в одном и том же спектральном интервале одинаковы. Для определения действительной температуры T тела на основе измеренной радиационной температуры T_r используем закон Стефана-Больцмана

$$\varepsilon_T \sigma T^4 = \sigma T_r^4, \quad (2.21)$$

где ε_T – суммарный или интегральный коэффициент излучения.

Из выражения (2.21) получаем

$$T = T_p \cdot \sqrt[4]{\frac{1}{\varepsilon_T}}. \quad (2.22)$$

Поскольку $\varepsilon_T < 1$, то радиационная температура всегда ниже действительной температуры тела, т. е. $T_p < T$.

По конструктивному выполнению радиационные пирометры подразделяют на *рефлекторные* и *рефракторные*. В пирометрах первого типа сферическое зеркало направляет лучи на теплочувствительный элемент. В радиационных пирометрах второго типа лучистая энергия направляется на теплочувствительный элемент линзой – объективом. По использованию лучистой энергии рефлекторный телескоп имеет преимущества перед рефракторным, так как зеркало отражает на теплочувствительный элемент 90–98 % всей лучистой энергии, в то время как в линзе потери лучистой энергии достигают 30–40 %.

На рис. 2.10 приведена принципиальная схема радиационного пирометра с термобатареей, защищенной стеклянным баллоном. Пирометр состоит из телескопа 1 и окуляра 5. На пути лучей от объектива к термоэлектрической батарее 3 имеется диафрагма 2. Перед окулярной линзой имеется поглощающее стекло 4. Термобатарея пирометра 1ё представляет собой ряд последовательно соединенных термопар.

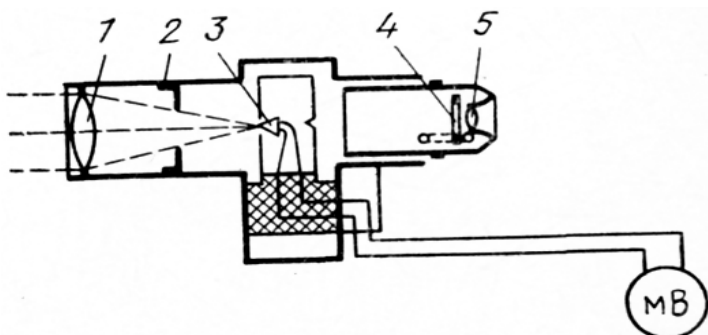


Рис. 2.10. Принципиальная схема радиационного пирометра:
1 – телескоп; 2 – диафрагма; 3 – термоэлектрическая батарея;
4 – поглощающее стекло; 5 – окуляр

Радиационные пирометры обеспечивают меньшую точность измерения температуры, чем оптические. На показания радиационных пирометров влияет поглощение излучения в промежуточной среде. Показания радиационного пирометра зависят также от угла визирования. При отклонении на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ от $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ошибка измерения температуры пирометром составляет $1,7\text{--}1,8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

По спектральному диапазону термометры излучения могут быть разделены на следующие виды: полного излучения, широкополосного излучения, узкополосного излучения (монохроматические). Широкополосные пирометры работают обычно в широком диапазоне волн от $0,3$ до $2,5\text{--}20,5\text{ }\mu\text{m}$. Для наглядности приведем полный спектр электромагнитного излучения, где указаны границы ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областей (рис. 2.11) (источник: en.wikipedia.org).

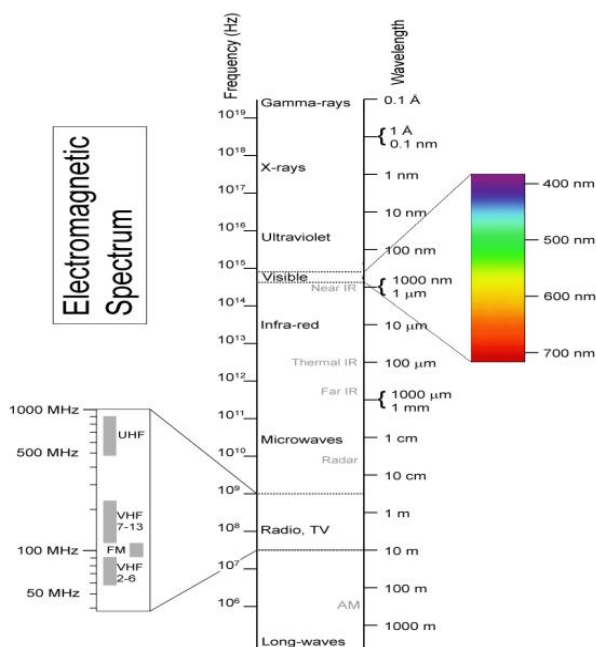


Рис. 2.11. Полный спектр электромагнитного излучения с указанием границ ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областей

Монохроматические яркостные пирометры. В XXI в. бесконтактные термометры, которые наиболее часто стали называть *ИК-термометрами*, что означает инфракрасные радиационные термометры, стали особенно востребованным и популярным видом температурных приборов. Существует множество разновидностей пирометров и инфракрасных приборов. Приборы, дающие возможность получить изображение распределения температуры по поверхности объекта называют *тепловизорами* или *тепловизионными камерами*. Несмотря на то, что по точности пирометры сильно уступают контактными датчикам температуры, они незаменимы там, где необходимо быстро и безопасно сделать отсчет температуры поверхности. Инфракрасные термометры применяются для диагностики тепловых и электрических линий передачи, источников тока, обнаружения неисправностей, вызванных утечками тепла, коррозией контактов и т. д. Данный вид приборов востребован также там, где трудно или невозможно использовать контактный датчик – для оценки температуры сильно нагретых движущихся объектов, мощных моторов и турбин, расплавленных металлов.

Одним из самых новых применений инфракрасных термометров является медицинская диагностика. Критическими параметрами любого инфракрасного термометра являются оптическое разрешение и излучательная способность.

Оптическое разрешение пирометров. Иногда оптическое разрешение называют показателем визирования. Оптическое разрешение определяется отношением диаметра пятна (круга) на поверхности, излучение с которого регистрируется пирометром к расстоянию до объекта. Чтобы правильно выбрать прибор, необходимо знать сферу его применения. Если нужно измерять температуру объекта с расстояния 4 м, то ИК-термометр с оптическим разрешением 4:1 вряд ли подойдет. Диаметр излучающей поверхности будет слишком большой, и в поле зрения термометра попадут посторонние объекты. Лучше выбрать разрешение, по крайней мере, 50:1. Однако если необходимо принимать излучение с небольшого расстояния, то лучше выбрать термометр с разрешением 4:1, так как у него будет больше минимальная допустимая площадь излучения. Необходимо иметь в виду, точность измерений температуры может значительно

снижаться, если пользователь ошибочно нацеливает ИК термометр на большую площадь, чем площадь измеряемого объекта. У большинства современных термометров имеется специальный лазерный целеуказатель для точного наведения на объект измерения. На рис. 2. 12 изображен пирометр с оптическим разрешением 6:1 (изображение с сайта компании Fluke) .

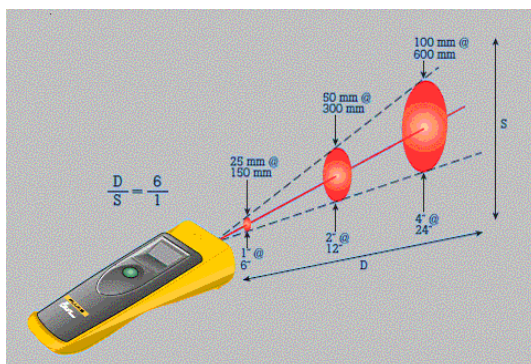


Рис. 2.12. Пирометр с оптическим разрешением 6:1

Излучательная способность (коэффициент излучения) пирометров. Коэффициент излучения (называемый иногда «степень черноты») характеризует способность поверхности тела излучать инфракрасную энергию. Этот коэффициент определяется как отношение энергии, излучаемой конкретной поверхностью при определенной температуре к энергии излучения абсолютно черного тела при той же температуре. Он может принимать значения от очень малых, ниже 0,1 до близких к 1. ИК термометры, как правило, дают возможность устанавливать для каждого объекта свой коэффициент излучения.

В случаях, когда, например, надо измерять температуру поверхности частично окисленного металла преимущество коротковолновых пирометров очевидно, так как окисленный слой будет иметь высокую и стабильную излучательную способность скорее при короткой длине волны, чем при длинной.

Кроме того, коротковолновые яркостные пирометры обычно менее подвержены влиянию атмосферного поглощения, чем пирометры широкого спектра. Если поглощение вызвано части-

цами или каплями на пути визирования, уменьшенное значение погрешности при коротких волнах будет иметь меньшую относительную зависимость измерений температуры от энергии. Поэтому там, где требуется высокая точность измерения температуры поверхности, рекомендуется использовать коротковолновый яркостный пирометр. Название «*коротковолновый*» – относительное, например при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 мкм – короткая длина волны; в то время как при $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 мкм также считается короткой длиной.

За критерий эффективной длины волны для отнесения пирометра к достаточно «*коротковолновому*» принимается максимальная длина волны, которая должна быть настолько короткой, чтобы обеспечить достаточную энергию для получения необходимого отношения сигнал-шум от детектора при минимальной измеряемой температуре.

При выполнении теоретического анализа эффективной длины волны обычно исходят из предположения, что пирометры используют узкий диапазон волн и поэтому изменение показаний в зависимости от изменения температуры может быть определено по закону Планка

$$I(\nu) = \frac{2}{c^2} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (2.23)$$

где $I(\nu)$ – мощность излучения на единицу площади излучающей поверхности в диапазоне частот от ν до $\nu + d\nu$.

Это выражение эквивалентно следующему:

$$u(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}, \quad (2.24)$$

где $u(\lambda)$ – мощность излучения на единицу площади излучающей поверхности в диапазоне длин волн от λ до $\lambda + d\lambda$

Спектральный диапазон пирометра. Эффективная длина волны. На практике, большинство приемников излучения имеет широкий диапазон волн, и даже использование фильтров не достаточно ограничивает диапазон волн, чтобы можно было считать его строго монохроматическим. Однако кривая энергии

в зависимости от длины волны очень крутая при короткой длине волны, и показания пирометров четко согласуются в значительном температурном диапазоне с расчетами Планка, соответствующими длине волны близкой к верхней длине волны системы приемник-фильтр. Понятие эффективной длины волны является весьма удобным для оценки скорости изменения энергии (и, следовательно, показаний пирометра) с изменением температуры, а также погрешности, возникающей от ошибки в определении коэффициента излучения поверхности.

Спектральный диапазон приводится в микрометрах или нанометрах. Спектральный диапазон определяется как нижний и верхний предел длины волны при достижении спектральной чувствительности 50 % от пика чувствительности. Может также приводиться основная (эффективная) длина волны и полная ширина полосы пропускания, в которой чувствительность достигает 50 % от пика чувствительности (полная ширина на половине максимума (FWHM)).

Общепринято для монохроматических пирометров приводить эффективную длину волны в спектральном диапазоне и полную ширину на половине максимума (FWHM), а для широкополосных пирометров приводить верхний и нижний предел.

Контрольные вопросы:

1. Температура: определение и необходимость ее измерения.
2. Термометры Галилея и Ньютона.
3. Устройство газового термометра и его принцип действия.
4. Температурные шкалы и их применение.
5. Классификация методов и средств измерения температуры.
6. Принцип действия термометров сопротивления, разновидности и их особенности применения.
7. Принцип действия термоэлектрических термометров.
8. Принцип действия пирометров излучения.
9. Принцип действия оптических пирометров.
10. Принцип действия цветowych и радиационных пирометров.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ

3.1. Основные понятия и определения физических свойств расплавов

Металлургические процессы, связанные с нагревом больших масс рудного материала, производством металлов и сплавов невозможно представить без различного рода расплавов (штейны, шлаки, расплавы металлов и сплавов, шпейза и др.). Поэтому физические свойства расплавов довольно часто играют определяющую роль в протекании металлургических процессов. Фактически металлургические расплавы представляют собой жидкости, имеющие высокую температуру, но, как и все жидкости, имеют некоторые основные физические свойства, к которым относятся: плотность (удельный вес), вязкость и поверхностное натяжение. К специфическим физическим свойствам расплавов, играющих большую роль в металлургическом производстве, относятся также магнитная восприимчивость и электрическая проводимость.

Вязкость расплавов. Свойство жидкости оказывать сопротивление движению называется *вязкостью*. Она влечет за собой возникновение сил трения. Для характеристики вязкости жидкости принят коэффициент вязкости (η), называемый *динамической вязкостью*. Значение этого коэффициента, зависящего от природы жидкости, можно определить, исходя из закономерностей изменения силы внутреннего трения, возникающей между двумя слоями несжимаемой жидкости, перемещающимися с различной скоростью относительно друг к другу. Для стационарного потока подобной жидкости справедливо уравнение:

$$F = \eta \cdot S \cdot dv/dx, \quad (3.1)$$

где F – сила взаимодействия двух движущихся слоев, н;
 S – площадь соприкосновения слоев, м²;
 dv/dx – градиент скорости слоев жидкости по нормали к направлению потока, с⁻¹.

Если посмотреть с другой точки зрения, то сила трения внутри жидкости T , отнесенная к единице поверхности F , соответствует напряжению внутреннего трения τ :

$$\tau = T/F = \eta \frac{\Delta\omega}{\Delta n}, \quad (3.2)$$

где $\frac{\Delta\omega}{\Delta n}$ – градиент скорости по нормали;

η – динамический коэффициент вязкости.

В системе СИ в качестве единицы измерения коэффициента динамической вязкости принят Па·с.

Отношение коэффициента динамической вязкости к плотности жидкости называется *кинематическим коэффициентом вязкости* ν :

$$\nu = \frac{\eta}{d}, \left[\frac{м^2}{с} \right]. \quad (3.3)$$

Вязкость или текучесть является важным физическим свойством расплавленных металлов, шлаков и штейнов. Она связана с их структурой и определяется межчастичным взаимодействием. Вязкость шлаков и металлов в значительной мере определяет скорости различных физико-химических процессов в расплавах. Вязкость шлака в ряде случаев определяет нормальную работу металлургических агрегатов, обуславливает такие явления, как распределение температур, движение шихтовых материалов в печах, взаимодействие шлака с огнеупорами, потери металла со шлаками. Вязкость влияет на чистоту полученного металла, на выбор режима разлива, определяет условия формирования слитка, заполняемость литейных форм.

Существует связь между вязкостью жидких металлов и их положением в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева: переходные металлы имеют наибольшие значения вязкости, щелочные – наименьшие. Вязкость жидкостей закономерно уменьшается с повышением температуры.

Я. И. Френкель установил следующее уравнение температурной зависимости вязкости:

$$\eta = A_{\text{exp}} \cdot \frac{E_{\eta}}{RT}, \quad (3.4)$$

где A_{exp} – постоянная, не зависящая от температуры; E_{η} – энергия активации вязкого течения (энергия, необходимая для перехода частицы или группы частиц из одного положения равновесия в другое), причем значение E_{η} может быть определено, исходя из графической зависимости $\lg \eta$ от $1/T$.

Плотность расплавов. Масса жидкости, заключенная в единице ее объема, называется *плотностью*:

$$d = \frac{m}{V}, [\text{кг/м}^3]. \quad (3.5)$$

Удельный вес – это вес единицы объема жидкости:

$$\gamma = \frac{G}{V}, [\text{н/м}^3]. \quad (3.6)$$

Плотность (d), одна из основных физических характеристик расплавов, непосредственно связана со многими другими (поверхностным натяжением (σ), сжимаемостью (χ) и теплоемкостью (C_v), с динамической вязкостью (η), теплотами смешения в жидких сплавах (ΔH_{CM})) следующими соотношениями:

$$\alpha^2 = \sigma d g; \quad (3.7)$$

$$\beta = \frac{C_v \chi}{V}; \quad (3.8)$$

$$\eta = \nu d, \quad (3.9)$$

где α^2 – капиллярная постоянная; g – ускорение свободного падения; β – коэффициент объемного расширения; V – объем; ν – кинематическая вязкость.

Поверхностное натяжение расплавов. Молекулы жидкости, расположенные на ее поверхности или непосредственно у поверхности, испытывают притяжение со стороны молекул, на-

ходящихся внутри жидкости, в результате чего возникает давление, направленное внутрь жидкости. Действие этих сил проявляется в стремлении жидкости уменьшить свою поверхность; на создание новой поверхности требуется затратить некоторую работу. Работа, необходимая для образования единицы новой поверхности жидкости при постоянной температуре, носит название *поверхностного натяжения* (σ), размерность которого $[\text{Дж/м}^2]$ или $[\text{н/м}]$.

В металлургии поверхностные явления играют важную, а иногда и решающую роль. Исключительно велика роль адсорбционных процессов в механизме и кинетике восстановления оксидов, разложении различных соединений. Рафинирование металла при окислительной плавке также связано с поверхностными явлениями. Процессы отделения металлов от ионных расплавов, диспергирования и растворения металлов в шлаках и расплавленных солях, адсорбции на границе раздела различных расплавов, избирательного поглощения футеровкой компонентов расплава связаны с поверхностными явлениями. Поверхностные явления имеют большое значение для многих технологических процессов черной и цветной металлургии, порошковой металлургии, полупроводниковой техники, технологии сварки, пайки, смазки и других областей. К процессам, полностью основанным на поверхностных явлениях, относятся:

- хроматографические;
- разделение ионов металлов на ионообменных смолах;
- адсорбционные, при разделении паров и газов.

Кроме того, такие процессы, как экстракция и флотация, также не обходятся без влияния поверхностного натяжения на их протекание.

Почти все методы измерения поверхностного натяжения основаны на использовании соотношения

$$p' - p'' = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3.10)$$

Это основное уравнение механического равновесия для подвижных поверхностей раздела (*уравнение Лапласа*) показывает, что разность гидростатических давлений ($p' - p''$) в

смежных фазах равна произведению межфазного поверхностного натяжения (σ) на кривизну поверхности фаз (R_1 и R_2). Следовательно, для измерения поверхностного натяжения необходимо определение разности давлений в смежных фазах и кривизны поверхности раздела.

Электрическая проводимость расплавов. Определение *электрической проводимости* имеет большое прикладное значение для разработки новых и совершенствовании существующих технологических процессов электролитического получения металлов, а также для использования электрических характеристик расплавов в различных системах контроля и управления металлургическими процессами. Основной константой, характеризующей электрические свойства вещества, является *удельное электрическое сопротивление*, зависящее от природы вещества и от температуры. Электрическая проводимость обусловлена движением заряженных частиц (электронов или ионов) и зависит от количества носителей заряда и их подвижности. Подвижность электронов в металлах определяется в основном их длиной свободного пробега, которая в свою очередь зависит от рассеяния электронов. Согласно закону Ома, удельное электрическое сопротивление ρ можно определить по формуле, Ом·м:

$$\rho = RS/l, \quad (3.11)$$

где R – электрическое сопротивление, Ом; S – площадь поперечного сечения, м²; l – длина, м.

Температурная зависимость электрического сопротивления металлов подчиняется следующему закону:

$$\rho_t = \rho_o(1 + \alpha t), \quad (3.12)$$

где α – температурный коэффициент.

Удельная электрическая проводимость (Ом⁻¹м⁻¹) является величиной, обратной удельному электрическому сопротивлению (ρ):

$$\delta = 1/\rho. \quad (3.13)$$

Магнитная восприимчивость расплавов. Дополнительную информацию об электронном строении жидких металлов дает их *магнитная восприимчивость*, обусловленная свободными электронами, электронами ионного остова и ядрами.

В переходных металлах электроны проводимости дают парамагнитную составляющую восприимчивости, обусловленную существованием спинового и орбитального моментов, а замкнутые оболочки ионного остова дают значительно меньшую диамагнитную составляющую.

Диамагнитная восприимчивость определяется диамагнетизмом заполненных оболочек и электронов проводимости. Значение магнитной восприимчивости χ связано с намагниченностью J и напряженностью внешнего магнитного поля H соотношением

$$\chi = \frac{J}{H}. \quad (3.14)$$

Размерность магнитной восприимчивости – 10^6 э.м.е./г.

3.2. Методы измерения вязкости металлургических расплавов

Методы измерения вязкости жидкостей, в том числе металлургических расплавов, основаны на регистрации в процессе измерения различных параметров, функционально связанных с вязкостью.

Метод капиллярного истечения. Метод основан на известном законе Пуазейля, описывающем закономерности движения жидкости в капилляре. Уравнение гидродинамики для стационарного течения жидкости, имеющей вязкость (η) через капилляр конечных размеров (R), имеет следующий вид:

$$Q = \pi R^4 p / (8 \eta l), \quad (3.15)$$

$$\eta = \pi R^4 P / (8 Q l), \quad (3.16)$$

где Q – количество жидкости, протекающей через капилляр в единицу времени, м³/с; R – радиус капилляра, м; l – длина капилляра, м; η – вязкость, Па · с; $P = p_1 - p_2$, т. е. разность давлений на концах капилляра, Па.

Формула Пуазейля справедлива для ламинарного потока жидкости, то есть при отсутствии скольжения на границе жидкость – стенка капилляра вискозиметра. Приведенное уравнение используют для определения динамической вязкости.

В методе капиллярного истечения (рис. 3.1) жидкость из одного сосуда под влиянием разности давлений P перетекает через капилляр определенного сечения и длины в другой сосуд.

Из рисунка видно, что сосуды имеют во много раз большее поперечное сечение, чем капилляр вискозиметра, и соответственно этому скорость движения жидкости в обоих сосудах в N раз меньше, чем в капилляре вискозиметра. Таким образом, не все давление пойдет на преодоление вязкого сопротивления жидкости, очевидно, что часть его будет расходоваться на сообщение жидкости определённой кинетической энергии. Следовательно, в уравнение Пуазейля необходимо ввести некоторую поправку на кинетическую энергию, называемую *поправкой Хагенбаха*:

$$\eta = (\pi R^4 p / 8QL) - (hQd / 8\pi), \quad (3.17)$$

где h – коэффициент, стремящийся к единице; d – плотность исследуемой жидкости.

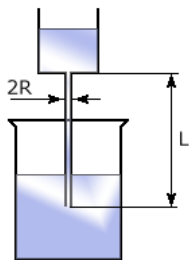


Рис. 3.1. Схема капиллярного вискозиметра

Вторую поправку условно называют *поправкой влияния начального участка капилляра вискозиметра на характер движения исследуемой жидкости*. Она характеризует возможное возникновение винтового движения и завихрения в месте сопряжения капилляра с резервуаром капиллярного вискозиметра (откуда вытекает жидкость).

Суть поправки состоит в том, что вместо истинной длины капилляра вискозиметра (L) вводят кажущуюся длину (L')

$$L' = L + nR, \quad (3.18)$$

где n определяется экспериментально на основе изменений при разных значениях L и примерно равен единице.

Следует учитывать, что при измерении вязкости органических жидкостей с большой кинематической вязкостью поправка

Хагенбаха незначительна и составляет доли процента. Если же говорить о высокотемпературных вискозиметрах, то вследствие малой кинематической вязкости жидких металлов поправка может достигать 15 %. Точность измерения вязкости жидких металлов методом капиллярного истечения зависит от точности определения радиуса и длины капилляра, отсчета времени, измерения давления и объема сосудов и составляет 0,5–2,0 % в зависимости от температурного интервала измерений. Пределы определения вязкости 0,01–0,1 Па·с.

Метод прост в выполнении, однако имеет ряд недостатков. Наиболее существенным из них является выбор металла для капилляров, который не должен взаимодействовать с расплавом и изменять свои форму и размеры в процессе измерений. В расчетную формулу (3.16) радиус капилляра входит в четвертой степени, поэтому малейшие изменения диаметра и неточность его измерения внесут существенную ошибку в определяемую вязкость.

Метод капиллярной вискозиметрии вполне можно отнести к высокоточному методу вискозиметрии в силу того, что относительная погрешность измерений составляет доли процента, в зависимости от подбора материалов вискозиметра и точности отсчета времени, а также иных параметров, участвующих в методе капиллярного истечения.

При измерении вязкости жидких металлов в условиях сравнительно невысоких температур (≤ 500 °C) используют капилляр, изготовленный из тугоплавкого стекла «Пирекс», при более высоких температурах – из кварца. Для малоактивных и легкоплавких металлов пригодны платиновые капилляры.

Метод падающего шарика. Теория метода основана на законе Стокса, согласно которому скорость свободного падения твердого шарика (V) в неограниченной вязкой среде (рис. 3.2), характеризуется уравнением

$$V = 2(d - d_{жс})r^2g/9\eta, \quad (3.19)$$

где r – радиус шарика; g – ускорение свободного падения; d – плотность шарика; $d_{жс}$ – плотность жидкости.

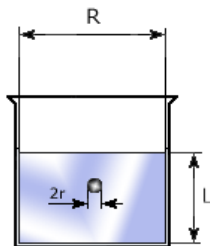


Рис. 3.2. Схема вискозиметра с падающим шариком
(вискозиметр Гепплера)

Необходимо отметить, что уравнение справедливо только в том случае, если скорость падения шарика вискозиметра довольно мала и при этом соблюдается некое эмпирическое соотношение

$$r \leq 0,6 \eta / dV. \quad (3.20)$$

Необходимо учитывать возникающие поправки на конечные размеры цилиндрического сосуда вискозиметра с падающим шариком (высотой L и радиусом R , при условии, если выполняется $r/R < 0,1$).

Такие действия приводят к уравнению для определения динамической вязкости жидкости методом падающего шарика вискозиметрии

$$\eta = \frac{2r^2(d - \rho)g}{9V(1 + 2,4r/R)(1 + 3,3r/L)}. \quad (3.21)$$

Этот метод применяют в основном для измерения вязкости расплавленных стекол и солей в пределах изменения вязкости от $1,0$ до 10^4 Па·с. При использовании метода падающего шарика трудности заключаются в подборе материалов для шариков, не подвергающихся воздействию высокотемпературных расплавов, а также в определении местонахождения шарика в непрозрачном расплаве либо трубки вискозиметра. С целью преодоления такого характера трудностей были сделаны попытки внедрения в шарик вискозиметра материалов, излучающих

рентгеновские лучи. В настоящее время в вискозиметрах типа вискозиметров с падающим шариком применяется способ регистрации магнитных полей. Вискозиметр Гепплера и подобные ему вискозиметры используются для измерения вязкости различных сред и позволяют вести измерения с погрешностью в пределах 1–3 %. Вискозиметр Гепплера, снабженный термостатирующей баней, часто характеризуется как универсальный вискозиметр.

Ротационные методы вискозиметрии. Сущность ротационных методов заключается в том, что исследуемую жидкость помещают в зазор между двумя поверхностями правильной геометрической формы. Одна из поверхностей приводится во вращение с постоянной скоростью. При этом вращательное движение передается жидкостью к другой поверхности. Момент вращения, передаваемый от одной поверхности к другой, является мерой вязкости жидкости.

Форма поверхностей, между которыми помещается жидкость, может быть разнообразной: диск – диск, кольцо – кольцо, конус – конус, цилиндр – цилиндр, сфера – сфера, полусфера – полусфера и др.

Для простоты рассмотрим инверсную модель ротационного вискозиметра (рис. 3.3): вращаться будет внешнее тело, внутреннее тело останется неподвижным, ему и будет сообщаться момент вращения. Однако для краткости изложения будем называть внутреннее тело *ротором ротационного вискозиметра*.

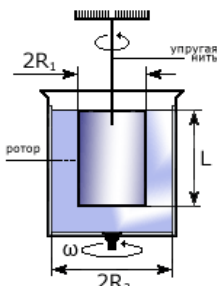


Рис. 3.3. Схема ротационного вискозиметра с внешним вращающимся цилиндром

В системе, состоящей из внешнего цилиндра радиусом R_2 (рис. 3.3), вращающегося с постоянной угловой скоростью ω , момент вращения M_l , передаваемый через жидкость вязкостью η , второму внутреннему цилиндру радиусом R_1 и длины L определяется следующим уравнением:

$$M_1 = 4\pi L \omega \eta \cdot \frac{R_1^2 \cdot R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}. \quad (3.22)$$

Если внутренний цилиндр подвешен на упругой нити (диаметром d и длиной l), верхний конец которой закреплен неподвижно, то нить закручивается на угол φ . При этом крутящий момент, обусловленный вязкостью жидкости, уравновешивается моментом сил упругости нити M_2 , равным

$$M_2 = \frac{\pi d^2 G \varphi}{32l}, \quad (3.23)$$

где G – момент упругости материала нити.

Поскольку $M_l = M_2$, то решая уравнение относительно η , получаем

$$\eta = \frac{(R_2^2 - R_1^2) \pi D^{2\varphi}}{4\pi L R_1^2 R_2^2 \cdot 32l \omega} \quad (3.24)$$

$$\text{или} \quad \eta = k\varphi / \omega, \quad (3.25)$$

где k – константа прибора.

Если рассматривать ту же задачу для ротационного вискозиметра с вращающимся внутренним (ротором вискозиметра) и неподвижным внешним телами, имеем

$$\eta = \frac{(R_2^2 - R_1^2) G \tau}{8\pi^2 L R_1^2 R_2^2 l} \quad (3.26)$$

$$\text{или} \quad \eta = k G \tau / L. \quad (3.27)$$

В этом случае G – момент, необходимый для поддержания постоянной частоты вращения (один оборот ротора вискозиметра за τ с). Полученные отношения справедливы для цилиндра бесконечной длины, в реальных условиях учитывается поправка на размеры тел ротационного вискозиметра. Вычисление эффективной высоты H ротационного вискозиметра производится по схеме:

1) проводится измерение моментов (M_1 и M_2) для жидкостей с различным значением вязкости (η_1 и η_2) при двух различных высотах внутреннего цилиндра (L_1 и L_2);

2) экстраполяцией прямых $M_1 = f(L)$ и $M_2 = f(L)$ к нулевому значению M_1 и M_2 получают величину ΔL ;

3) $H = L + \Delta L$.

Эффективную высоту ротационного вискозиметра H подставляют в уравнения. Суть опыта при определении вязкости состоит в измерении крутящего момента при заданной угловой скорости или по угловой скорости при заданном крутящем моменте. Для этих целей вискозиметр ротационный снабжен динамометрическим устройством.

Устройства, применяемые в вискозиметрах ротационных для измерения моментов и угловых скоростей, подразделяются на механические (рис. 3.4, а) и электрические (рис. 3.4, б).

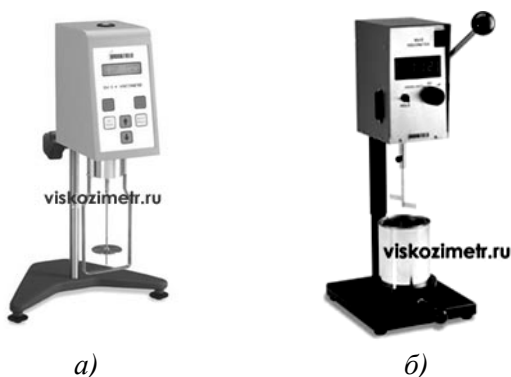


Рис. 3.4. Внешний вид механического ротационного (а) и электроротационного (б) вискозиметров

В настоящее время в вискозиметрии шлаков широко применяют *электроротационные вискозиметры*. В электроротационных вискозиметрах вращение внутреннего цилиндра (шпинделя), погружаемого в расплав, осуществляется при помощи электродвигателей переменного или постоянного тока. При погружении шпинделя, вращающегося с постоянной скоростью, в расплав на валу двигателя возникает тормозящий момент, прямо пропорциональный вязкости расплава. Изменение тормозящего момента вызывает соответствующее изменение электрических характеристик двигателя. Таким образом, измерение вязкости сводится к определению изменений электрических характеристик двигателя, которые обычно регистрируются при помощи мостиковой схемы.

Следует отметить важную особенность ротационных вискозиметров: выполненный из термостойких материалов вискозиметр ротационный может представлять собой высокотемпературный вискозиметр.

Ротационные вискозиметры используются для измерения вязкости сред при температурах от минус 60 °С (масла) до +2000 °С (расплавы металлов и силикатов) и позволяют вести измерения с погрешностью в пределах $\pm 3\text{--}5\%$.

Электрические ротационные вискозиметры позволяют проводить измерение вязкости в пределах 0,01–10 Па·с с точностью $\pm 2\text{--}5\%$ в зависимости от пределов значений вязкости и температурных условий.

Вибрационный метод вискозиметрии. В последние годы широкое распространение получил вибрационный метод измерения вязкости шлаковых и металлических расплавов. Этот метод базируется на определении изменений параметров вынужденных колебаний тела правильной геометрической формы, называемого зондом вибрационного вискозиметра, при погружении его в исследуемую среду. Вязкость исследуемой среды определяется по значениям этих параметров, при этом обычно используется градуировочная кривая вискозиметра (для случая примитивного вибрационного вискозиметра; в целом, не теряя общности, этот принцип переносится и на более сложные приборы).

Вибрационный метод основан на определении изменений параметров вынужденных колебаний тела (пластины, шара, цилиндра) при погружении его в вязкую среду. По значениям этих параметров, обычно используя градуировочную кривую прибора, определяют вязкость жидкости.

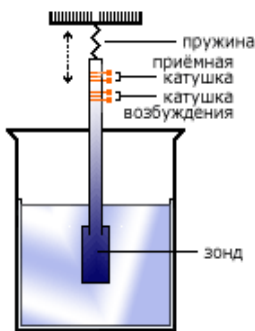


Рис. 3.5. Схема электро-вибрационного вискозиметра

Метод пригоден для измерений в широком диапазоне значений вязкости: от 0,0001 до 100 Па·с. Теоретические основы метода могут быть установлены при рассмотрении плоских колебаний тонкой пластины (зонд на рис. 3.5), закрепленной на упругих растяжках под действием гармонической силы $F_0 \sin \omega \tau$ (ω – частота колебаний; τ – время). Пластина помещена в безграничную вязкую среду вязкостью η и плотностью d .

$$x = A(\beta\lambda) \sin [\omega\tau - \varphi(\beta\lambda)], \quad (3.28)$$

где x – безразмерное смещение; $\lambda = \omega_0/\omega$ – безразмерная частота колебаний; β – безразмерная вязкость.

Уравнение (3.28) показывает, что система совершает гармонические колебания с амплитудой $A(\lambda, \beta)$ и со сдвигом фаз относительно фазы возбуждающей силы $\varphi(\beta, \lambda)$. Следовательно, значения этих параметров могут быть использованы для определения вязкости.

Для сильно вязких жидкостей может быть использован *частотно-фазовый вариант метода*. В этом варианте измеряется частота колебаний системы λ , не погруженной и погруженной в жидкость (ω_0 и ω), при заданном сдвиге фаз, равном $\varphi = \pi/2$.

Для измерения вязкости в интервале 10^{-3} –1 Па·с, который соответствует вязкости шлаковых и металлических расплавов, наиболее подходящим является *амплитудно-резонансный вариант метода*.

В этом варианте частоты колебаний выбирают такой, чтобы амплитуда колебаний A была максимальной. Измеряемым параметром, по которому определяют вязкость, в этом случае является амплитуда колебаний системы.

Для измерения вязкости менее вязких сред, например, металлических расплавов, наиболее подходящим является амплитудно-резонансный вариант вибрационного метода вискозиметрии.

Для малых значений вязкости, когда $\lambda = 1$ и $\varphi = \pi/2$, расчетная формула имеет вид

$$\sqrt{\eta d} = F_0 / (w^{3/2} S \sqrt{10 A}) = C_1 / A. \quad (3.29)$$

Если принять во внимание неучтенные при выводе уравнения (3.29) силы лобового сопротивления, поверхностного натяжения и трения в упругом элементе, которые можно объединить в постоянную C_2 , формула принимает вид

$$\sqrt{\eta d} = C_1 / A - C_2. \quad (3.30)$$

Для каждого прибора производят градуировку для определения постоянных C_1 и C_2 по жидкостям с известной вязкостью.

Вибрационный вискозиметр имеет значительно большую по сравнению с ротационными вискозиметрами чувствительность и также может быть применен для сред температурой до 2000 °С в инертной атмосфере или вакууме при наличии как больших, так и сравнительно малых масс расплавов.

В настоящее время для измерения динамической вязкости широко применяют электронные вибрационные вискозиметры, в которых зонд совершает вынужденные колебания под воздействием импульсов электромагнитного вибратора со встроенным датчиком амплитуды. Вибрационные высокотемпературные вискозиметры с электронным дистанционным управлением могут использоваться в условиях агрессивных сред.

Относительная погрешность измерений при использовании вибрационного вискозиметра составляет $\pm 0,5$ –1 %. При работе с расплавами в интервале 700–1900 °С общая погрешность вискозиметра увеличивается и может составить ± 3 –5 %.

Ультразвуковой метод вискозиметрии. Сущность метода ультразвуковой вискозиметрии заключается в том, что в исследуемую среду погружают пластинку из магнитострикционного материала, называемую зондом вискозиметра на которую намотана катушка, в которой возникают короткие импульсы тока длительностью порядка 20 ± 10 мкс, приводящие к возникновению колебаний. В соответствии с законом сохранения, при колебаниях пластинки в катушке наводится ЭДС, которая убывает со скоростью, зависящей от вязкости среды. Затем при падении ЭДС до определенного порогового значения в катушку поступает новый импульс. Вискозиметр определяет вязкость среды по частоте следования импульсов.

Вискозиметры, действие которых основано на ультразвуковом методе вискозиметрии, нельзя отнести к классу вискозиметров с широким диапазоном измерений. К классу высокотемпературных вискозиметров их также нельзя отнести в силу величины относительной погрешности, возникающей при высокотемпературной вискозиметрии и свойств материалов прибора.

3.3. Методы определения плотности расплавов

Метод гидростатического взвешивания. В методе используется соотношение для массы тела, погруженного в жидкость. Под действием выталкивающей силы масса тела уменьшается на величину массы вытесненной жидкости ΔM :

$$\Delta M = Vd, \quad (3.31)$$

где d – плотность жидкости; V – объем тела погружения.

Для регистрации изменения массы используют весы. В расплав погружают шарик из вольфрама, молибдена или платины, закрепленный на тонком штоке. Использование металлических тяжелых тел погружения обусловлено требованием заниженного центра тяжести подвесной системы для преодоления сил поверхностного натяжения расплава.

На рис. 3.6 показана схема установки для измерения плотности методом гидростатического взвешивания.

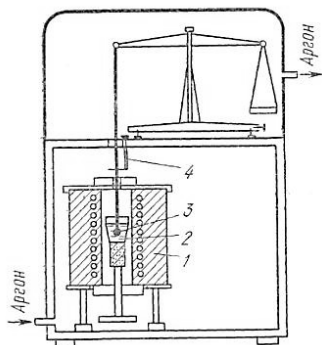


Рис. 3.6. Схема установки для определения плотности расплавов методом гидростатического погружения:

1 – печь; 2 – тигель с исследуемым расплавом; 3 – тело погружения; 4 – шток прикрепления тела погружения к чашке аналитических весов

К одной из чашек аналитических весов 4 прикреплен шток с телом погружения 2, находящегося в тигле с расплавом 3 в печи 1.

Для устранения влияния силы поверхностного натяжения на силу выталкивания тела погружения применяют тела погружения различного объема V_1 и V_2 , закрепленные на штоке постоянного диаметра. Силы F_1 и F_2 , действующие на тела погружения, связаны с их объемом V_1 и V_2 соотношениями:

$$F_1 = V_1 d - 2\pi r \sigma \cos \varphi, \quad (3.32)$$

$$F_2 = V_2 d - 2\pi r \sigma \cos \varphi, \quad (3.33)$$

$$\text{откуда} \quad d = (F_1 - F_2) / (V_1 - V_2), \quad (3.34)$$

где σ – поверхностное натяжение расплава; φ – угол между поверхностью расплава и штоком радиусом r ; d – плотность расплава.

Влияние поверхностного натяжения на плотность расплава составляет 5–10 % от плотности и определяется выражением

$$Ad = (nD\sigma)/(Vg), \quad (3.35)$$

где $D = 2r$; g – ускорение свободного падения.

Этим методом плотность определяют по уравнению

$$d = [P_1 - P_2 + (\sigma \pi n D / g)] / V, \quad (3.36)$$

где P_1 и P_2 – масса тела погружения на воздухе и в расплаве.

Достоинство метода – простота постановки эксперимента.

Экспериментальные трудности: децентрировка тел погружения вследствие действия сил поверхностного натяжения в момент касания тела поверхности расплава, предварительное определение поверхностного натяжения и коэффициента расширения материала тела погружения. Точность метода 0,1–1 %.

Дилатометрический метод. В этом методе экспериментально определяют высоту подъема расплава в капилляре или удлиннном тигле. Плотность находят из выражения

$$d = 4P / \pi D^2 h, \quad (3.37)$$

где D – диаметр капилляра (тигля); h – высота расплава; P – масса расплава.

На рис. 3.7 показана установка для определения плотности жидких металлов методом дилатометрии.

Тигель 1 с расплавом находится в изотермической зоне нагревателя 2 печи сопротивления. Через вакуумное уплотнение 4 подается шток 3, соединенный с микрометром 5, головка которого соединена через понижающий редуктор 6 с электродвигателем 7. При включении электродвигателя шток медленно опускается. В момент касания штока поверхности расплава замыкается цепь, загорается лампочка 9 и срабатывает размыкающее цепь электродвигателя реле 8. Зафиксированное положение штока определяется по шкале микрометра и определяется высота (h) с учетом термического расширения тигля и установки тигля в холостом опыте.

Для измерений плотности низкотемпературных (≤ 1000 °C) металлических расплавов, не взаимодействующих с кварцем, применяется более простой метод – прямое измерение высоты столба расплава, помещенного в кварцевую ампулу, как и показано на рис. 3.8. Отпаянная под вакуумом ампула 1, помещенная в печь 2, просвечивается осветителем 3. Высота подъема распла-

ва в ампуле фиксируется катетометром 4 с точностью 0,001 мм. Точность определения плотности этим методом не превышает 1 %.

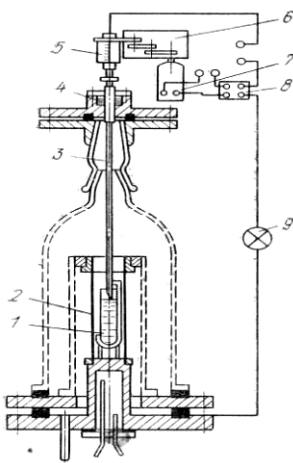


Рис. 3.7. Установка для определения плотности металлических расплавов дилатометрическим методом:

- 1 – тигель с расплавом;
- 2 – нагреватель печи;
- 3 – шток; 4 – вакуумное уплотнение; 5 – микрометр;
- 6 – понижающий редуктор;
- 7 – электродвигатель;
- 8 – реле; 9 – лампочка

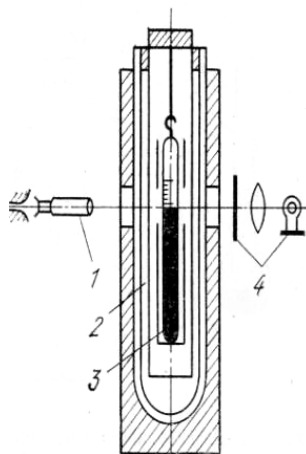


Рис. 3.8. Дилатометрический метод определения плотности расплавов:

- 1 – ампула; 2 – печь;
- 3 – осветитель;
- 4 – катетометр

Пикнометрический метод. Пикнометрия – определение массы известного объема жидкости. Для измерения плотности низкотемпературных расплавов (≤ 1000 °С) (например, жидкого германия) применяют кварцевые, прозрачные пикнометры (рис. 3.9), которые состоят из приемника для исследуемого образца и калиброванного капилляра.

Плотность и температурная зависимость плотности, а также изменение плотности при плавлении определяют, фиксируя высоту подъема уровня жидкой соли (рис. 3.9, а).

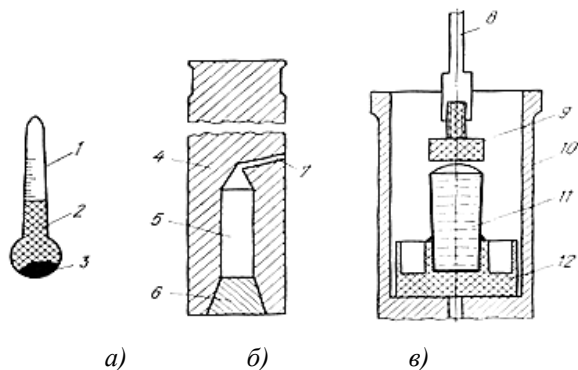


Рис. 3.9. Разновидности пикнометров для определения плотности расплавов:

1 – кварцевая ампула; 2 – расплав NaCl ; 3 – германий; 4 – корпус пикнометра; 5 – внутренняя полость пикнометра; 6 – огнеупорная пробка; 7 – калиброванный капилляр; 8 – держатель; 9 – огнеупорная пластинка; 10 – печь; 11 – тигель с расплавом; 12 – подставка

Плотность высокотемпературных расплавов (например, жидкого железа) измеряют пикнометром, изготовленным из Al_2O_3 (рис. 3.9, б). Жидкий металл заполняет емкость пикнометра через калиброванное узкое отверстие. Перед погружением в расплав пикнометр прогревается, над расплавами в печном пространстве создается вакуум. Внутренний объем пикнометра калибруют при комнатной температуре по ртути. Для заданных температур учитывают изменение внутреннего объема пикнометра. Недостаток метода заключается в следующем: плотность за время одного опыта можно определить только при одной температуре и для одного состава расплава. Сложный в изготовлении пикнометр служит только для одного опыта.

Несколько проще конструкция пикнометра, показанная на рис. 3.9, в. Металл с избытком загружают в тигель 11 и расплавляют в нем. Образовавшийся мениск избытка расплава над тиглем снимают, придавливая верхнюю часть тигля огнеупорной плоской пластинкой 9. Зафиксированный объем расплава кристаллизуется. Затем его взвешивают. Ошибка измерений составляет 0,1–0,01 %.

Метод максимального давления газового пузыря. В этом методе использовано соотношение между давлением p_H в пузыре газа на глубине H в металлической ванне и плотностью расплава d :

$$p_H = \frac{dgH + 2\sigma}{r}, \quad (3.38)$$

где r – радиус пузыря; σ – поверхностное натяжение.

В исследуемый расплав в тигле (рис. 3.10) погружают термопару 5 и капилляр 6, заточенный «на нож».

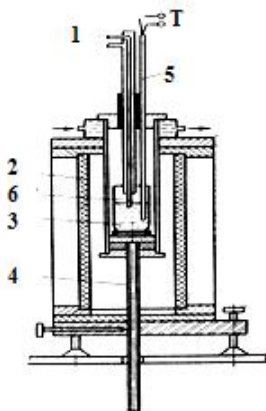


Рис. 3.10. Установка для определения плотности и поверхностного натяжения методом максимального давления газового пузыря:

- 1 – линия подачи инертного газа; 2 – печь сопротивления;
3 – тигель с исследуемым расплавом; 4 – поддерживающий штук;
5 – термопара; 6 – капилляр

По капилляру подают очищенный инертный газ. Когда давление внутри пузыря превысит давление металла, происходит отрыв пузыря от капилляра. Давление в пузыре в момент его отрыва определяют манометром, заполненным жидкостью с известной плотностью, в линии подачи инертного газа. Для определения плотности расплава определяют давление отрыва пузыря от капилляра на разной глубине погружения капилляра.

Если ΔH – разность величин максимального давления газа в пузыре в сантиметрах манометрической жидкости на разных горизонтах, а ΔH_l – разность уровней, где производили измерения максимального давления газа в пузыре, то

$$\Delta H = \Delta H_l d_l, \quad (3.39)$$

где d – плотность манометрической жидкости; d_l – плотность исследуемого расплава.

Трудность метода состоит в необходимости поддержания постоянства размеров капилляра для воспроизводимости результатов, что затруднительно при высоких температурах. Определив плотность расплавов, этим же методом определяют поверхностное натяжение расплавов по уравнению (3.38). Ошибка в измерении плотности составляет 1,0–0,5 %.

Метод проникающего излучения. Очевидные преимущества для измерения физических характеристик металлических расплавов имеют бесконтактные методы. В этой связи интерес представляет рассмотрение бесконтактных методов определения плотности расплавов по ослаблению проникающего излучения и неподвижной (лежащей) капли. Ослабление интенсивности излучения J веществом без учета рассеяния выражается формулой

$$J = J_o e^{-\mu dx}, \quad (3.40)$$

где J_o – интенсивность излучения при отсутствии поглощающего слоя толщиной x ; d – плотность вещества; μ – массовый коэффициент поглощения.

Ослабление интенсивности излучения от значения от J_1 до J_2 при повышении температуры от T_1 до T_2 может быть выражено следующим образом:

$$\ln \frac{J_1}{J_2} = -\mu (d_2 x_2 - d_2 x_1), \quad (3.41)$$

$$\Delta d = -\frac{1}{\mu x [\ln J_2 / J_1]}. \quad (3.42)$$

Как видно из уравнений (3.41) и (3.42), абсолютные измерения плотности возможны лишь при определении массового коэффициента поглощения, его зависимости от температуры и состава, что представляет собой сложную задачу. Метод может служить источником информации о способности расплавов к поглощению и рассеянию излучений и применим к определениям плотности, при известной зависимости μ от температуры и состава расплавов. Тигель с расплавом в кварцевой трубке помещают в печь. Тигель перемещают в вертикальном направлении, что позволяет просвечивать различные участки расплава.

В кожухе и экранах печи имеются отверстия, закрытые слюдой для прохождения γ -лучей. Источником γ -излучения служит ^{60}Co радиоактивностью в 100–200 мкюри, который помещают в свинцовый контейнер. Пучок коллимируется свинцовой диафрагмой. Для регистрации излучения применяют, как правило, сцинтилляционный счетчик и фотоумножитель.

Метод геометрии капли для определения плотности металлов. Форма неподвижно лежащей капли жидкости на несмачиваемой подложке зависит от сил поверхностного натяжения жидкости и от ее плотности или массы (рис. 3.11).

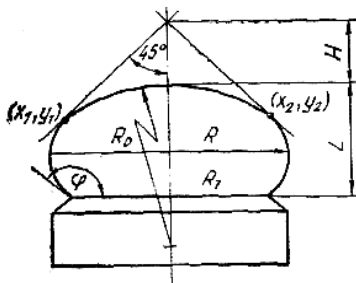


Рис. 3.11. Форма капли и размеры к расчету ее объема

Плотность связана с размерами и формой капли уравнением Лапласа

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{z}{a^2}, \quad (3.43)$$

$$a^2 = \frac{\sigma}{dg}, \quad (3.44)$$

где a – капиллярная постоянная; σ – поверхностное натяжение; g – ускорение свободного падения; R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны в точке с ординатой z , отсчитываемой от плоской поверхности.

Переменное положение ординаты z и изменения радиусов кривизны не позволяют проинтегрировать конечную форму уравнения капли (3.43), поэтому используют различные методы приближенного расчетного объема капли. Эта задача была решена Башфортом и Адамсом, составившими на основе численного интегрирования таблицы для определения объема и капиллярной постоянной через геометрические параметры лежащей капли (рис. 3.11): φ – угол между основанием капли с подложкой, отношение L/R_o (L – высота капли, R_o – радиус кривизны привершине капли); R_o^2/a^2 . Размеры капли определяют на фотоснимке. Составленные таблицы дают численную зависимость между объемом капли V , R_o^2/a^2 и φ , что позволяет использовать их для определения удельного объема или плотности жидкостей.

Наиболее простой и точный метод определения объема по форме жидкой капли предложен В. Н. Еременко, составившего промежуточные таблицы для расчета объема и поверхностного натяжения на основе таблиц Башфорта и Адамса по методу Дорзея, которые дают зависимости:

$$\frac{a^2}{r^2} = f \frac{H}{R}, \quad (3.45)$$

$$\frac{R_o^2}{a^2} = f \frac{H}{R}, \quad (3.46)$$

где a – капиллярная постоянная; R , r – радиус увеличенной капли на фотоснимке и действительный радиус соответственно; H – высота от вершины капли до пересечения касательных под углом 90° к капле (рис. 3.11).

Высоту H находят из соотношения

$$\frac{H + n}{m} = \operatorname{tg} 45^{\circ} = 1, \quad (3.47)$$

$$H = m - n. \quad (3.48)$$

Составив отношение H/R , по вышеуказанным таблицам находят значения a^2/r^2 и R^2/a^2 . Произведение этих величин дает отношение L/R_o . Измерив R на фотоснимке, находят R_o . Далее по отношениям L/R_o и R^2/a^2 , линейно интерполируя по обоим параметрам, находим угол φ . По таблице Башфорта и Адамса определяем два значения β и z/b так, чтобы величины полученных данных находились между ними. Интерполируя по φ и β , находят по таблице Башфорта и Адамса величину V/r_o^3 , соответствующую заданным значениям φ и β , после чего можно определить объем капли V , и соответственно, удельный объем или плотность жидкости.

3.4. Методы измерения поверхностного натяжения расплавов

Измерение поверхностного натяжения методом максимального давления в газовом пузыре. Метод максимального давления в газовом пузыре является одним из наиболее распространенных. Измерение поверхностного натяжения расплавов при высоких температурах этим методом основано на определении максимального давления, необходимого для продавливания пузыря инертного газа через капилляр, опущенный на определенную глубину в исследуемый расплав, или для выдавливания капли жидкости. Общее давление в пузыре газа (p), сформированном на срезе капилляра радиуса (r), погруженного на глубину (h) в исследуемый расплав, равно сумме гидростатического и капиллярного давления, определяемого силами поверхностного натяжения:

$$p = gh (d_1 - d_2) + 2 \sigma, \quad (3.49)$$

где d_1 и d_2 – плотность расплава и инертного газа.

Формирование газового пузыря на срезе толстостенного капилляра, погруженного на определенную глубину в несмачивающую жидкость, изображено на рис. 3.12.

Допустим, что при перемещении поверхности жидкости внутри капилляра и по его срезу краевой угол смачивания θ остается постоянным. При достаточно медленном создании избыточного давления поверхность жидкости из исходного положения 1 начнет перемещаться вниз (рис. 3.12) и достигнет некоторого положения, при котором дальнейшее увеличение давления вызовет выпрямление мениска, а не перемещение его, поскольку такое перемещение было бы связано с увеличением краевого угла смачивания, а по условию этот угол должен оставаться постоянным.

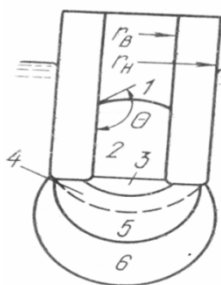


Рис. 3.12. Схема формирования газового пузыря на срезе капилляра:

1-6 – положения газового пузыря

При некотором давлении мениск жидкости станет плоским, и поверхность раздела займет положение 2. Для этого положения мениска $p_2 = gdh$. Последующее увеличение давления приведет к формированию пузыря, его кривизна с повышением давления будет увеличиваться, как это следует из уравнения Лапласа.

В положении 3 радиус формирующегося пузыря равен $R_3 = r_g \sin \theta$, а капиллярное давление изменится от $p_{\kappa(2)} = 0$ до $p_{\kappa(3)} = 2\sigma / R_3$.

Следовательно, в положении 3 общее давление равно

$$p_3 = gdh + (2\sigma \sin \theta) / r_g. \quad (3.50)$$

Далее пузырь при незначительном повышении давления переместится из положения 3 в положение 4. Для положения 4 общее давление равно

$$P_4 = gdh + (2\sigma \sin \theta) / r_n, \quad (3.51)$$

причем $p_4 < P_3$, так как $p_{\kappa(3)} > P_{\kappa(4)}$.

Таким образом, в положении 3 давление в пузыре, формирующемся на внутреннем диаметре капилляра, максимально по сравнению с предшествующим или последующим положениями.

При дальнейшем увеличении давления пузырь займет положение 5, тогда

$$P_5 = gdh + (2\sigma/r_n). \quad (3.52)$$

Дальнейшее возрастание давления приведет к перемещению пузыря в положение 6, быстрому увеличению радиусов кривизны поверхности раздела, уменьшению давления и разрушению пузыря.

Метод не зависит от краевого угла смачивания при условии $p_5 \geq P_3$, т. е. при $r_6/r_n \geq \sin\theta$. Пользуясь этим соотношением, можно выбрать капилляр, для которого максимальное давление соответствует формированию пузыря на наружном срезе капилляра, т. е. можно не учитывать краевой угол смачивания.

Поверхностное натяжение жидкостей, смачивающих материал капилляра, целесообразно измерять методом максимального давления в газовом пузыре при помощи толстостенных капилляров, а σ расплавов, несмачивающих материал капилляра, измерять при помощи капилляров ножевой толщины.

Эксперимент по измерению поверхностного натяжения должен быть тщательно подготовлен, так как на поверхностное натяжение расплава могут влиять не только изучаемые добавки, но и различные посторонние примеси. Инертный газ необходимо предварительно тщательно очистить от кислорода, паров воды, органических веществ и примесей, которые могли бы адсорбироваться на поверхности расплава.

При измерении поверхностного натяжения методом максимального давления в газовом пузыре необходимо точно определять глубину погружения капилляра в расплав. В ряде случаев это связано со значительной погрешностью. Для устранения этого недостатка можно применять несколько видоизмененный вариант метода с использованием двух капилляров различного диаметра, погружаемых на одинаковую глубину (*способ Сагдена*). В этом варианте для расчета поверхностного натяжения можно пользоваться формулой

$$\sigma = 1/2[(p_1 - p_2)/(1/x_1 - 1/x_2)], \quad (3.53)$$

где x_1 и x_2 – эффективные радиусы капилляров, вычисляемые

методом последовательных приближений; p_1 и p_2 – максимальные давления в газовых пузырях.

Метод максимального давления в газовом пузыре позволяет определить поверхностное натяжение с точностью 2–10 %.

Измерение поверхностного натяжения методом неподвижной капли. Метод неподвижной или лежащей капли в настоящее время широко применяется для измерения поверхностного натяжения расплавов при высоких температурах и является, по-видимому, самым точным.

Форма капли жидкости, лежащей на твердой несмачиваемой или плохо смачиваемой подложке, зависит от поверхностного натяжения σ , разности плотностей газовой и жидкой фаз, ускорения свободного падения g и количества фазы, образующей каплю (рис. 3.13).

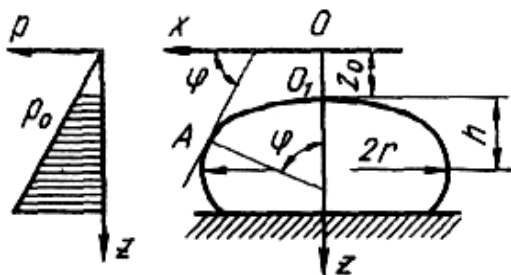


Рис. 3.13. Схема капли и выбор системы координат

Избыточное давление, вызываемое в жидкости кривизной поверхности, пропорционально кривизне и поверхностному натяжению. Эти величины связаны уравнением Лапласа. Избыточное давление уравнивается гидростатическим, пропорциональным координате z (рис. 3.13):

$$\Delta p = g \Delta z , \quad (3.54)$$

$$\sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = g \Delta z , \quad (3.55)$$

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{z}{a^2}, \quad (3.56)$$

где a^2 – капиллярная постоянная; R_1 – радиус кривизны кривой меридиального сечения; R_2 – радиус кривизны в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа и равный отрезку AC .

Для вычисления поверхностного натяжения каплю фотографируют и на снимке измеряют величины h и r . Один из наиболее надежных способов расчета основан на использовании таблиц Башфорта и Адамса или таблиц, составленных на их основе. Расчет с использованием таблиц Башфорта и Адамса может применяться только для капель, у которых $z/h \leq 2,1$. В таблицах Башфорта и Адамса приведены теоретические формы капель с точностью до пятого знака. Эти таблицы являются наиболее надежной основой для вычисления поверхностного натяжения на основе опытных данных и представляют собой зависимости между критериями: $\beta = R^2/a^2$; z_0/R_0 ; $x\phi/R_0$.

Метод неподвижной капли считается в настоящее время одним из самых надежных способов определения поверхностного натяжения в области высоких температур, его точность находится в пределах 0,5–3 %.

Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли. Этот метод применяют для измерения поверхностного натяжения активных и тугоплавких металлов, для которых трудно подобрать материалы капилляров или подложек. Метод основан на анализе условий равновесия висящей капли (рис. 3.14).

Для сечения отрыва капли справедливо соотношение

$$2\pi x \sigma \sin\phi = Vdg + \pi x^2 \Delta p. \quad (3.57)$$

В точке 0 один радиус кривизны равен R_1 , а второй ∞ . На основе формулы Лапласа получаем

$$\Delta p = \sigma/R_1. \quad (3.58)$$

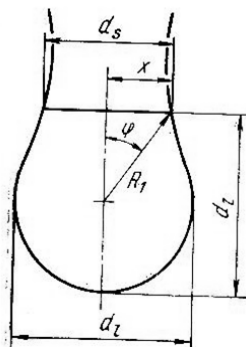


Рис.3.14. Схема висящей капли

Подставляя выражение (3.58) в формулу (3.57), получаем

$$2\pi x \sigma \sin \varphi = Vdg + \pi x^2 (\sigma / R_1), \quad (3.59)$$

$$Vdg = \sigma (2\pi x \sin \varphi - \pi x^2 / R_1), \quad (3.60)$$

где V – объем капли; d – плотность капли.

Метод висящей капли применяют в основном для получения ориентировочных результатов и различного рода технологических испытаний.

3.5. Методы измерения электрической проводимости расплавов

К числу важнейших физических свойств металлических расплавов относятся их электрическая проводимость и магнитная восприимчивость. Их изучение позволяет получить дополнительные данные об электронном строении и характере связей в жидких металлах, шлаках и других неметаллических расплавах. Механизм электрической проводимости в металлических расплавах и твердых металлах принципиально не различается.

Переход металла из твердого в жидкое состояние сопровождается некоторыми изменениями электрических свойств: при плавлении удельное электрическое сопротивление большинства металлов увеличивается в 1,5–2 раза.

Иной механизм и характер электрической проводимости имеют расплавленные шлаки. Электрическая проводимость оксидных расплавов близка к электрической проводимости типичных электролитов (хлористых солей щелочных металлов) и зависит от состава шлака и температуры. Удельная электрическая проводимость двойных и многокомпонентных оксидных расплавов, состоящих из CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO сравнительно невелика и составляет $0,1\text{--}2,0 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Электрическая проводимость резко возрастает (до $100\text{--}270 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) у расплавов на основе FeO , MnO , TiO_2 , Cr_2O_3 , что связано с наличием в этих шлаках электронной проводимости наряду с ионной. Существенное различие в $10^5\text{--}10^6$ раз значений электрической проводимости расплавленных металлов и шлаков предопределяет и различие методов ее измерения. Если для оксидных расплавов используют преимущественно контактные методы, причем чаще всего относительные, то для жидких металлов применяют абсолютные контактные, а также бесконтактные методы измерения.

В *контактных методах* основное внимание уделяется конструкции измерительной ячейки и подбору материалов электродов, капилляров и тиглей, с которыми оксидный или металлический расплав контактирует в процессе экспериментов – материалы электродов, капилляров и тиглей не должны растворяться или взаимодействовать с расплавами. Кроме того, в местах контактов электродов с расплавом не должно возникать побочных электрических эффектов (т. э. д. с, э. д. с. гальванических элементов и др.), которые влияют на точность измерений. При определении электрической проводимости металлических или оксидных расплавов можно воспользоваться электрическими измерительными схемами, широко используемыми для измерения электрической проводимости твердых веществ.

Бесконтактные методы измерения электрической проводимости расплавленных металлов в большинстве своем являются относительными, поэтому в этих методах особое значение придается точности калибровки приборов и исключению побочных явлений (испарения металла, его взаимодействия с тиглем и др.).

Для измерения магнитной восприимчивости слабомагнитных веществ, к которым относятся жидкие металлы и сплавы, используют две группы методов, основанных на измерении величин:

- силы, действующие на образец, помещенный в неоднородное магнитное поле (*пондеромоторные методы*);
- изменения коэффициента взаимо-или самоиндукции катушки, в который введен исследуемый образец.

Контактные методы измерения электрической проводимости жидких металлов. В основу контактного метода измерений электрической проводимости жидких металлов положен закон Ома. На фиксированном участке проводника из жидкого металла, имеющего длину l и площадь поперечного сечения S , определяется электрическое сопротивление R_x . Исходя из соотношения, устанавливают значение удельной электрической проводимости металла

$$\rho = 1/\sigma = SR_x/l, \quad (3.61)$$

Наиболее удобной формой образца, соответствующей внутренним очертаниям измерительной ячейки, является цилиндр. Измерения размеров проводника и особенно его диаметра должны быть выполнены с высокой точностью.

На рис. 3.15 показана схема установки для измерения электрического сопротивления тугоплавких металлов, в которой использована ячейка, погружаемая в расплав.

Корпус ячейки изготовлен из магнезита или алунда. В нем укреплены две калиброванные алундовые трубки (диаметром 5–7 мм, длиной 80 мм), в каждую из которых помещено два вольфрамовых электрода. Температуру металла измеряли термомпарой, подведенной под дно тигля. Перед началом нагрева установку вакуумировали, а затем заполняли очищенным гелием. Измерения проводили по схеме вольтметр-амперметр потенциометрическим методом с одновременной регистрацией температуры на электрическом потенциометре. Относительная ошибка при измерении удельного сопротивления расплавов железа составляла около 2 %. Установка позволяет проводить измерения и после кристаллизации металла.

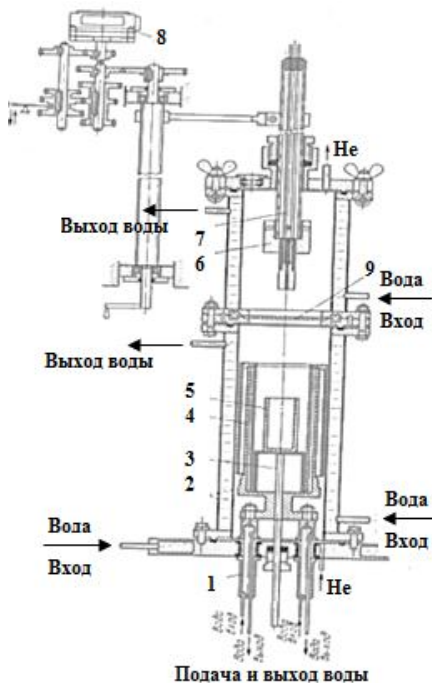


Рис. 3.15. Схема установки для измерения электрического сопротивления при помощи ячейки, погружаемой в расплав;

1 – токоподводы; 2 – водоохлаждаемый корпус; 3 – термпарный наконечник; 4 – графитовый нагреватель; 5 – тигель; 6 – ячейка из магнетита; 7 – вольфрамовые электроды; 8 – электропривод; 9 – заслонка

Для измерения электропроводности расплавленных шлаков используют ячейки, представляющие собой цилиндрический тигель, в котором в расплав погружены один (рис. 3.16, а) или два электрода (рис. 3.16, б). В ячейке типа электрод-электрод тигель обычно изготавливают из непроводящего огнеупорного материала (алунда, магнетита, циркона и др.). В ячейке типа электрод-тигель для изготовления тигля обычно используют токопроводящие материалы (графит, молибден, железо и др.). Для определения электрического сопротивления используют метод моста переменного тока или вольтметра-амперметра.

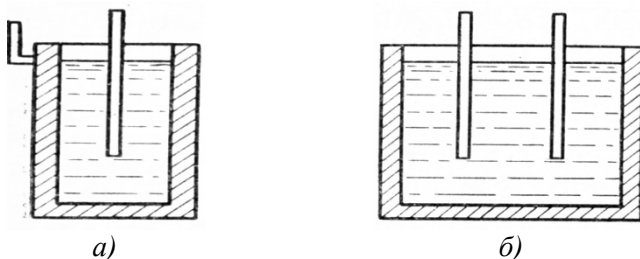


Рис. 3.16. Ячейки для измерения электрической проводимости шлаковых расплавов типов электрод – тигель (а) и электрод – электрод (б)

Бесконтактные методы измерения электрической проводимости металлургических расплавов. Из бесконтактных методов измерения электрической проводимости жидких металлов наибольшее распространение получили *метод вращающегося магнитного поля*, в которое помещается исследуемый проводник. Мерой проводимости в этом случае является момент сил, действующих на проводник. Расчет момента сил M , действующего на образец металла с удельной электрической проводимостью σ , находящегося в однородном поле напряженностью H , приводит к следующему уравнению:

$$M = \frac{2\pi\sigma\omega H^2 R^2}{15c^2}, \quad (3.62)$$

где ω – частота вращения магнитного поля; c – скорость света, см/с.

Если известен момент закручивания упругой нити, по уравнению (3.62) можно определить абсолютные значения удельной электрической проводимости.

В методе, разработанном Регелем А. Р., рассматривается система, состоящая из проводящей сферы радиусом R . Сфера подвешена на упругой нити и помещена во вращающееся магнитное поле, создаваемое катушками (рис. 3.17). Система подобна асинхронному электродвигателю, различие состоит в том, что ротор заменен исследуемым образцом, а в статоре для получения однородного магнитного поля отсутствует железо.

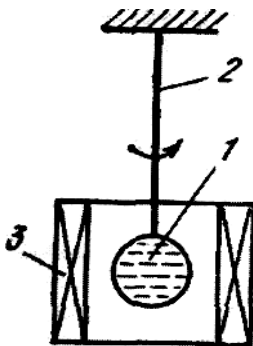


Рис. 3.17. Схема бесконтактного измерения электрической проводимости расплавов во вращающемся магнитном поле:

1 – сфера с металлом; 2 – упругая нить; 3 – катушки

3.6. Методы измерения магнитной восприимчивости расплавов

Для измерения магнитной восприимчивости твердых и жидких металлов обычно используют методы, основанные на измерении силы, которая действует на образец, помещенный в неоднородное магнитное поле.

На образец с магнитным моментом M в неоднородном магнитном поле напряженностью H действует сила, составляющая которой по оси Z равна

$$f_z = M (\partial H / \partial z). \quad (3.63)$$

Поскольку

$$M = \delta m = m \chi H, \quad (3.64)$$

то

$$f_z = m \chi H (\partial H / \partial z), \quad (3.65)$$

где χ – магнитная восприимчивость; m – масса образца; δ – удельная намагниченность.

Измеряя силу f_z и зная произведение $H(\partial H / \partial z)$, можно определить магнитную восприимчивость образца.

В методе Фарадея исследуемый образец помещают непосредственно в область максимального градиента поля и размер

образца выбирают так, чтобы в его объеме не происходило существенного изменения магнитной напряженности поля.

В этом случае предварительно измеряют χ_0 вещества с известным значением магнитной восприимчивости.

Тогда

$$\chi = (m/m_0) \chi_0 [f_z / (f_z)_0], \quad (3.66)$$

где χ и χ_0 – удельная восприимчивость исследуемого образца и эталона; m и m_0 – массы образца и эталона.

Установки для измерения магнитной восприимчивости при высоких температурах включают источник внешнего магнитного поля, силовой прибор для измерения силы f_z , систему нагрева образца, прибор для контроля и измерения температуры образца и вспомогательные системы (систему откачки, измерители давления, систему очистки инертного газа и др.). В качестве источника внешнего магнитного поля используют электромагнит, а для регистрации силы – микровесы. Нагрев образца осуществляют при помощи печи сопротивления, а измерение температуры – термопарой или оптическим пирометром. Точность измерений величины χ составляет $\pm 0,5$ до 1500°C и $\pm 1,0\%$ выше 1500°C .

Достаточно часто для определения магнитной восприимчивости используют так называемые магнитные весы – приборы, действующие по принципу маятниковых, крутильных или рычажных весов и применяемые для измерения магнитной восприимчивости тел, анизотропии восприимчивости, реже вертикальной и горизонтальной составляющих напряженности магнитного поля Земли.

Восприимчивость магнитного материала определяется по силе, с которой исследуемый образец, имеющий форму длинного цилиндра, втягивается в поле электромагнита (метод Гуи), или по силе, действующей на образец малого размера, помещенный в неоднородное магнитное поле (метод Фарадея). Обычно пользуются нулевым методом измерений, компенсация силы или момента сил в этом методе осуществляется силой взаимодействия специальных электромагнитов. Градуировку магнитных весов проводят с помощью стандартных веществ с известной магнитной восприимчивостью, определённой по их кривым намагничивания.

Чувствительность таких весов достигает 10^{-8} н на одно деление шкалы, погрешность относительных измерений $\sim 1\%$.

Контрольные вопросы:

1. Поясните на примерах роль физических свойств расплавов – вязкости, плотности и поверхностного натяжения – на протекание металлургических процессов.

2. Дайте определение и поясните физическую сущность свойств жидкости: вязкости, плотности и поверхностного натяжения.

3. Покажите взаимосвязь физических свойств жидкости вязкости, плотности и поверхностного натяжения.

4. Электрическая проводимость и магнитная восприимчивость расплавов и их роль в металлургических процессах.

5. Перечислите основные методы измерения вязкости металлургических расплавов.

6. Определение вязкости жидкостей методом капиллярного истечения.

7. Определение вязкости жидкостей методом падающего шарика.

8. Определение вязкости жидкостей ротационными методами.

9. Вибрационный метод вискозиметрии.

10. Перечислите основные методы измерения плотности расплавов.

11. Определение плотности расплавов методом гидростатического взвешивания.

12. Определение плотности расплавов дилатометрическим методом.

13. Определение плотности расплавов пикнометрическим методом.

14. Определение плотности расплавов методом максимального давления газового пузыря.

15. Определение плотности расплавов методом проникающего излучения.

16. Определение плотности расплавов методом геометрии капли.

17. Перечислите основные методы измерения поверхностного натяжения расплавов.
18. Измерение поверхностного натяжения методом максимального давления в газовом пузыре.
19. Измерение поверхностного натяжения методом неподвижной капли.
20. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли.
21. Дайте характеристику и поясните сущность контактных методов определения электрической проводимости металлургических расплавов.
22. Дайте характеристику и поясните сущность бесконтактных методов определения электрической проводимости металлургических расплавов.
23. Методы определения магнитной восприимчивости расплавов.

ГЛАВА 4. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

4.1. Методы измерения давления паров металлов и их соединений

Давление насыщенного пара является одной из важнейших термодинамических характеристик химических элементов и их соединений. Давление пара над жидкостью или твердым телом определяется их природой и температурой. Определение давлений паров металлов и их соединений в широком интервале температур, имеет большое значение для теоретического обоснования и установления оптимальных условий протекания ряда металлургических процессов, основанных на явлениях испарения, возгонки и конденсации. К подобным процессам относятся дистилляционные и ректификационные способы получения металлов, металлотермии в вакууме, процессы хлорирующего обжига и др. Кроме того, явления испарения и возгонки имеют место при вакуумной плавке и вакуумной обработке металлов и при получении металлов при помощи транспортных реакций. Наряду с определением давления паров большое теоретическое и прикладное значение имеет измерение скоростей испарения и возгонки металлов и их соединений. Измерение давления пара является также одним из методов определения активностей компонентов в реальных растворах, в частности в металлургических расплавах.

Зависимость давления насыщенного пара чистого вещества от температуры выражается *уравнением Клаузиуса-Клапейрона*:

$$d \ln p = \frac{\lambda dt}{RT^2}, \quad (4.1)$$

где λ – теплота испарения или сублимации.

Если допустить, что скрытая теплота испарения не зависит от температуры, то уравнение (4.1) после интегрирования приобретает упрощенную форму

$$\lg p = -\lambda/(2,303 RT) + \text{const} \quad (4.2)$$

или в общем виде

$$\lg p = A - B/T, \quad (4.3)$$

где $B = \lambda/(2,303R)$; A – константа интегрирования.

Уравнение (4.3) справедливо для сравнительно небольшого температурного интервала, однако оно широко используется при обработке экспериментальных данных. Это уравнение удобно в том отношении, что экспериментальные данные давления паров при различных температурах должны укладываться на прямую на графике зависимости $\lg p$ от $1/T$.

Давления паров чистых металлов в широком интервале температур приведены на рис. 4.1.

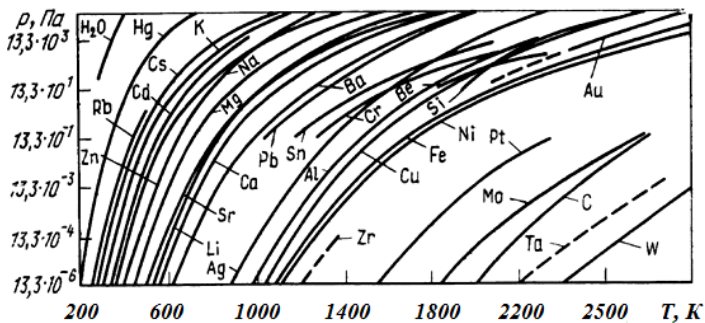


Рис. 4.1. Зависимость давления паров металлов p от температуры T

Для измерения давления насыщенных паров веществ применяют различные методы, которые можно разделить на следующие группы:

- статические (прямые и косвенные);
- точек кипения;
- переноса пара потоком инертного газа (метод струи);
- испарения с открытой поверхности в вакууме (метод Лэнгмюра);
- эффузии Кнудсена;
- изотопного обмена.

Статические методы. В статических методах исследуемое вещество помещают в изолированный сосуд и длительное время выдерживают при строго определенной температуре для установления равновесия между конденсированной фазой и паром. Обычно перед нагревом сосуд с веществом предварительно вакуумируют. Измерение равновесного давления пара производят или различными манометрами (*прямые методы*) или определением количества пара вещества, находящегося в определенном объеме (*косвенные методы*).

В *прямых статистических методах* для измерения давления пара используют ртутные, спиральные, мембранные, радиационные и другие манометры. *Ртутные манометры* применяют для измерения сравнительно высоких давлений (от 0,1 кПа до 0,1 МПа, т. е. от 1 мм рт. ст. до 1 атм) паров веществ, не взаимодействующих со ртутью и не конденсирующихся в условиях измерения. Температурный предел их применения обычно ограничен 100 °С.

Для измерения давления паров при более высоких температурах, в частности, жидких металлов, можно воспользоваться вариантом компенсационного метода. Расплавленный металл помещают в U-образную трубку, один конец которой запаян, другой присоединен к вакуумной системе, баллону с инертным газом и манометру. В печи, в которую помещена U-образная трубка с металлом, имеется окно, через которое можно наблюдать за уровнями металла в коленях трубки. Изменяя давление инертного газа, контролируемое ртутным манометром, выравнивают уровни металла в U-образной трубке. Давление инертного газа соответствует давлению паров металла.

При помощи мембранных и спиральных манометров можно проводить измерение давления паров веществ до 1000–1200 °С, причем они позволяют работать с агрессивными по отношению к ртути парами, (например, хлоридов, иодидов, оксихлоридов и др.). Мембранные и спиральные манометры изготавливают из кварца или стекла и обычно монтируют совместно с реакционным сосудом в одной и той же печи. Чувствительность мембранных манометров зависит от его размеров и может достигать 1,333–13,33 Па (0,01–0,1 мм рт. ст.). Пределы измерений составляют до 20–25 кПа. Установка, в которой использован мембранный манометр, показана на рис. 4.2.

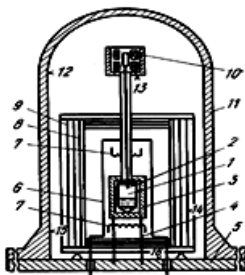


Рис. 4.2. Схема установки для измерения давления паров металлов при помощи мембранного манометра:

- 1 – измерительная камера; 2 – мембрана; 3 – молибденовый блок;
 4 – вольфрамовые стержни; 5 – основание; 6 – основной нагреватель;
 7 – торцовый нагреватель; 8 – молибденовые экраны;
 9 – фарфоровый изолятор; 10 – индуктивный датчик;
 11 – оболочка высокого давления; 12–16 термопары

Измерительная камера 1 (пьезометр) представляет собой сварной тонкостенный цилиндр с коническим дном. В верхней его части имеется дифференциальный манометр с мембраной 2. Для создания по высоте пьезометра однородного температурного поля он помещен в термостатирующий молибденовый блок 3. Блок укреплен четырьмя вольфрамовыми стержнями 4 к основанию 5 и помещен в печь, состоящую из основного нагревателя 6 (из листового тантала) и двух торцовых 7. Пьезометр и блок заключены в термоизолирующую оболочку, включающую пять молибденовых экранов 8 и фарфоровый изолятор 9. Мембрана через тугоплавкий немагнитный стержень соединена с индуктивным датчиком 10, который присоединен к показывающему гальванометру. Вся система помещена под оболочку высокого давления 11. Для контроля температуры служат термопары 12–16. В установку подают инертный газ, который используют для компенсации давления паров металлов. Давление измеряют грузопоршневыми манометрами класса 0,02 и манометром абсолютных давлений. Чувствительность индуктивного датчика 5 дел/мм рт. ст. Общая относительная ошибка при определении давления паров цезия при 860–1060 К ~ 0,5 %. Недостатком установки является необходимость учета изменения «нуля» в зависимости от температуры вследствие непостоянства механи-

ческих свойств мембраны и различия температур в разных частях пьезометра.

Косвенные статические методы определения давления паров основаны на различных явлениях, характеристики которых функционально связаны с количеством пара вещества, находящегося в определенном объеме. В этих методах давление пара может быть определено по его массе, на основе его радиоактивности, оптической плотности (*атомно-адсорбционный метод*), а также по ионизационным характеристикам пара.

В атомно-адсорбционном методе температурная зависимость давления пара и теплоты испарения при возгонке определяется по атомным спектрам поглощения. Этот метод может быть использован как для чистых металлов, так и для сплавов; в последнем случае метод позволяет определить парциальные давления отдельных компонентов.

Представляет интерес один из вариантов *ионизационного метода*, так называемый *метод вспышки*, предназначенный для измерения сверхнизких давлений пара (интервал измеряемых давлений $1,01 \cdot 10^{-8}$ – $1,01 \cdot 10^{-12}$ Па).

Метод точек кипения. В *методе точек кипения* используется явление резкого увеличения скорости испарения или возгонки, наступающее при равенстве давления насыщенного пара внешнему давлению. Применительно к жидкостям такой момент соответствует ее кипению. В связи с тем, что в вакууме кипение жидкости переходит на испарение с открытой поверхности, это обстоятельство ограничивает нижний предел измеряемых давлений пара, обычно составляющий $\sim 10^2$ Па. Верхний предел может составлять $\sim 2 \cdot 10^7$ – $3 \cdot 10^7$ Па (до 200–300 атм), поэтому метод точки кипения применяют в основном для определения давления пара легколетучих веществ. Точность и надежность метода зависят от точности фиксирования момента закипания или резкого увеличения скорости возгонки. Метод точек кипения может быть осуществлен в двух вариантах. В первом (*изобарическом*) варианте фиксируют момент кипения при изменяющейся температуре и постоянном давлении инертного газа. Во втором (*изотермическом*) варианте момент кипения определяют при постоянной температуре и непрерывно изменяющемся давлении инертного газа. Предпочтителен изотерми-

ческий вариант, в котором более четко выражен переход от диффузионного к кинетическому режиму испарения, т. е. излом на кривой зависимости потери массы от изменения давления выявляется наиболее отчетливо.

Предложен целый ряд конструкций приборов, в основу которых положены оба варианта метода. Момент кипения расплава в них определяют различными способами: по изменению массы образца, температуры пара, радиоактивности конденсата, а также термографическим способом.

Некоторые металлические расплавы склонны к перегреву выше температуры кипения, что необходимо учитывать для исключения существенных ошибок. Для устранения этого явления рекомендуется, например, в изобарическом варианте в качестве реакционного сосуда использовать трубки малого диаметра (несколько миллиметров) или применять диафрагмы. Эти меры ограничивают процесс диффузии и обеспечивают закипание расплава при температуре, при которой имеет место равенство давлений насыщенного пара и инертного газа. Практикуется также введение в расплав измельченного кварца или другого инертного по отношению к расплаву огнеупорного материала, который служит своего рода интенсификатором кипения. Кроме того, при изобарическом варианте нагрев расплава необходимо проводить с малой скоростью (несколько градусов в минуту), а при изотермическом варианте снижение давления должно происходить медленно.

В качестве примера конструктивного оформления прибора, основанного на изобарическом варианте, на рис. 4.3 представлена схема *установки Бекера*, предназначенной для измерения высоких давлений паров до $3 \cdot 10^7$ Па.

На установке определялись давления паров легколетучих металлов и сплавов (Cd, Zn, Cd–Си и др.), а также давление паров серы вплоть до критической точки. Установка включает печь *I* – реактор высокого давления, внутрь которого вводят аргон.

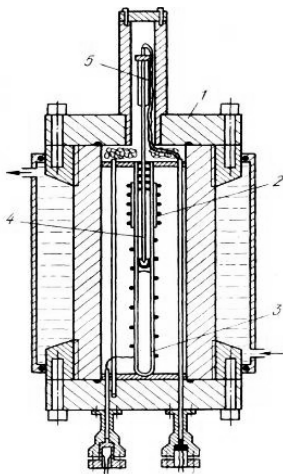


Рис. 4.3. Схема установки для измерения высоких давлений паров веществ методом точек кипения
 1 – печь; 2 и 3 – обмотки;
 4 – кварцевая трубка-сифон;
 5 – термопара

Для измерения давления использовали эталоны Бурдона, которые перекрывали диапазон от 10^5 до $3 \cdot 10^7$ Па (от 1 до 300 атм). Печь имеет две обмотки 2 и 3, которые позволяют создавать зону с постоянной температурой протяженностью порядка 5 см.

По оси печи расположена кварцевая трубка-сифон 4, в которую помещен расплав. В рабочей части трубка имеет диаметр канала, равный 5 мм. Для фиксирования температуры при определенном давлении аргона, при которой происходит кипение расплава, служит термопара 5. Конiec термопары помещен в нижнюю часть трубки.

Во избежание перегрева расплава выше температуры кипения в него добавляют порошок кремнезема или защитный колпачок термопары покрывают спекшимся порошком огнеупорного материала. Нагрев печи проводят с малой скоростью ~ 3 °C/мин.

Метод испарения с открытой поверхностью в вакууме (метод Лэнгмюра). Метод основан на определении давления пара, исходя из количества испарившегося вещества при постоянной температуре в единицу времени с открытой поверхности в вакууме. При испарении и возгонке в определенных условиях устанавливается динамическое равновесие между конденсированной фазой и паром. Это означает, что число молекул, отрывающихся в единицу времени от поверхности конденсированной фазы в пар, равно числу молекул, конденсирующихся на ней. Число молекул, удаляющихся с поверхности конденсированной фазы, кинетическая энергия которых достаточна для

преодоления сил межмолекулярного притяжения, зависит от температуры и природы вещества. На основании равенства при равновесии скоростей испарения и конденсации можно подсчитать скорость процесса испарения с открытой поверхности расплава или твердого тела в вакууме:

$$G = ap \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \quad (4.4)$$

где G – масса вещества, испаряющегося в единицу времени с единицы поверхности.

Если переход вещества в пар сопровождается химической реакцией и состав конденсированной фазы изменяется во времени, коэффициент испарения a (*коэффициент Лэнгмюра*) также изменяется. Коэффициент испарения ближе к единице для вещества с большой молекулярной массой, а также, если температура поверхности испаряющегося вещества равна температуре его в объеме, и при большом перепаде температур между поверхностью конденсатора и поверхностью испарения. На значение коэффициента испарения в значительной степени влияют различные загрязнения на поверхности вещества (пленки и др.), а также состав и давление остаточного газа. Разрежение должно быть ниже $1,333 \cdot 10^{-2}$ Па. В связи с этим для получения надежных данных необходимо учитывать коэффициент a или проводить эксперименты в таких условиях, при которых он равен 1.

Таким образом, для определения давления пара методом Лэнгмюра необходимо экспериментально установить потерю массы вещества с единицы его поверхности в единицу времени. Тогда давление пара при условии, что $a = 1$ может быть определено из уравнения

$$p = m' \sqrt{2\pi RT / M / S\tau}, \quad (4.5)$$

где m' – масса вещества (г), испарившегося с площади поверхности S (см²) за время τ (с); M – молекулярная масса вещества.

Потерю массы вещества устанавливают путем определения уменьшения массы образца или конденсата. В случае определения активностей компонентов в расплаве пользуются вторым способом, т. е. определяют массу и состав конденсата, который можно определить химико-аналитическим путем или методом радиоактивных изотопов. Радиоактивные изотопы могут быть также использованы и при определении давления паров чистых элементов. Метод испарения с открытой поверхности в вакууме можно применять для определения давления паров как твердых, так и жидких металлов и сплавов и других веществ.

Конструктивное оформление установок, основанное на методе Лэнгмюра, может быть различным и зависит в первую очередь от объекта исследования (жидкий или твердый образец). Но во всех случаях должна быть предусмотрена четкая фиксация времени изотермической выдержки образца и, кроме того, должно быть обеспечено точное измерение площади поверхности испарения. Необходимо также учитывать все ошибки, связанные с потерями металла до его изотермической выдержки и после нее, а также знать значение коэффициента испарения.

В установках, предназначенных для работы с жидкими металлами и сплавами, обычно образец находится в тигле, нагреваемом индукционной печью или печью сопротивления. Также возможно использование плавки во взвешенном состоянии.

К вариантам метода Лэнгмюра относится *метод большой капли*, используемый также для определения поверхностного натяжения и плотности. В этом методе для определения давления пара по уравнению Лэнгмюра необходимо знать размеры капли исследуемого расплава в начале и конце изотермической выдержки в глубоком вакууме и убыль металла в течение выдержки.

Для определения размеров капли проводят ее фотографирование в начале и конце изотермической выдержки и далее определяют поверхность капли. Значение поверхности испарения является среднеарифметическим от поверхности капли в начале и конце выдержки. Определение массы вещества, испарившегося с поверхности расплава за определенный промежуток времени, может быть произведено следующим образом:

– по разности масс капли до и после опыта, но в этом случае необходимо точно учитывать потери массы при нагреве образца до заданной температуры и при охлаждении его;

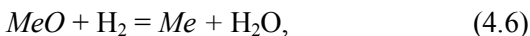
– по убыли объема капли в процессе выдержки, затем, зная температурную зависимость плотности, можно определить и температурную зависимость давления пара (этот способ наиболее предпочтителен);

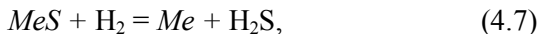
– взвешиванием образца в течение всего опыта, но в этом случае значительно усложняется конструкция установки, так как необходимо устройство для взвешивания капли.

4.2. Методы исследования равновесий химических реакций в металлургических системах

Общая характеристика методов. Изучение равновесий химических реакций в системах с металлами, их оксидами, сульфидами и другими соединениями позволяет получить не только равновесные данные как пределы взаимодействия исследуемых веществ, но и определить по этим данным термодинамические характеристики реагентов. Эти характеристики, в свою очередь, используются для расчетов других процессов и систем с участием исследованных реагентов, что сокращает объем работ по проведению новых экспериментов. Таким образом, исследования равновесий металлургических реакций представляет не только теоретический, но и практический интерес.

На основании равновесных данных для частных реакций и более простых систем могут быть выявлены термодинамические условия восстановления оксидов, окисления примесей металлов и других процессов в сложных системах с различными фазами. Для получения таких равновесных данных наиболее удобны в экспериментальном отношении системы с участием газов, для которых объем, давление и состав газовой фазы надежно и сравнительно легко определяются в ходе эксперимента. Вместе с тем характеристики газовой фазы, знания ее состава во многих случаях оказывается достаточно для количественного описания гетерогенных равновесий газ-конденсированные фазы. Типичными примерами являются системы





в которых MeO и Me , а также MeS и Me представляют собой чистые конденсированные фазы или конденсированные фазы постоянного состава.

Критерием достижения равновесия в таких системах при заданных постоянных внешних условиях (температуре и давлении) является постоянство состава исследуемой газообразной фазы. Однако этот признак является только необходимым, но недостаточным.

Следует учитывать возможность возникновения ложных и метастабильных равновесий. Чаще всего при низких температурах химические реакции в системе протекают настолько медленно, что состав взаимодействующих фаз практически не изменяется во времени. Вследствие сильного кинетического торможения имеет место, так называемое, ложное равновесие, устранить которое во многих случаях можно повышением температуры с последующим возвращением к исходным условиям. Возникновение метастабильных равновесий связано с образованием метастабильных конденсированных фаз, переход которых в стабильные фазы заторможен кинетическими факторами. В этом случае также целесообразно проведение дополнительного цикла изменения условий, способствующего получению стабильной фазы.

Учитывая возможность получения ложных равновесий, следует предусмотреть эксперименты, позволяющие подойти к исследуемому равновесию со стороны восстановления и со стороны окисления. Получение близких результатов свидетельствует при этом о достижении действительного равновесия системы. Если достижение равновесия за имеющееся время затруднительно, то для оценки равновесных характеристик можно использовать данные изменения направления процесса при изменении начальных условий (состава взаимодействующих фаз) или внешних условий (температуры, давления). Этот прием получил название *метода сужения*. Изменением указанных условий и анализом полученных результатов на графиках можно сузить пределы условий до таких, при которых происходит изменение направления процесса, т. е. система проходит через состояние равновесия. При этом в зависимости от особенностей

изучаемой системы могут быть применены различные варианты.

Методы исследования равновесий с участием газовой фазы. Наиболее распространенными являются следующие методы исследования гетерогенных равновесий с участием, газовой фазы:

– *статический метод* с замкнутым объектом системы, невозобновляемой газовой фазой, и отсутствием направленного газового потока относительно конденсированных фаз;

– *динамический метод* с незамкнутым объемом системы, возобновляемой газовой фазой, непрерывным подводом в систему направленного потока газа и отводом из системы газообразных продуктов взаимодействия;

– *циркуляционный метод* с замкнутым объемом системы, невозобновляемой газовой фазой и многократным пропусканием газового потока относительно конденсированных фаз.

Статический метод исследования гетерогенных равновесий отличается простотой аппаратного оформления. Он применяется в вариантах:

- с определением состава газовой фазы;
- манометрическом.

Вариант статического метода исследования равновесия по составу газовой фазы используется при протекании реакции без изменения объема и сводится к следующему. Исходные вещества (конденсированные реагенты и газовая фаза заданного начального состава) выдерживаются в замкнутом (герметичном) реакционном сосуде при постоянных температурах эксперимента и постоянном давлении. По истечении некоторого времени отбирают и закалывают быстрым охлаждением газовую пробу, определяя ее состав. Необходимая выдержка до отбора пробы может быть оценена предварительными экспериментами. Совпадение нескольких результатов анализов проб газовой фазы, произведенных при последовательных выдержках, может свидетельствовать о достижении равновесия в изучаемой гетерогенной системе.

Аппаратурное оформление такого варианта не требует применения устройств для создания и контроля газового потока. К недостаткам метода относятся малая скорость обновления газовой фазы вблизи поверхности твердых реагентов и неравномерность состава газов в объеме системы.

Небольшой объем газов, контактирующий с реакционной поверхностью или прилегающий к ней, уже может приблизиться к равновесию с конденсированными реагентами, в то время как большая часть остального их объема еще далека от равновесия. Выравнивание состава газов осуществляется при этом лишь молекулярной диффузией и тепловой конвекцией, причем условия последней не всегда оказываются благоприятными. Установление равновесного состава газовой фазы во всем объеме происходит очень медленно.

Трудно устранимая неравномерность температурного поля в объеме газовой фазы приводит к значительному развитию *эффекта термической диффузии*, который заключается в появлении неравномерности состава газовой фазы под влиянием разности температур. В более холодных частях установки концентрируется газовая фаза, обогащенная более тяжелыми молекулами. Возникающая неоднородность концентрационного поля газовой фазы тем значительнее, чем больше различие молекулярных масс компонентов образующихся газовых смесей. Особенно сильно эффект термической диффузии сказывается для смесей $H_2 + H_2O$, $H_2 + H_2S$, в меньшей степени для смесей $CO + CO_2$. В установках, работающих статическим методом, возможности снижения эффекта термической диффузии, вследствие отсутствия организованного движения газовой фазы, очень ограничены. Уменьшения ошибок результатов, связанных с эффектом термической диффузии при работе на этих установках можно достичь отбором и закалкой газовых проб из области непосредственного контакта газовой фазы с конденсированными фазами.

Снижения ошибок можно также достичь уменьшением градиента температур в установке, например повышением температур в ее холодных частях в пределе до температур нагревательной печи. Однако и в этом случае остается возможность возникновения термической диффузии в результате создания градиентов температур за счет теплового эффекта на реакционной поверхности. Вследствие отмеченных недостатков и затруднений вариант статического метода исследования равновесий по составу газовой смеси имеет ограниченное применение.

Вариант статического метода исследования равновесий по давлению газовой фазы (манометрический) успешно применяют не только для исследования равновесий паров с металлами и соединениями, но и для изучения равновесия с газовой фазой из одного газообразного компонента. В этом случае основным показателем установления равновесия является достижение постоянного давления газообразного продукта при постоянной температуре опыта. Установление равновесия происходит быстрее, чем в предыдущем варианте. Лишь при исследованиях в области низких давлений $1,33 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-6} кПа, вследствие перепада температур наблюдается эффект термической диффузии, вызывающий градиент давлений. Причиной является большая длина свободного пробега молекул газа по сравнению с поперечными размерами реакционного сосуда при малых давлениях. При этом в горячих частях установки создается несколько более высокое давление, чем в холодных ее частях.

Динамический метод изучения гетерогенных равновесий с участием газовой фазы широко применяют при исследовании металлургических систем. Газ заданного постоянного состава пропускают через слой твердого реагента, при этом приближение состава выходящих газов к равновесному составу тем больше, чем больше реакционная поверхность и больше продолжительность контакта реагентов, т. е. полнее их возможное взаимодействие. При исследовании реакций с участием жидких фаз часто приходится ограничиваться пропусканием газовой фазы над поверхностью жидкого расплава, что может уменьшать полноту взаимодействия реагентов. Результаты, более близкие равновесным, можно получить, применяя продувку расплава газом заданного исходного состава.

Идея динамического метода заключается в создании организованного движения реакционной газовой фазы относительно конденсированных фаз для их более интенсивного взаимодействия и уменьшения эффекта термической диффузии. Для этого линейные скорости создаваемого газового потока должны быть достаточно большими. Одновременно приходится уделять внимание вопросу о полноте взаимодействия фаз и достижении газом, отходящим из зоны реакции после его однократного про-

пускания, равновесного состава относительно конденсированных фаз. Состав и в некоторых случаях объем отходящего газа являются при использовании этого метода основными характеристиками достигаемого равновесия. В связи с этим скорость газового потока должна соответствовать скорости протекания исследуемого процесса и величине этой поверхности в условиях опыта. При слишком больших скоростях потока газовая фаза, движущаяся относительно конденсированных фаз, не успевает достигать равновесного состава и не представляет равновесной характеристики системы.

Достижение равновесного состава отходящего газа зависит также от взаимного расположения конденсированных фаз и газового потока. В случае пропускания газового потока через слой при постоянных скорости газового потока, температуре и степени дисперсности реагента наибольшее приближение к равновесию достигается увеличением высоты слоя, нагретого до заданной температуры. При этом происходит также практически полное отделение отходящего газа от поступающего.

Пропускание газовой фазы над поверхностью реагентов уменьшает полноту взаимодействия фаз, не обеспечивает четкого отделения отходящего (прореагировавшего) газа от подаваемого (исходного). Возможно их взаимное разбавление, а при малых скоростях потока возникновение градиента концентраций в направлении, противоположном направлению потока.

В связи с большой чувствительностью результатов, получаемых динамическим методом, к скоростям газового потока, эксперименты осуществляются в широком диапазоне скоростей.

Динамический метод исследования гетерогенных равновесий с участием газовой фазы имеет в большинстве случаев довольно простое аппаратное оформление и в то же время является достаточно гибким, применимым для изучения разнообразных систем. При высоких температурах в реакционной зоне преимущества метода по сравнению со статическим могут проявляться более сильно, так как динамический метод позволяет значительно уменьшить эффект термической диффузии. Значительная скорость взаимодействия при высоких температурах позволяет увеличить скорость газового потока.

Циркуляционный метод является наиболее совершенным методом для изучения гетерогенных равновесий с участием газовой фазы. Метод совмещает достоинства статического и динамического методов и в то же время в значительной мере свободен от их основных недостатков. Применение для исследования ограниченного количества газообразного реагента в замкнутом объеме (как и в статическом методе) сочетается с организованным движением газовой фазы относительно конденсированных фаз (как и в динамическом методе). При этом трудности, характерные для статического метода изучения равновесий с двух- и многокомпонентными газовыми смесями, устраняются созданием довольно интенсивного газового потока. Вместе с тем недостатки динамического метода, не всегда гарантирующего достижение отходящим газом равновесного состава, исключаются благодаря многократному возвращению исследуемой газовой фазы к поверхности реагента. Выгодным отличием циркуляционного метода от динамического является возможность работы при больших скоростях газового потока, что интенсифицирует обмен на реакционной поверхности и уменьшает эффект термической диффузии.

Однако возможности некоторого развития термической диффузии сохраняются в этом случае. Они связаны с различием температур в различных частях циркуляционного контура; избежать этого практически невозможно. Наибольший градиент температур получается в местах выхода из реакционной трубки в не нагреваемую часть циркуляционного контура, поэтому в этих местах системы необходимо обеспечить максимальные линейные скорости движения газов, для чего применяют сужение сечения. Это особенно целесообразно со стороны выхода газа из реакционной трубки. Отработанный газ обычно поступает на анализ, поэтому быстрое прохождение им опасной зоны большого градиента температур дает возможность определить состав газа, не отличающийся от состава газа в зоне реакции. Обычно это достигается установкой тонкого капилляра, отсасывающего газ непосредственно из горячей зоны.

Циркуляционный метод для изучения гетерогенных равновесий с участием газовой фазы имеет следующие недостатки. В этих условиях возможно развитие термической диффузии,

особенно при малых скоростях газового потока и больших местных температурных градиентах. Градиент температур в циркуляционном контуре может вызвать термическую диффузию паров. При этом на холодных частях установки образуется конденсат, отличающийся по составу от исходного конденсированного вещества. Образование конденсата с развитой поверхностью приводит к избирательной адсорбции газообразных компонентов и искажению состава исследуемой газовой фазы. Уловить подобные искажения можно сравнением экспериментов при различных отложениях конденсата, а также на свежем конденсате (после промывки системы).

Циркуляционный метод трудно осуществить, если в газовых фазах содержится значительное количество водяного пара вследствие его конденсации в холодных частях циркуляционного контура. В этом случае необходимо термостатирование контура при > 100 °С. Водородосодержащие газовые смеси могут изменять состав в результате водородопроницаемости стенок реакционной трубки.

Указанные недостатки особенно заметны при длительном эксперименте, осуществляемом в циркуляционной установке. Циркуляционная установка имеет обычно сравнительно сложное конструктивное оформление. Циркуляционные насосы должны непрерывно обеспечивать соответствующий режим циркуляции газовой смеси; при анализе газа с отбором проб необходимо устройство для сохранения постоянства давления.

Характеризуя циркуляционный метод исследования гетерогенных равновесий в целом, необходимо указать на его распространённость. Это связано с его применимостью для систем в широком интервале температур, включая и относительно низкотемпературные области, где использование других методов, в частности динамического, вызывает затруднения. Кроме этого, важными достоинствами метода являются высокая точность получаемых результатов и значительное уменьшение продолжительности эксперимента. Точность метода в наиболее благоприятном случае при устранении искажающих влияний термической диффузии, адсорбции на конденсатах газового обмена с внешней средой определяется точностью поддержания условий эксперимента (температуры, давления) и точностью анализа

газовой фазы. Данный метод, таким образом, может быть рекомендован как наиболее надежный.

Контрольные вопросы:

1. Приведите и поясните физическую сущность уравнения Клаузиуса-Клапейрона.
2. Классификация методов измерения давления насыщенных паров веществ.
3. Общая характеристика статических методов измерения давления насыщенных паров веществ.
4. Прямые статические методы для измерения давления насыщенных паров веществ.
5. Косвенные статические методы для измерения давления насыщенных паров веществ.
6. Метод точек кипения.
7. Сущность метода испарения с открытой поверхностью в вакууме (метод Лэнгмюра).
8. Общая характеристика методов исследования равновесий химических реакций в металлургических системах.
9. Классификация методов исследования равновесий химических реакций с участием газовой фазы.
10. Статический метод исследования равновесий химических реакций с участием газовой фазы.
11. Динамический метод исследования равновесий химических реакций с участием газовой фазы.
12. Циркуляционный метод исследования равновесий химических реакций с участием газовой фазы.

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ

В электрохимических методах анализа для нахождения определяемого компонента измеряют электрические параметры анализируемых систем (электрическую проводимость, потенциал электрода, погруженного в исследуемый раствор, силу предельного диффузионного тока, количество электричества, прошедшего через раствор электролита, и т. п.), изменяющиеся в результате определенных химических реакций. Электрохимические методы характеризуются высокой чувствительностью и селективностью, воспроизводимостью и правильностью результатов, быстрой и простой химической подготовкой, возможностью одновременного определения нескольких веществ. Процессы легко программируются и автоматизируются. Важной особенностью электрохимических методов является возможность использования их для анализа веществ не только в растворах, но и во всех других агрегатных состояниях. Наряду с водными растворами в электроаналитике все шире используют водно-органические и органические среды.

Эти особенности электрохимических методов и создание многоцелевой автоматизированной аппаратуры привели к широкому использованию их в анализе и исследовании. В металлургии электрохимические методы решают задачи определения большого числа элементов в самых широких диапазонах их содержаний, начиная от 10^{-6} – 10^{-7} % и кончая определением основных компонентов. Электрохимические методы успешно используют для аттестации стандартных образцов и спектральных эталонов материалов черной и цветной металлургии, особенно в стандартах на методы химического анализа никелевых и медно-никелевых сплавов, а также цинка. Почти во всех электрохимических методах используют два основных методических приема: *метод прямых измерений* и метод титрования (*метод косвенных измерений*), любой из которых включает воздействие на пробу и получение сигнала.

5.1. Методы потенциометрического анализа

Основные положения потенциометрии. Потенциометрия как электрохимический метод анализа заключается в измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и концентрацией (точнее, активностью) потенциалопределяющего компонента в растворе. Возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом (электродной гетерогенной реакцией), заключающимся в переносе заряженной частицы (электрона, иона) через границу раздела двух соприкасающихся электропроводящих фаз: металл или полупроводник – раствор или расплав.

При рассмотрении гидрометаллургических процессов такой перенос заряженных частиц имеет место при погружении, например, металлического электрода в воду или раствор, содержащий ионы этого же металла, а также индифферентного электрода из благородного металла (*Pt*, *Au*) в раствор, содержащий какую-либо окислительно-восстановительную систему (редокс-пару):



Индифферентный электрод участия в реакции не принимает, а служит лишь передатчиком электронов между компонентами окислительно-восстановительной системы. При установлении динамического равновесия между твердой и жидкой фазами электрод приобретает так называемый *равновесный потенциал* (*E*), представляющий собой разность потенциалов между металлом и раствором. Равновесный потенциал зависит от природы и концентрации ионов металла или от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары и описывается уравнением Нернста. Для приведенных выше выражений имеем соответственно

$$E = E^{\circ} + (0,058/n) \lg[Me^{n+}]; \quad (5.3)$$

$$E = E^{\circ} + (0,058/n) \lg[Ок.]/[Вос]. \quad (5.4)$$

Поскольку измерить непосредственно потенциал отдельного электрода практически невозможно, используется косвенный метод, основанный на сравнении потенциала одного электрода с потенциалом другого электрода. Для этого составляют гальванический элемент (*электрохимическую ячейку*) из двух полуживотков с электродами, погруженными в соответствующие растворы. Каждый электрод имеет свой собственный, характерный для данных условий потенциал, поэтому между ними возникает разность потенциалов. При этом потенциал одного электрода должен прямо или косвенно зависеть от концентрации определяемых ионов и изменяться с ее изменением в соответствии с уравнением Нернста. Такой электрод, обладающий обратимостью, называют *индикаторным или измерительным*. Другой электрод, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода, должен быть химически индифферентным к определяемым ионам, обладать высокой воспроизводимостью и сохранять постоянство потенциала при длительном хранении и в работе в различных условиях. Такой электрод называют *электродом сравнения, или стандартным электродом*.

По международному соглашению в качестве стандартного электрода принят стандартный водородный электрод (СВЭ). Однако вследствие неудобства работы с ним в обычных условиях (трудоемкость его изготовления) на практике используют другие электроды сравнения, обладающие устойчивым потенциалом, не изменяющимся при прохождении небольшого тока (например, насыщенный каломельный электрод НКЭ), или хлорсеребряный (ХСЭ). Электродвижущая сила ячейки, возникающая между индикаторным и стандартным электродами, будет соответствовать потенциалу индикаторного электрода, измеренному относительно данного электрода сравнения в выбранных условиях.

В методическом отношении потенциометрические методы анализа подразделяются на *прямую потенциометрию* (ионометрию) и *потенциометрическое титрование*.

Ионометрия основана на прямом применении уравнения Нернста для определения концентрации (активности) потенциалообразующего иона в растворе по экспериментально измеренной электродвижущей силе цепи (потенциалу электрода).

Потенциометрическое титрование заключается в регистрации изменения равновесного потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между потенциалобразующим ионом в растворе и титрантом. Конечную точку титрования устанавливают по резкому изменению потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности.

Таким образом, методы потенциометрического анализа основаны на использовании зависимости электродвижущей силы (электродного потенциала) от концентрации (активности) определяемых ионов. Однако вид этой зависимости будет определяться типом электрода.

Существующие электроды могут быть условно отнесены к двум группам:

- электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, т. е. электрический ток между растворенным веществом (ионами) и электродом переносится электронами (*электронообменные*, металлические или классические электроды);

- электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции, т. е. электрический ток переносится ионами (ионообменные, или мембранные электроды; их называют также *ионоселективными*).

Электронообменные электроды подразделяются на электроды I, II, III рода и окислительно-восстановительные. К *электродам I рода* относятся металлы, потенциал которых определяется только концентрацией собственных ионов в растворе, например серебряный электрод. Так, при погружении серебряной пластинки в раствор его растворимой соли образуется окислительно-восстановительная система



равновесный электродный потенциал, для которой имеет вид

$$E_{Ag^{+}/Ag} = E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} + 0,058 \lg(Ag^{+}). \quad (5.6)$$

Электрод I рода обратим относительно собственных ионов в растворе, поэтому может быть использован в качестве индикаторного при определении концентрации последних.

Электродами II рода называют металлы, покрытые малорастворимой солью этого же металла и погруженные в раствор хорошо растворимого соединения с тем же анионом. Такие электроды обратимы относительно соответствующего аниона. На поверхности электродов II рода протекает реакция образования анионов и металла из малорастворимой соли или обратная ей. Типичными представителями электродов II рода являются хлор-серебряный и каломельный электроды. Первый из них представляет собой серебряный стержень, на поверхности которого осажден слой малорастворимой соли $AgCl$; во втором электроде платиновая проволочка погружена в слой ртути, которая находится в контакте с каломелью Hg_2Cl_2 . Каждый из электродов погружен в раствор хлорида калия.

Разновидностью электродов II рода являются так называемые металл-оксидные электроды, которые представляют собой металл, покрытый слоем малорастворимого оксида металла (сурьмяные, свинцовые, вольфрамовые, титановые и висмутовые электроды). Потенциал таких электродов зависит от pH раствора.

Значительно реже используются *электроды III рода*, обратимые по чужеродному катиону. Типичный электрод III рода – металл, покрытый малорастворимой солью этого же металла и погруженный в раствор, который содержит малорастворимую соль другого металла с тем же анионом и хорошо растворимую соль этого металла. Примером может служить ртутный электрод, опущенный в насыщенный раствор $Hg_2C_2O_4$ и CaC_2O_4 , содержащий в избытке ионы Ca^{2+} . Равновесный потенциал такого электрода имеет вид

$$E = E^\circ + (0,058/2) \lg [Ca^{2+}]. \quad (5.7)$$

Окислительно-восстановительные электроды обратимы по окисленной и восстановленной формам какого-либо вещества. Обычно окислительно-восстановительный электрод – инертный электронный проводник (Pt , Pd , Au , реже – Ni , W , угольный), погруженный в раствор, содержащий редокс-пару того либо иного вещества, например Fe^{3+}/Fe^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$, MnO_4^-/Mn^{2+} и др. Здесь нет равновесия между металлом электрода и ионами этого металла в растворе; при любом окисли-

тельно-восстановительном процессе инертный индикаторный электрод служит только проводником электронов, приобретая больший или меньший потенциал в зависимости от изменения соотношения $[Ок.]/[Вос.]$ в соответствии с уравнением (5.4).

Мембранные (индикаторные) *электроды*, обладающие ионной проводимостью, как правило, представляют собой устройство, в котором мембрана отделяет раствор внутри него от анализируемого. Обычно мембрана проницаема для одного или немногих типов ионов, что обеспечивает ее достаточно высокую селективность (отсюда другое название мембранного электрода – *ионоселективный электрод*). Вместе с тем, выбрав подходящий материал, можно создать мембранный электрод, обратимо функционирующий относительно любого типа ионов – как катионов (*катионометрия*), так и анионов (*анионометрия*). Внутренний раствор мембранного электрода выбирают таким образом, чтобы он содержал:

- ионы, по отношению к которым мембрана селективна;
- ионы, обеспечивающие устойчивый потенциал вспомогательного токоотводящего электрода сравнения, помещенного в этот раствор.

Ионоселективные электроды конструируют на основе разнообразных веществ неорганического, органического и природного происхождения и классифицируют обычно по агрегатному состоянию: твердые, жидкостные и газочувствительные электроды.

Одним из широко применяемых ионоселективных электродов является стеклянный электрод для измерения pH (0–14) растворов, занимающий по структуре промежуточное положение между твердыми и жидкими мембранами. В основе действия стеклянного электрода лежит способность различных специальных сортов ионоселективных стекол обмениваться с раствором соответствующими однозарядными катионами металлов и ионами водорода.

Стеклянные электроды чаще всего изготавливают в виде тонкостенного шарика из специального стекла, припаяваемого к концу толстостенной стеклянной трубки. В трубку помещают внутренний электрод сравнения (обычно хлорсеребряный) и наливают раствор, содержащий как ионы, определяющие потенциал внутреннего электрода, так и ионы, на которые откликается мембрана.

В случае электродов, предназначенных для измерения рН, внутренним стандартным раствором служит раствор HCl известной и постоянной концентрации (обычно 0,1 моль/л) с добавкой $NaCl$ или KCl (или какой-либо буферный раствор с известным рН с добавкой хлоридов) (рис. 5.1).

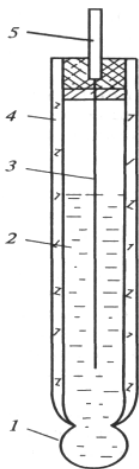


Рис. 5.1. Стеклянный электрод для измерения рН:
1 – шарик (мембрана);
2 – внутренний (стандартный) раствор;
3 – электрод сравнения (хлорсеребряный);
4 – корпус; 5 – провод

Стеклянный электрод обычно используют в паре с насыщенным каломельным электродом. При погружении стеклянного электрода в анализируемый раствор на границе двух фаз – тонкой стеклянной мембраны и анализируемого раствора – возникает разность потенциалов, обусловленная обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле, с ионами водорода из раствора:



Поскольку потенциалы хлорсеребряного электрода и насыщенного каломельного электрода постоянны, то электродвижущая сила созданного гальванического элемента

$$E = K + 0,0581g[H^+], \quad (5.9)$$

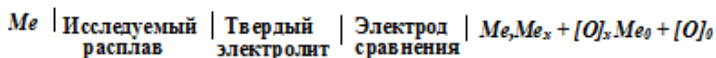
где K – постоянная, зависящая от сорта стекла и устройства электрода будет функцией концентрации ионов водорода анализируемого раствора, которая связана с ним уравнением. Удобство работы со стеклянным электродом заключается в быстром установлении равновесия с анализируемым раствором и в его стабильности в течение длительного времени. На точность измерения рН не влияет присутствие окислителей и восстановителей, ядов, газов и многих посторонних солей. Определять

pH можно в мутных растворах, а также в вязких жидкостях и неводных средах.

При анализе производственных объектов и сточных вод металлургического производства хорошо зарекомендовали себя схемы непрерывного потенциометрического измерения концентрации ионов в потоке, которые проводят при помощи датчика проточного типа с ионоселективным и стандартным электродами. Информация о содержании анализируемых веществ поступает с датчиков в виде электрических сигналов, которые достаточно легко можно использовать для их вывода на соответствующий исполнительный механизм и оптимально влиять на ход технологических процессов.

В практике аналитического контроля металлургического производства ионометрический метод анализа широко применяется для определений фтора в сточных водах и сернокислотных электролитах, в рудах и продуктах их переработки, для определения ионов натрия в солях тугоплавких металлов, а также для определения кислорода в металле. В отличие от других методов, позволяющих определить лишь общее содержание кислорода в металле и связанных с необходимостью отбора пробы и ее подготовки, что существенно увеличивает продолжительность анализа, ионометрический метод дает возможность определять количество растворенного (несвязанного) кислорода в жидком металле. Это важно для более правильной оценки хода окислительных процессов в ванне, а также степени раскисленности и характера поведения кислорода в процессах раскисления и кристаллизации.

Метод основан на измерении ЭДС, возникающей в концентрационном гальваническом элементе, одним из электродов которого является исследуемый металлический расплав, концентрацию (вернее, активность) кислорода в котором необходимо определить, а вторым электродом (электродом сравнения) обычно является металл, концентрация (активность) кислорода в котором известна:



где Me – токоотъемники (проводники с электронной проводимостью); твердый электролит – оксидная керамика, обладающая высокой термической, механической и химической устойчивостью и постоянной высокой анионной проводимостью относительно кислорода при температурах сталеплавильного процесса. В качестве твердых электролитов используют устойчивые чистые оксиды или их твердые растворы (ZrO_2 , MgO , Al_2O_3).

Электрод сравнения должен обеспечивать хороший контакт с твердым электролитом, не вступая с ним в химическое взаимодействие, и обладать хорошей обратимостью. В лабораторных исследованиях широко применяется газовый кислородно-платиновый электрод, а в промышленных условиях – электрод, изготовленный из смеси металла с его оксидом ($Mo-MoO_2$,

$Cr-Cr_2O_3$, $Fe-FeO$, $Co-CoO$, $Ni-NiO$, $Cu-Cu_2O$ и др.).

На каждом электроде протекают обратимые процессы:

– на границе электролита с электродом сравнения



– на границе электролита с жидким расплавом



причем в отличие от гальванических элементов с переносом вещества в жидком электролите в концентрационных гальванических элементах с твердым электролитом электродные процессы протекают без переноса вещества. В этом случае концентрации веществ различаются не в электролите, а в электродах. Электродвижущая сила такого элемента определяется уравнением Нернста

$$E = (RT/nF) \ln a_{[O]x} / a_{[O]C}, \quad (5.12)$$

где E – электродвижущая сила элемента; n – число переноса заряда потенциалопределяющего процесса; $a_{[O]x}$ и $a_{[O]C}$ – соответственно активности кислорода в исследуемом расплаве и в электроде сравнения ($a_{[O]C} = const$).

По измеренному значению электродвижущей силы и известному значению активности кислорода в электроде сравнения легко определить его активность, а следовательно, и концентрацию в исследуемом расплаве, используя соотношение

$$a_{[O]} = f_O[O], \quad (5.13)$$

где f_O – коэффициент активности кислорода.

Потенциометрическое титрование. Задачей потенциометрического титрования является прослеживание изменения потенциала индикаторного электрода с изменением концентрации титруемого вещества в процессе прибавления титранта.

Поскольку потенциал индикаторного электрода является функцией концентрации определяемого иона в растворе, то характер его изменения в процессе титрования аналогичен изменению концентрации этого компонента в растворе.

Вначале (примерно до приливания 90 % всего теоретически необходимого количества титранта) потенциал изменяется медленно; вблизи точки эквивалентности (ТЭ) незначительное изменение концентрации потенциалоопределяющих ионов вызывает резкое изменение потенциала индикаторного электрода (скачок титрования), связанное с заменой одной индикаторной реакции (протекающей до ТЭ) на другую (после ТЭ).

При дальнейшем добавлении титранта после ТЭ темп изменения потенциала вновь замедляется и, в конце концов, потенциал приобретает практически постоянное значение. Величина скачка титрования связана с константой соответствующего химического равновесия и с условиями определения (концентрация титруемого раствора и титранта, температура, присутствие посторонних веществ и т. д.), т. е. в ходе потенциометрического титрования протекают две реакции:

- основная химическая реакция титрования;
- электрохимическая реакция на индикаторном электроде.

От обычного химического титрования потенциометрическое титрование отличается лишь тем, что ТЭ определяют по характерному изменению потенциала электрода в процессе титрования, а не при помощи цветных индикаторов, поэтому его можно применять при титровании окрашенных или непрозрачных растворов, когда цветные индикаторы не применимы.

Результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании соответствующего индикаторного метода (субъективная оценка конца титрования заменяется объективными показателями чувствительных приборов) и прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи ТЭ небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

Если при прямом потенциометрическом измерении погрешность определения составляет 2–10 %, то при проведении потенциометрического титрования всего 0,5–1 %. В ряде случаев потенциометрическое титрование является более чувствительным по сравнению с химическим титрованием, так как оно дает возможность проводить определения в более разбавленных растворах и позволяет определять меньшие количества вещества.

Однако в большинстве случаев потенциометрическое титрование требует применения специальной аппаратуры и является более трудоемким; к недостаткам его можно отнести также не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях делать при титровании большое число отсчетов, поэтому применять потенциометрическое титрование имеет смысл только в тех случаях, когда нельзя решить задачу посредством обычных титриметрических методов с химической индикацией конца титрования.

В потенциометрическом титровании так же, как и в обычном, могут быть использованы все четыре типа химических реакций: кислотно-основные, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления. К этим реакциям предъявляют те же требования, что и в обычном титриметрическом методе.

Для проведения потенциометрического титрования создают электрохимическую цепь, состоящую из индикаторного электрода, помещенного в анализируемый раствор, который при помощи солевого мостика соединяют с электродом сравнения. Образующийся гальванический элемент подключают к потенциометру (рис. 5.2).

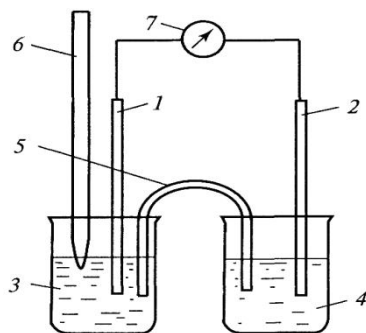


Рис. 5.2. Установка для потенциометрического титрования:
 1 – индикаторный электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – анализируемый раствор; 4 – раствор KCl ; 5 – солевой мостик (насыщенный раствор KCl); 6 – бюретка; 7 – потенциометр

Назначение солевого мостика, содержащего насыщенный раствор KCl (или KNO_3 , NH_4NO_3), – предотвратить прямое взаимодействие содержимого обоих полуэлементов для стабилизации потенциала стандартного электрода и обеспечить электрический контакт между растворами. Выбор электрода сравнения определяется анионами, присутствующими в титруемом растворе: при титровании хлористых солей используется каломельный или хлорсеребряный электрод, при титровании сернокислых солей – сульфатно-ртутный, для щелочных растворов – оксидно-ртутный. В этих случаях электрод сравнения может погружаться непосредственно в титруемый раствор.

Основное требование к стандартным электродам – они должны быть слабо поляризуемыми, т.е. практически не должны изменять свой потенциал (или изменять его очень незначительно) при прохождении тока. В ряде случаев в качестве электродов сравнения используют вольфрамовый, палладиевый, графитовый и карборундовый электроды, которые или не реагируют на изменение концентрации определяемых ионов, или реагируют очень медленно. Выбор индикаторного электрода определяется типом протекающей реакции либо природой определяемых ионов или ионов титранта, а также удобством работы с электродом и другими факторами.

Основное требование к индикаторному электроду в потенциометрическом титровании – он должен быстро реагировать на изменение концентрации титруемых ионов и не должен химически взаимодействовать с другими ионами раствора. В случае кислотно-основного титрования индикаторными электродами могут служить водородный, сурьмяный, стеклянный и др., потенциал которых является функцией концентрации ионов H^+ в растворе. В осадительном и комплексометрическом титровании в качестве индикаторных можно применять в зависимости от природы взаимодействующих ионов все разновидности металлических электродов, а также в ряде случаев и мембранные электроды, чувствительные к одному из ионов, участвующих в процессе титрования. Чаще всего используют металлы, обратимые относительно собственных ионов (электроды I рода). При окислительно-восстановительном титровании индикаторными электродами служат индифферентные металлы (*Pt*, *Pd*, *Au*, *Hg*, *Ag*). Наиболее широкое применение нашел платиновый электрод. Используют также и ионоселективные мембранные электроды.

Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные инструментальные, графические и расчетные методы. Выбор метода зависит от удобства его применения, характера кривой титрования, допустимой погрешности определения и т.п. Наиболее простой метод состоит в установлении точки перегиба кривой титрования – графика зависимости электродвижущей силы ячейки от объема титранта (интегральная кривая, рис. 5.3).

В методе кислотно-основного титрования скачок потенциала тем больше, чем больше концентрации титруемой кислоты или основания и чем больше константа их ионизации. Скачок потенциала при титровании методом осаждения тем больше, чем больше концентрация взаимодействующих веществ и чем меньше растворимость и произведение растворимости образующегося осадка. В окислительно-восстановительном титровании величина скачка определяется разностью ΔE° взаимодействующих пар.

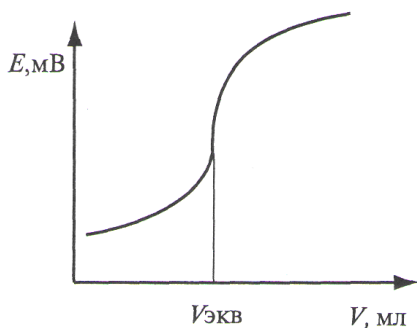


Рис. 5.3. Интегральная кривая потенциометрического титрования

Метод потенциометрического титрования особенно полезен при необходимости определения нескольких точек эквивалентности при анализе раствора, содержащего несколько ионов без их предварительного разделений при условии, что различие между потенциалами их конечных точек титрования позволяет установить соответствующие каждому из них перегибы на кривой титрования.

Для выполнения потенциометрического титрования используют специальные приборы: потенциометры, титраторы, рН-метры и др.

Титрование можно проводить по компенсационному и некомпенсационному методам. В первом случае во время титрования определяют электродвижущую силу потенциометрической ячейки, а во втором — силу тока, протекающего в цепи ячейки, которая практически пропорциональна электродвижущей силе ячейки. Преимуществом компенсационного метода является получение истинного значения электродвижущей силы ячейки в результате устранения поляризации электродов вследствие процесса электролиза. Для этого электродвижущую силу ячейки (т. е. титруемого раствора с индикаторным и стандартным электродами) уравнивают (компенсируют) противоположно направленной электродвижущей силой ($\sim 2 \text{ В}$) внешнего источника постоянного тока (сухие батареи или аккумуляторы).

5.2. Электрогравиметрический метод анализа

Электрогравиметрический анализ заключается в количественном выделении определяемого вещества на предварительно взвешенном электроде и установлении его содержания в пробе по привесу электрода. Выделение вещества на электродах происходит в результате электролиза, т. е. окислительно-восстановительного процесса, связанного с химическим разложением вещества под действием постоянного электрического тока при прохождении его через растворы электролитов. При этом положительно заряженные ионы перемещаются к катоду, а отрицательно заряженные – к аноду. На электродах ионы разряжаются, и происходит выделение составных частей электролита или водорода и кислорода воды. Наилучшим материалом для электродов в электрогравиметрическом анализе является платина, поскольку она в наибольшей степени удовлетворяет предъявляемым к ним требованиям, одним из которых является отсутствие химического взаимодействия с веществами, присутствующими в растворе. Однако вследствие высокой стоимости платины часто приходится применять электроды из менее ценных металлов или сплавов.

Электрогравиметрический анализ применяется почти исключительно для определения металлов, которые в растворе присутствуют обычно в виде катионов, поэтому в результате электровосстановительного процесса на катоде происходит выделение металла в свободном состоянии. Только очень немногие металлы, к числу которых относятся марганец и свинец, окисляются в процессе электролиза и осаждаются на аноде в виде соответственно MnO_2 и PbO_2 .

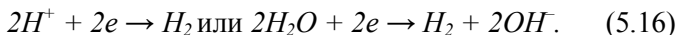
В водных растворах, кроме ионов соли определяемого металла, находятся также ионы H^+ и OH^- , концентрация которых влияет на характер реакций, протекающих при электролизе. Так, для нейтральных растворов (рН7) потенциал восстановления ионов водорода на катоде имеет значение

$$E = E^\circ + 0,058 \lg(10^{-7}) = 0 + (-0,41) = -0,41 \text{ В}, \quad (5.14)$$

т. е. на катоде возможно выделение водорода вследствие протекания электрохимической реакции



О поведении металла при этом в первом приближении можно судить по значению его стандартного потенциала, т.е. по положению его в ряду напряжений. Если стандартный электродный потенциал катионов металла значительно больше, чем у водорода (более положительный, чем минус 0,41 В), то в этом случае из нейтрального раствора такого электролита на катоде будет выделяться металл. Такие металлы находятся в ряду напряжений после водорода, например, $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$ В. Если стандартный электродный потенциал катионов металлов значительно более отрицательный, чем минус 0,41 В (такими являются металлы начала ряда напряжения до титана и алюминия), то в этом случае на катоде будут восстанавливаться H^+ -ионы (если раствор кислый) или молекулы воды (если раствор щелочной или нейтральный):



Если стандартный электродный потенциал катионов металла около минус 0,41 В (это металлы средней части ряда напряжения $-Zn, Cr, Fe, Cd, Ni$), то в зависимости от концентрации раствора и условий электролиза возможно как восстановление металла, так и выделение водорода; иногда наблюдается совместное выделение металла и водорода. При подкислении раствора до концентрации ионов водорода $[H^+] = 10^{-1}$ моль/л на катоде будет выделяться водород, поскольку потенциал восстановления его ионов становится более положительным:

$$E = E^\circ + 0,058 \lg(10^{-1}) = -0,058. \quad (5.17)$$

Процесс на аноде зависит не только от природы электролита, но и от материала анода. Последние могут быть как инертными (платина, уголь, графит), так и растворимыми (Cu, Pb, Ni и др.). Если раствор содержит анионы бескислородных кислот (например Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}), то на инертном аноде будет происходить их окисление



Если раствор содержит анионы кислородных кислот (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}), то на инертном аноде будут разряжаться не эти ионы, а молекулы воды вследствие их более легкой окисляемости. В зависимости от pH-раствора этот процесс протекает различно:

– в нейтральной и кислой среде: $2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, (5.19)

– в щелочной среде: $4\text{OH}^- - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. (5.20)

Схема установки для выполнения электрогравиметрических определений показана на рис. 5.4.

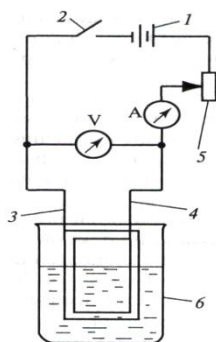


Рис. 5.4. Установка для электрогравиметрического анализа:
1 – источник постоянного тока; 2 – переключатель; 3 – платиновый
сетчатый катод; 4 – платиновый анод;
5 – реостат; 6 – электролизер

Основными законами электролиза являются законы Фарадея, устанавливающие взаимосвязь между количеством электричества, проходящего через раствор (цепь), и количествами веществ, участвующих в электрохимических реакциях.

Первый закон Фарадея: количества веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор.

Второй закон Фарадея: одно и то же количество электричества выделяет на электродах различные вещества в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам. Математически оба закона Фарадея можно представить формулой

$$q = (AQ)/(nF), \quad (5.21)$$

где q – количество выделенного на электроде (или электрохимически превращенного) вещества, г; A – атомная, ионная или молекулярная масса выделенного (или превращенного) вещества, г; n – число электронов, участвующих в электрохимическом окислении-восстановлении данного элемента (иона); Q – количество электричества, прошедшего через раствор, Кл; F – число (постоянная) Фарадея, равное 96 500 Кл, что соответствует количеству электричества, необходимого для выделения на электроде (или электрохимического превращения) 1 г-экв любого вещества. Поскольку

$$A/n = \varepsilon, \quad (5.22)$$

где ε – грамм-эквивалент вещества в граммах, а

$$Q = I\tau \quad (5.23)$$

где I – сила тока в амперах, τ – время электролиза в секундах, то

$$q = (\varepsilon/\tau)/F = (\varepsilon/\tau)/96\,500. \quad (5.24)$$

Для оценки эффективности использования электричества на выделение того продукта, ради получения которого ведется электролиз, применяют понятие *выхода по току*:

$$ВПТ = (q/q_0)100\%, \quad (5.25)$$

где q и q_0 – соответственно фактически полученное и теоретическое количество вещества при электролизе.

Вследствие побочных процессов ВПТ почти всегда ниже 100 %, чем и объясняется расхождение между расчетными и экспериментальными данными.

На полноту выделения металлов при электролизе влияют: процессы поляризации, рН, наличие комплексобразователей и характер присутствующих анионов, часто замедляющих, а иногда и совершенно останавливающих осаждение металла на катоде. Осадок, получаемый электрохимическим выделением для целей гравиметрического анализа, должен соответствовать определенным требованиям: прочно прилипать к электроду, быть равномерным по толщине слоя, быть плотным и гладким,

чтобы при промывании, высушивании и взвешивании не происходило механических потерь или взаимодействия с окружающей средой. К факторам, влияющим на качество осадков, относятся: плотность тока, конкурирующие электродные процессы (в частности, выделение газов), концентрация ионов выделяемого металла, температура и перемешивание.

5.3. Амперометрическое титрование

Амперометрическое титрование является физико-химическим методом титриметрического анализа, в котором для установления точки эквивалентности используют принципы и технику вольтамперометрии. Предельный диффузионный ток линейно зависит от концентрации восстанавливающегося (или окисляющегося) на микроэлектроде вещества. Роль последнего при титровании может играть как само определяемое вещество, так и титрант, а также один из продуктов их взаимодействия. Если титрование проводить при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполаризатора (одного из участников химической реакции), то содержание полярографически активного компонента будет изменяться, следовательно, будет изменяться и предельный ток его электрохимического восстановления или окисления. Регистрируя изменение тока в ходе титрования, строят кривую зависимости ток – объем титранта, пересечение линейных участков которой соответствует точке эквивалентности (рис. 5.5).

Поскольку регистрируемым аналитическим сигналом является ток, такое титрование называют *амперометрическим*. Титрантом служит раствор реагента (осадителя, окислителя, восстановителя или комплексообразующего вещества), концентрация которого на несколько порядков превышает концентрацию определяемого вещества, с которым он взаимодействует. Благодаря этому между силой тока и объемом титранта соблюдается прямолинейная зависимость, поскольку разбавлением исследуемого раствора можно пренебречь.

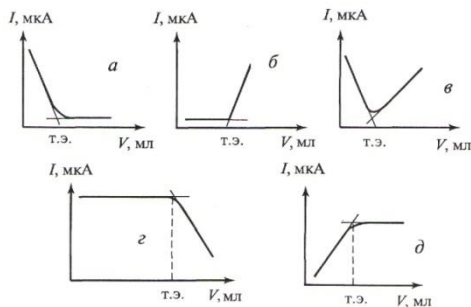


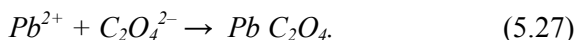
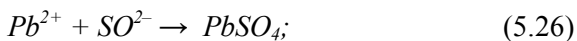
Рис. 5.5. Формы кривых амперометрического титрования

Присутствие посторонних ионов в растворе не мешает титрованию при условии, что они не способны к электродной реакции при заданном потенциале и не вступают в химическую реакцию с реагентом. Форма кривой зависит от того, какой из компонентов химической реакции является полярографически активным, т. е. по току какого компонента проводится индикация точки эквивалентности и при каком потенциале ведется титрование. Здесь вероятны различные случаи, определяемые типом химической реакции, используемой для титрования.

Для реакций осаждения типа $A + B \rightarrow AB$ возможны три типа кривых титрования:

- по току определяемого вещества;
- по току титранта;
- по току определяемого вещества и титранта.

Кривая титрования *по току определяемого вещества*: титруемое вещество A восстанавливается на индикаторном электроде, реагент B не восстанавливается. В этом случае титруют при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току определяемого иона (рис. 5.5, а). Примером может служить титрование ионов свинца сульфат- или оксалат-ионами с образованием труднорастворимых осадков:



Электрохимическая реакция, протекающая при титровании:

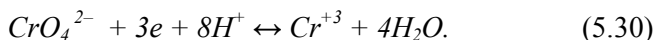


До прибавления осадителя гальванометр показывает наличие тока, который, по мере удаления ионов свинца из раствора, линейно снижается и после перехода всех определяемых ионов в осадок, несмотря на дальнейшее добавление осадителя, становится постоянным и практически равным нулю. Точка перегиба на кривой соответствует точке эквивалентности титрования.

Кривая титрования *по току титранта*: титруемые ионы *A* не восстанавливаются на электроде, но восстанавливается реагент *B*. Титрование ведут при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току реагента (рис. 5.5, б). Например, титрование ионов бария хромат-ионами



Электрохимическая реакция, протекающая при титровании



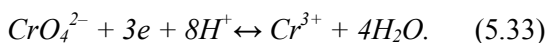
Поскольку титруемый раствор в этом случае не содержит ионов, восстанавливающихся при данном потенциале, сила тока будет постоянной до тех пор, пока добавляемые ионы не перестанут переходить в осадок. Однако она не будет равна нулю, так как от первых же капель титранта образуется осадок, над которым в растворе находятся в небольшой, но постоянной концентрации (зависящей от произведения растворимости осаждаемого вещества) ионы осадителя, дающие электродную реакцию. После точки эквивалентности при появлении в растворе избытка ионов титранта сила тока начнет увеличиваться по мере увеличения вводимого объема титранта.

Кривая титрования *по току определяемого вещества и титранта*: определяемый ион *A* и реагент *B* восстанавливаются на электроде. В этом случае, если вести титрование при потенциале, соответствующем предельным диффузионным токам взаимодействующих веществ, получается кривая, изображенная на рис. 5.5, в.

Например, титрование ионов свинца ионами хромата:



Электрохимические реакции:



В амперометрии часто применяется так называемое *индикаторное титрование*, когда ни титруемый ион, ни реагент не являются полярографически активными, т. е. не дают диффузионных токов.

С этой целью в анализируемый раствор вводят специальный ион-индикатор, способный к электродной реакции, и титрование проводят при потенциале, соответствующем его предельному диффузионному току. Индикатор взаимодействует с реагентом лишь после того, как прореагируют определяемые ионы.

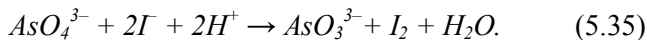
Например, при титровании алюминия раствором фторида в качестве индикатора применяют раствор соли железа (III). Сначала титруются ионы алюминия, так как они образуют с фторидом более прочный комплекс, чем ионы Fe^{3+} , поэтому в начале титрования волна железа будет оставаться постоянной. Электрохимическая реакция:



После того, как весь алюминий прореагирует с фторид-ионом, диффузионный ток железа начнет уменьшаться и на кривой титрования появляется излом в точке эквивалентности (рис. 5.5, з).

Метод титрования с индикатором открывает широкие возможности определения таких ионов, которые не могут быть определены прямым полярографическим методом или прямым амперометрическим титрованием. Кривые титрования при окислительно-восстановительных реакциях разнообразны, их вид зависит от электродных процессов для компонентов, продуктов реакции и выбранного потенциала. На рис. 5.5, д приведена кривая амперометрического титрования, когда ни одно из веществ, ни определяемое, ни применяемое в качестве титранта, не являются деполяризаторами, а полярографической активностью обладает продукт их взаимодействия. В этом случае титрование проводится при потенциале предельного диффузионного тока продукта реакции.

Например, при титровании арсенатов иодидом калия концентрация выделяющегося свободного йода возрастает до точки эквивалентности, после чего остается постоянной:



Электрохимическая реакция в этом случае



В качестве индикаторного применяют ртутный капаящий или твердый вращающийся микроэлектрод. Первый пригоден для титрования по току электрохимического восстановления, так как его можно использовать в интервале потенциалов (+0,2)–(–1,8) В. Применение твердых электродов дает возможность широко использовать в амперометрии не только катодные волны восстановления, но и анодные волны окисления. Электродом сравнения (неполяризующимся) служит насыщенный каломельный или хлорсеребряный электрод, а также слой ртути на дне электролизера.

Этот метод экспрессен, позволяет работать с малыми объемами раствора. С его помощью можно определять практически все элементы периодической системы (и большое число органических соединений) в интервале концентраций определяемого вещества 10^{-2} – 10^{-6} моль/л с высокой сходимостью результатов. Амперометрическое титрование более универсально, чем потенциометрическое, так как связано с применением более широкого круга реагентов, в частности органических (диметилглиоксим, 8-оксихинолин, купферон, дитиокарбамат и др.), использование которых при потенциометрическом титровании часто ограничивается отсутствием соответствующего индикаторного электрода.

Одним из достоинств метода является высокая избирательность (селективность): изменяя потенциал восстановления (окисления), при котором проводится титрование, можно провести титрование нескольких компонентов смеси без их предварительного разделения. При определении 0,1–1 мг вещества в пробе погрешность анализа не превышает 2–3 %.

Метод применим для анализа как водных, так и неводных растворов, что значительно расширяет возможности амперометрического титрования. Определения, как и в потенциометрическом титровании, можно проводить в мутных и окрашенных растворах. Благодаря высокой точности, скорости и простоте определения метод амперометрического титрования получил в последние годы очень широкое распространение.

В целом электрохимические методы анализа перекрывают чрезвычайно широкий диапазон концентраций: от 100 % содержания основного компонента до 10^{-10} моль/л и даже ниже.

Контрольные вопросы:

1. Отличительные особенности и преимущества электрохимических методов анализа.
2. Понятие равновесного потенциала и гальванического элемента в электрохимических системах.
3. Виды электродов для электрохимических методов анализа.
4. Общая характеристика методов ионометрии и потенциометрического титрования.
5. Стекланный электрод и его применение в ионометрии.
6. Сущность и применение метода ионометрии.
7. Сущность и применение метода потенциометрического титрования.
8. Сущность и применение электрогравиметрического метода анализа.
9. Законы электрохимии, используемые при реализации электрогравиметрического метода анализа.
10. Сущность амперометрического титрования.
11. Виды кривых амперометрического титрования.
12. Применение, достоинства и недостатки амперометрического титрования.

ГЛАВА 6. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

6.1. Общие сведения о микроскопических методах исследования

Микроскопические методы исследования – способы изучения различных объектов, размеры которых лежат за пределами разрешающей способности глаза человека, с помощью микроскопа. Сущность микроскопических методов заключается в том, что пучок света от осветителя, проходящий через исследуемый образец (микроскопический препарат, шлиф) или отраженный от него, изменяет в зависимости от характера структурных элементов образца некоторые свои характеристики (длину волны, интенсивность, фазу или плоскость поляризации). Изменение характеристик пучка света в свою очередь сопровождается различными оптическими эффектами – поглощением, отражением, преломлением, дифракцией, интерференцией, дисперсией, люминесценцией и т. д. В результате после прохождения света через объектив микроскопа происходит формирование изображения (например, на фотопластинке). Те же лучи света, прошедшие через объект, после трансформации системой собирающих линз микроскопа, пройдя через объектив, и затем через окуляр, могут создавать увеличенное изображение изучаемого образца в глазу человека, на сетчатке.

Основу микроскопических методов исследования составляет световая и электронная микроскопия. К световой микроскопии относятся следующие виды: непосредственно световая, фазово-контрастная, интерференционная, люминесцентная, поляризационная, стереоскопическая, ультрафиолетовая, инфракрасная. В основе этих методов лежат различные свойства света.

При электронной микроскопии изображение объектов исследования возникает за счет направленного потока электронов. Электронная микроскопия в свою очередь делится на группы:

- просвечивающая электронная микроскопия;
- растровая электронная микроскопия;
- рентгеноспектральный микроанализ;
- автоионная микроскопия.

Световая микроскопия – один из первых методов исследования минералов, металлов и сплавов, использующая различные оптические эффекты и позволяющая изучать их в пределах увеличения 1500–2000, при котором можно наблюдать детали структуры размером не менее 0,2 мкм. Характер и видимые детали увеличенного изображения микроскопического препарата сильно зависят от способа освещения. Различают микроскопию в отраженном и проходящем свете, а также микроскопию в невидимых лучах (УФ- и ИК-микроскопию) и другие специальные техники.

Для световой микроскопии и основанных на ней других микроскопических методов исследования определяющее значение помимо разрешающей способности микроскопа имеет характер и направленность светового луча, а также особенности изучаемого объекта, который может быть прозрачным и непрозрачным. В зависимости от свойств объекта изменяются физические свойства света – его цвет и яркость, связанные с длиной и амплитудой волны, фаза, плоскость и направление распространения волны. На использовании этих свойств света и строятся различные микроскопические методы исследования. В световом микроскопе можно изучать объекты с помощью метода витальной микроскопии. В этом случае применяют темнопольный конденсор, который встраивают в микроскоп.

Фазово-контрастная микроскопия основана на дифракции луча света в зависимости от особенностей объекта излучения. При этом изменяется длина и фаза световой волны. Объектив специального фазово-контрастного микроскопа содержит полупрозрачную фазовую пластинку. Пройдя через изучаемый объект, лучи света отклоняются от полупрозрачной фазовой пластинки. В результате между лучами, прошедшими через объект, и лучами светового фона возникает разность длины волны. Если эта разность составляет не менее $1/4$ длины волны, то появляется зрительный эффект, при котором темный объект отчетливо виден на светлом фоне или наоборот – светлый объект на темном фоне – в зависимости от особенностей фазовой пластинки.

Разновидностью фазово-контрастной микроскопии является амплитудно-контрастная микроскопия, при которой применяют объектив со специальными пластинками, изменяющими

только яркость и цвет фонового света. В результате расширяются возможности исследования неокрашенных объектов. Этим методом пользуются часто для изучения клеток живых организмов.

Интерференционная микроскопия решает те же задачи, что и фазово-контрастная. С помощью интерференционной микроскопии можно изучать детали прозрачного объекта и проводить их количественный анализ. Это достигается благодаря раздвоению луча света в микроскопе: один из лучей проходит через частицу наблюдаемого объекта, а другой мимо нее. В окуляре микроскопа оба луча соединяются и интерферируют между собой. Возникающую разность фаз можно измерить, определив массу различных структур. Последовательное измерение разности фаз света с известными показателями преломления дает возможность определять толщину объектов, концентрацию в них воды и сухого вещества и т. д.

Поляризационная микроскопия позволяет изучать объекты исследования в свете, образованном двумя лучами, поляризованными во взаимноперпендикулярных плоскостях, т. е. в поляризованном свете. Для этого используют пленчатые поляроиды или призмы Николя, которые помещают в микроскопе между источником света и препаратом. Поляризация меняется при прохождении (или отражении) лучей света через различные структурные компоненты изучаемых объектов, свойства которых неоднородны.

В так называемых изотропных структурах скорость распространения поляризованного света не зависит от плоскости поляризации, в анизотропных структурах скорость его распространения меняется в зависимости от направления света по продольной или поперечной оси объекта.

Если показатель преломления света вдоль структуры больше, чем в поперечном направлении, возникает положительное двойное лучепреломление, при обратных взаимоотношениях – отрицательное двойное лучепреломление. Сопоставление характера преломления лучей поляризованного света и величины анизотропии объекта позволяет судить о молекулярной организации его структуры.

скопия. Она основана на свойстве некоторых веществ давать свечение – люминесценцию в УФ-лучах или в сине-фиолетовой части спектра. Многие вещества обладают собственной (первичной) люминесценцией. Другие вещества начинают светиться только при добавлении к ним специальных красителей – флюорохромоов (вторичная люминесценция). Флюорохромоы могут распределяться в изучаемом объекте и диффузно либо избирательно окрашивать отдельные структуры или определенные химические соединения.

Ультрафиолетовая микроскопия основана на способности некоторых веществ поглощать УФ-излучение с определенной длиной волн (400–250 нм). Этим свойством обладают многие органические соединения. С помощью ультрафиолетовой микроскопии уточняют поведение органических реагентов во время экстракции и ионного обмена.

Инфракрасная микроскопия позволяет исследовать непрозрачные для видимого света и УФ-излучения объекты путем поглощения их структурами света с длиной волны 750–1200 нм. Для инфракрасной микроскопии не требуется предварительной химической обработки препаратов.

Для исследования объемных объектов используют *стереоскопическую микроскопию*. Конструкция стереоскопических микроскопов позволяет видеть объект исследования правым и левым глазом под разными углами. Исследуют непрозрачные объекты при относительно небольшом увеличении (до 120 раз).

Для изучения на субклеточном и макромолекулярном уровнях используют *электронную микроскопию*. Этот метод микроскопических исследований позволил перейти на качественно новый уровень изучения материи. Он нашел широкое применение не только в технических сферах науки и промышленного производства, но и в морфологии, микробиологии, вирусологии, биохимии, онкологии, генетике, иммунологии. Резкое повышение разрешающей способности электронного микроскопа обеспечивается потоком электронов, проходящих в вакууме через электромагнитные поля, создаваемые электромагнитными линзами. Электроны могут проходить через структуры исследуемого объекта (*трансмиссионная электронная микроскопия*) или отражаться от них (*сканирующая электронная микроскопия*), отклоняясь под разными углами, в результате чего

возникает изображение на люминесцентном экране микроскопа. При *трансмиссионной (просвечивающей)* электронной микроскопии получают плоскостное изображение структур, при сканирующей – объемное. В *сканирующем (растровом) электронном микроскопе* изучают поверхность различных объектов, напыляя на них в вакуумной камере электронно-плотные вещества, и исследуют так называемые реплики, повторяющие контуры образца.

6.2. Метод световой микроскопии его применение

В конце прошлого века высказаны предположения о возможности перенесения метода петрографического анализа естественных пород и материалов на изучение технических (промышленных) продуктов, который затем был развит в трудах В. В. Лапина, Д. С. Белянкина, Б. В. Иванова, М. А. Абдеева, А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, А. В. Горохова и др. и превратился в самостоятельный раздел науки, получивший название «Петрография технического камня».

Предметом исследования его стало металлургическое сырье, полупродукты и продукты металлургического производства, агломераты, шлаки, керамика, огнеупоры, цементы и цементные клинкеры, бетоны, абразивы, стекла, золи, всевозможное каменное литье и т. п.

Световая микроскопия в петрографических исследованиях. Для развития металлургической науки большое значение приобретает техническая петрография, которая позволяет изучать не только исходные и конечные продукты какого-либо металлургического процесса, но и исследовать фазовые превращения и промежуточные продукты этих реакций. Методика и приборы, применяемые в технической петрографии, совершенно такие же, как и при изучении естественных пород, а именно: микроскопия в проходящем и отраженном свете.

Луч света, входя в кристалл, преломляется на два луча, идущих через кристалл под некоторым углом один к другому (наибольший угол расхождения лучей $6,5^\circ$ у исландского шпата). Это явление называется двулучепреломлением или просто двупреломлением. С точки зрения волновой теории это явление получает объяснение, если допустить, что световая вол-

Широкое распространение имеет *люминесцентная микрона* не является сферой, а представляет собой двойную поверхность, состоящую из сферы и описанного вокруг нее сплюснутого эллипсоида вращения.

В любом кристалле имеется направление, в котором отсутствует двойное лучепреломление. Это направление называется оптической осью кристалла. Любая плоскость, проведенная через оптическую ось, называется главным сечением. В природе существуют одноосные и двуосные кристаллы. Чаще всего в экспериментах используют одноосные кристаллы, к числу которых относятся как исландский шпат, так и кварц.

Кристаллы кубической сингонии в оптическом отношении, похожи на изотропные тела. Свет в кристаллах кубической сингонии распространяется с одинаковой скоростью, и волновая поверхность имеет форму шара. В курсах кристаллооптики кристаллы кубической сингонии часто называют *изотропными*. Следует отметить, что здесь имеется в виду изотропность только в отношении оптических свойств.

В кристаллах средних сингоний: тригональной, гексагональной – волновая поверхность представляет собой комбинацию шара и эллипсоида вращения. Длина оси вращения этого эллипсоида равна диаметру шара. Здесь возможны два случая:

- шар вписан в сплюснутый эллипсоид вращения;
- шар описан вокруг вытянутого эллипсоида, в кристалле по каждому направлению идут с различной скоростью два луча: один соответствует волне сферической, другой – эллиптической.

Сферическая волна и соответствующие ей лучи называются обыкновенными. Скорость их во всех направлениях в кристалле одинакова, эллиптическая волна и соответствующие ей лучи называются необыкновенными. Скорость распространения их в кристалле различна для различных направлений. Есть лишь одно направление в кристалле, в котором скорости волн равны между собой. Это направление называется оптической осью. Луч света, идущий по оптической оси, не раздваивается на два луча. Если свет идет перпендикулярно оптической оси, разница в скоростях обыкновенного и необыкновенного лучей максимальна. Кристаллы средних сингоний, как имеющие одну оптическую ось, называют одноосными.

В кристаллах низших сингоний: ромбической, моноклинной и триклинной волновая поверхность имеет более сложный

вид. Она состоит из двух, как бы вложенных одна в другую, поверхностей. Внешняя поверхность в четырех местах имеет воронкообразные углубления. В этих местах она касается внутренней поверхности. Прямая, соединяющая центр волновой поверхности с точкой, где внешняя поверхность соприкасается с внутренней, будет оптической осью, так как по этой прямой оба луча должны распространяться с одинаковой скоростью. Волновая поверхность имеет две оптические оси, поэтому кристаллы этих сингоний называются *оптически двуосными* или просто *двуосными*.

Понятие «*поверхность волны*» может быть использована для нахождения направлений распространения световых лучей в кристалле. При микроскопическом исследовании приходится иметь дело не случаями, а с нормальными, направлениями колебаний, которые совершаются перпендикулярно к нормальным и с разностями хода, которые измеряются по нормальным.

Исследование оптических свойств мелких кристаллических зерен производится при помощи поляризационного микроскопа. Исходя из этого, следует очень кратко остановиться на понятии поляризованного света. В обыкновенном свете колебания совершаются во всевозможных направлениях, перпендикулярно световому лучу. В поляризационном свете световые колебания также перпендикулярны световому лучу, но совершаются в одной плоскости. Эта плоскость называется плоскостью колебания, а перпендикулярная ей – плоскостью поляризации.

Одним из наиболее распространенных поляризаторов является призма Николя, названная именем изобретателя первого прибора такого рода (1828). Призма Николя, или просто николь, готовится из удлинённой выборки исландского шпата. Луч света, входя в прибор, распадается на два луча, колеблющихся во взаимно перпендикулярных плоскостях. Выборка исландского шпата располагается так, что один из лучей поглощается черновой оправой, в которую заключен прибор, а второй луч выходит из прибора и является поляризованным. Если на пути поляризованного луча поставить второй поляризатор, но повернутый на 90° (анализатор), то он не сможет пропустить через себя лучи, плоскость колебаний которых не соответствует ему. Поэтому, если мы расположим друг над другом николи в

скрещенном (повернутом на 90°) состоянии, то свет через систему проходить не будет.

Если же между скрещенными николями поместить анизотропный кристалл, то сможем проследить следующее поведение луча. Вышедший из поляризатора луч в кристалле разобьется на два луча (двойное лучепреломление), каждый из которых в свою очередь, дойдя до анализатора, разобьется еще на два луча, колеблющихся во взаимно перпендикулярных плоскостях. Анализатор пропускает только два (соответствующих колебаниям данного анализатора) из четырех получившихся лучей. Эти лучи будут колебаться в одинаковых плоскостях, но отставать друг от друга на определенную длину волны. В результате произойдет интерференция прошедших лучей, и мы будем видеть окрашенный минерал. Окраска определяется разностью хода, входящих в анализатор лучей.

Из физики известно, что скорость распространения света различна в различных средах. Допустим, что луч света (a) движется из среды I с большей скоростью распространения света в среду II с меньшей световой скоростью. На границе этих двух сред происходит преломление луча света (рис. 6.1).

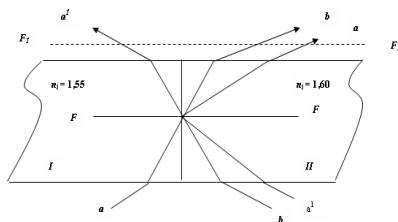


Рис. 6.1. Ход лучей в световом микроскопе

Угол, образованный падающим лучом и перпендикуляром к поверхности, на которую этот луч падает, называют углом падения (i). Угол, образованный преломленным лучом и продолжением того же перпендикуляра, называют углом преломления (r). Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления есть величина постоянная, равная отношению скорости света в первой среде к скорости света во второй среде. Это отношение называется показателем преломления. Последний является важной константой, характерной для каждого минерала, а поэтому

широко применяется при микроскопическом исследовании. Луч b , идущий из среды II под углом больше предельного, испытывает на границе с менее плотной средой внутреннее отражение и остается в среде II .

Для того чтобы удобнее представить себе все оптические свойства кристалла и их изменения в зависимости от направления луча, проходящего через тот кристалл, пользуются особой вспомогательной поверхностью, которая называется *оптической индикатрисой*. Эта поверхность имеет форму эллипсоида и подчиняется закону эллипсоида, который гласит: многие физические свойства анизотропной среды, непрерывно изменяющиеся с направлением, могут быть выражены эллипсоидом, каждый радиус-вектор которого в определенном масштабе представляет величину данного свойства для данного направления. Каждый радиус-вектор индикатрисы своей величиной выражает показатель преломления кристалла для волн, колебания которых совершаются в направлении этому вектору.

Поскольку колебания совершаются перпендикулярно к направлению распространения световой волны, оси эллипса (сечения индикатрисы) по своей величине и направлению отвечают показателям преломления и направлениям колебаний двух волн, распространяющихся перпендикулярно к данному сечению индикатрисы. Как было сказано выше, индикатриса любого кристалла представляет собой некоторый эллипсоид. Это либо эллипсоид с тремя неравными друг другу главными осями, либо эллипсоид вращения, либо, наконец, шар, который можно рассматривать как частный случай эллипсоида (если все три оси равны друг другу).

Индикатриса – эллипсоид с тремя неравными главными осями. Меньшая из них обозначается N_p , средняя по величине N_m и наибольшая N_q . N – показатель преломления, p , m , q – начальные буквы французских слов *petit* – малый, *moyen* – средний, *grand* – большой. Сечения эллипсоида в общем случае являются эллипсами, но можно доказать, что два из них являются окружностями, а поскольку эллипсоид симметричен, таких круговых сечений будет два. Нормаль к круговому сечению индикатрисы – оптическая ось кристалла. В данном случае мы имеем индикатрису оптических двуосных кристаллов. Острый угол между оптическими осями обозначаются $2V$. Если биссектрисой

этого угла является ось N_q , то кристалл называется оптически положительным; если же биссектрисой служит ось N_p , то кристалл называется оптически отрицательным.

Индикатриса – эллипсоид – имеет одну главную ось (ось вращения). Сечение, перпендикулярное к главной оси, есть окружность. Ось вращения – оптическая ось. В данном случае мы имеем индикатрису оптически одноосных кристаллов.

Если индикатриса имеет форму вытянутого эллипса вращения, то кристаллы называются одноосными положительными (N_q – ось вращения). Если индикатриса имеет форму сплюснутого эллипсоида вращения, то кристаллы называются *одноосными отрицательными* (N_p – ось вращения).

Индикатриса – шар. Любое направление является оптической осью. Нет направлений, по которым свет испытывал бы двулучепреломление. Следовательно, шар служит индикатрисой для тел оптически изотропных.

Оптические свойства мелких прозрачных кристаллов изучаются в шлифах и порошковых препаратах, для изучения материалов в рудном микроскопе используются полированные шлифы (аншлифы). Полированный шлиф представляет собой зеркальную плоскость, получаемую в результате шлифовки и последующей полировки куска руды или комка склеенных (сцементированных) кусочков раздробленного рудного материала. Наиболее ходовым шлифовальным абразивным материалом является естественный корунд, наждак (корунд с примесью оксидов железа). Для полировки шлифов применяются некоторые твердые оксиды металлов: крокус (оксид железа), оксид хрома, оксид алюминия. Полированные шлифы из дробленого материала цементируются естественной или искусственной смолой, полистиролом или зубным цементом.

Минералы прозрачные, или просвечивающие, изучают с помощью петрографического микроскопа. Весь процесс исследования разделяется на два цикла: изучение минералов при одном николе и изучение минералов при скрещенных николях.

Поведение минералов при одном николе. Здесь изучают следующие свойства минералов: окраска, спайность, форма сечения зерен, показатель преломления.

Окраска минералов. Минералы могут быть: прозрачные (бесцветные, окрашенные) и непрозрачные (черные, рудные). Окрашенные анизотропные минералы при вращении столика микроскопа меняют свою окраску. Это явление носит название плеохроизма. В круговых сечениях (см. понятие об индикатрисе) минералы не плеохроируют.

Спайность – способность минералов раскладываться по определенным кристаллографическим направлениям. В шлифах выглядит как система параллельных трещин. Спайность может быть водном или нескольких направлениях. Если спайность наблюдается в двух направлениях, то замеряется угол спайности.

Формы сечения зерен. Идиоморфные – минералы, развитые в их собственных кристаллографических формах с ясно выраженными гранями в сечениях. Гипидиоморфнозернистые – минералы, частично ограниченные. Аллотриоморфнозернистые – минералы, лишенные свойственных им граней.

Показатель преломления. Может быть точно определен иммерсионным методом (метод погружения в жидкость).

В шлифе определяется относительный показатель преломления в сравнении с показателем преломления канадского балъзама. Определение производится при помощи полоски Бекке, рельефа и шагреновой поверхности. Определение показателя преломления минералов при помощи полоски Бекке применяется в том случае, если показатели преломления сравниваемых минералов (сред) различны.

Эффект полоски Бекке заключается в том, что лучи, падающие на границу двух сред, отклоняются в сторону минерала с большим показателем преломления. На границе раздела двух сред на стороне среды с большим показателем преломления выйдет больше света. Если прикрыть диафрагму так, чтобы косые лучи были уничтожены, то свет на стороне фазы с меньшим показателем преломления выходить не будет, останется лишь пучок света, идущий на сторону среды с большим показателем преломления. В результате мы будем видеть тонкую световую полосу на материале с большим показателем преломления.

Наблюдение рельефа заключается в том, что минералы с большим показателем преломления кажутся более рельефными и как бы выступают над остальной массой минералов.

Шагреновая поверхность наблюдается лишь в шлифах и является результатом неодинаковой способности различных минералов к полировке.

Исследование минералов в скрещенных николях. Поведение минералов в скрещенных николях будет совершенно иным, чем при одном николе. Все минералы можно разделить на две большие группы: изотропные и анизотропные.

Изотропные минералы в скрещенных николях всегда остаются черными (кубическая сингония, аморфные вещества). Анизотропные минералы в скрещенных николях во всех сечениях, кроме одного или двух (изотропных), приобретают различные окраски, так называемые цвета интерференции. Анизотропные минералы при вращении столика на 360° четыре раза погасают. Если зерно имеет вытянутую форму, то угол между оптической осью N_q , N_m , N_p (в момент угасания минерала при вращении столика микроскопа оптическая ось совпадает с нитью окулярного креста) и кристаллографическим направлением (направление спайности или вытянутости зерен) будет величиной постоянной для разных минералов и называется углом угасания. Если зерно неправильной формы или не имеет спайности, угол угасания измерить нельзя.

Для определения целого ряда оптических констант минералов: Δ – разность хода, $(N_q - N_p)$ – величины двупреломления, знака зоны удлинения, оптического знака – требуется применение дополнительных приборов, компенсаторов.

Изготавливаются компенсаторы из минеральных пластинок определенной толщины и разности хода, или закономерно возрастающей разности хода с определенной ориентировкой осей эллипсоида. Компенсаторами бывают: гипсовая или кварцевая пластинки и кварцевый клин.

Для определения наименований осей оптической индикатрисы в сечениях минералов с серыми, белыми, бледно-желтыми цветами интерференции применяется обычно кварцевая (или гипсовая) пластинка с известной разностью хода $\Delta_{ил.} = 575$ мкм, красный цвет первого порядка. (Существует специальная

таблица Мишель-Леви, где указаны все интерференционные цвета минералов в зависимости от разности хода). От момента угасания минерала (оси индикатрисы лежат в плоскости колебаний николей, т. е. совмещаются с нитями окуляра) поворачиваем столик на 45° против часовой стрелки и размещаем ось индикатрисы под прорезь в микроскопе. Вводим компенсатор (пластинку, в которой по длинной стороне расположена ось N_p).

В случае повышения цветов интерференции зерна (синий, зеленый цвет) положение оси индикатрисы минерала и пластинки совпадают, т. е. в минерале располагается ось N_p . Если же происходит понижение окраски (желтая, серая), то оси минерала и пластинки разноименные и в минерале лежит ось N_q . Для определения наименований осей оптической индикатрисы минералов, имеющих цвета средние и высокие, применяется кварцевый клин.

Знак удлинения (знак зоны) характерны для минералов, имеющих ясно выраженную удлиненную форму. Удлинение бывает:

- положительное (+), если с удлинением совпадает ось N_q или составляет с ним угол меньше 45° ;

- отрицательное (–), если с удлинением совпадает ось N_p или составляет с ним угол меньше 45° .

Мерой двупреломления является разность $N_q - N_p$. Из выражения (6.1) вытекает соотношение (6.2):

$$\Delta = d(N_q - N_p), \quad (6.1)$$

$$N_q - N_p = \Delta : d, \quad (6.2)$$

где Δ – разность хода, определяемая с помощью компенсатора (кварцевый клин); d – толщина шлифа в среднем равна 0,025–0,03 мм.

В том случае, если цвета интерференции низкие, т. е. первого порядка, согласно таблице Мишель-Леви, то, учитывая цвет, можно по таблице сразу определить величину разности хода (Δ).

Если цвета интерференции более высокие, то, чтобы определить разность хода, необходимо знать порядок цвета интерференции данного минерала. Для этого выполняются следующие действия:

– выбираем зерна с наибольшей для данного минерала интерференционной окраской. Ставим его на погасание и поворачиваем на 45° против часовой стрелки. Вставляем кварцевый клин, достигнув момента компенсации (черной или темно-серой окраски), убираем шлиф;

– цвет интерференции клина должен отвечать свету интерференции определяемого минерала, только в этом случае правильно получена компенсация;

– выдвигаем клин в направлении, обратном движению, и определяем порядок данного цвета по количеству фиолетовых цветов. Порядок определяем по формуле $n + 1$ (n – количество фиолетовых цветов). Затем по таблице Мишель-Леви определяем разность хода (Δ);

– зная разность хода минерала (нанесена по нижней горизонтальной оси таблицы) и толщину шлифа (нанесена по вертикальной оси), находим точку пересечения горизонтальной линии с вертикальной и по диагональной прямой, проходящей через эту точку, находим на краю таблицы численное выражение двупреломления.

Изучение минералов в отраженном свете. Минералы, которые не пропускают света видимого спектра даже под микроскопом, называются непрозрачными. Они изучаются в рудном микроскопе. В общих словах изучение руд в отраженном свете сводится к изучению явлений взаимодействия световой волны и полированной поверхности минералов.

Полированные шлифы (аншлифы) прикрепляют к толстому предметному стеклу с помощью пластилина. Параллельность верхней полированной плоскости шлифа и плоскости пластинки достигается с помощью ручного пресса. Для выявления поляризации рудных минералов необходима высокая степень полировки шлифов, иначе даже у изотропных минералов могут появиться явления эллиптической поляризации, возникающие в результате многократно го отражения света от шероховатой поверхности шлифа.

На практике степень поляризации определяется в окрещенных николях (с включенным анализатором): анизотропные, сильно анизотропные, слабо анизотропные.

При полном повороте столика будут наблюдаться четыре положения минимума интенсивности освещения каждого зерна минерала через каждые 90° .

В отраженном свете имеют дело с такими оптическими свойствами, как отражательная способность, цвет или дисперсия отражательной способности, внутренние рефлексии или внутреннее отражение, двуотражение и поляризация.

Отражательной способностью называются свойство минерала отражать падающий на его полированные плоскости свет определенной интенсивности. Отражение света от естественных граней минерала называется блеском минерала. Отражательная способность является функцией показателя преломления и коэффициента поглощения.

Известно, что

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2 k^2}{(n+1)^2 + n^2 k^2}, \quad (6.3)$$

где R – отражательная способность; n – показатель преломления; k – показатель поглощения.

На практике чаще пользуются определением относительной отражательной способности.

Существуют три группы минералов:

- минералы, отражательная способность которых больше, чем у галенита;

- минералы, отражательная способность которых равна или ниже, чем у галенита, но не выше, чем у сфалерита;

- минералы, отражательная способность которых равна или меньше, чем у сфалерита.

При определении отражательной способности иногда впадают в ошибку из-за цвета минерала. В этом случае следует применить фильтры. Выбор светофильтра имеет очень большое значение:

- отражательную способность минералов, у которых в отраженной волне преобладает красный цвет (золото, медь, борит и т. д.), нужно определять с красным светофильтром – в этом свете таким минералам свойственна наибольшая отражательная способность;

- с синим или зеленым светофильтрами их отражательная способность будет наименьшей и, наоборот, минералы, у которых в отраженной волне преобладают синие цвета, максимальная отражательная способность будет с синим и с

зеленым светофильтрами, а минимальная – с красными и т. д.

Качественно отражательная способность выражается в процентах. Обычно в таблице дают три цифры: в зеленом (первая цифра), оранжевом (вторая цифра) и красном (третья цифра) свете. Отражательная способность изотропных минералов имеет одно значение и не зависит от разрезов кристаллических зерен минералов в шлифе.

Для анизотропных минералов отражательная способность минералов зависит от сечения минерала. Если отражательная способность в различных сечениях (здесь также действует правило индикатрисы) различается мало, то обычно берем среднее значение. Но есть такие минералы (например, молибденит, графит, валлериит и др.), у которых отражательная способность для R_p , R_m , R_q (см. выше об индикатрисе) резко отличается. О таких минералах говорят, что они обладают двуотражением. Двуотражение определяют в поляризованном свете при одном поляризаторе. По степени двуотражения минералы можно подразделить на две группы:

- сильно двуотражающие (двуотражение выражено отчетливо);
- слабоотражающие (двуотражение можно наблюдать только с помощью иммерсионного объектива).

Цвет минералов в отраженном свете под микроскопом служит одним из наиболее существенных диагностических признаков. Для минералов с сильно выраженным цветным тоном цвет является одним из главных диагностических признаков.

Прежде чем изучать цвет в шлифе, нужно тщательно протереть его на замше или куске сукна, чтобы стереть пыль и тонкие пленки, которые часто образуются на легко окисляющихся минералах и мешают определению их цвета. Чтобы избежать элементов субъективности при определении цвета минералов, окраску их необходимо сравнить с эталонными образцами.

Приводим следующие эталоны:

- белый – галенит;
- светло-серый – теннантит;
- серый – сфалерит;
- кремовый – пирротин;

- желтый – халькопирит;
- кремово-розовый – никелин;
- синий – ковеллин.

Изучая в полированных шлифах прозрачные и полупрозрачные минералы, можно наблюдать внутренние рефлексy – отражение света от внутренних частей минерала.

В скрещенных николях одновременно улавливаются лучи, отраженные от полированной поверхности минерала, и лучи, отразившиеся изнутри минерала. Если поворачивать анализатор от 0° до 90° , то свет, отраженный от полированной поверхности, постепенно гасится анализатором, в то время как лучи света, отразившиеся изнутри минерала, не гасятся. При этом отчетливо будет выявлена их окраска.

Еще лучше могут быть выявлены внутренние рефлексy с иммерсией. Цвет порошка минерала соответствует цвету его внутренних рефлексов, поэтому у слабо прозрачных минералов цвет внутренних рефлексов можно определить в порошке.

Порошок мягких минералов получают путем царапания полированной поверхности шлифа стальной иглой, порошок твердых минералов – с помощью острых осколков кварца или алмазной иглой.

Внутренних рефлексов нет у минералов, отражательная способность которых выше галенита, и у минералов, которые обладают ясно выраженной окраской в отраженном свете (борит, никелин, пирротин, халькопирит и др.).

Твердостью минерала называется его способность оказывать сопротивление царапающему острию другого минерала или стальной иглы.

Минералы бывают:

- низкой твердости – царапины образуются без нажима;
- средней твердости – царапины образуются с нажимом;
- высокой твердости – даже при нажиме иглы не остаются царапины.

В лабораторной практике при диагностике минералов в отраженном свете применяется метод диагностического травления. Для такого травления выбраны шесть основных реактивов: HNO_3 , HCl , KCN , FeCl_3 , KOH или NaOH .

Следует иметь в виду, что главная масса сульфидов и оксиды – превосходные проводники электричества. Поэтому, если

два соприкасающихся рудных минерала будут подвергаться травлению, то сейчас же, вследствие разности потенциалов этих минералов, может возникнуть электрический ток; действие реактива на один из этих минералов усилится, а на другой уменьшится. Кроме того, включение тончайших минеральных примесей может изменить реакцию травления. Все это показывает, что диагностическое травление не может иметь самостоятельного значения, а является лишь дополнительным методом.

Кроме указанных выше методов определения рудных минералов, существуют другие более точные и часто более сложные в применении методы (метод отпечатков, фотометрический метод, точное определение отражательной способности, фотоэлектрический метод и др.). Ознакомиться с ними можно в соответствующей литературе.

Минеральное зерно, минеральный агрегат, структура, текстура. При изучении как природных, так и искусственных соединений очень важно уметь различать текстуру, структуру, минеральный агрегат и минеральное зерно исследуемого продукта. Минеральное зерно или минеральный индивид – это образовавшееся в природе или в металлургическом процессе обособление однородного химического вещества, физически отделенное от других естественными поверхностями раздела. Сочетание минеральных индивидов – это минеральные агрегаты. Структурой называется строение минерального агрегата, обусловленное формой, размерами и характером срастания минеральных зерен. Текстурой называется строение породы или руды, обусловленное сочетанием неодинаковых по составу или структуре минеральных агрегатов.

Металлургические процессы подобны геологическим, так как в их основе лежат такие же реакционные взаимодействия между неорганическими материалами и веществами. Поэтому к их изучению можно применять методы, использующиеся при изучении геологических процессов.

Еще в 1885 г. академик А. П. Карпинский писал: «... нельзя не высказать убеждения, что многие приемы петрографических исследований будут признаны и, может быть, в скором времени полезными или даже необходимыми как важное подспорье для правильного ведения заводского или рудничного тела». Возможности петрографического метода состоят не только в

описании продуктов технологических процессов, но и в раскрытии механизма тех процессов, следствием которых они явились. Тому или другому процессу мы приписываем определенный физико-химический характер и в результате рассматриваем технические породы как соответственные физико-химические системы, минеральные части которых образуют фазы этих систем.

Применение световой микроскопии в изучении структуры поверхности металлов и сплавов. Анализ микроструктуры проводят с помощью металлографического микроскопа, причем в большинстве исследований применяют светлопольное прямое освещение. При таком освещении лучи, отражающиеся от участков поверхности шлифа, перпендикулярных оптической оси микроскопа, попадают в объектив, а отражающиеся от неровностей – рассеиваются. В результате на изображении поверхности участки шлифа, перпендикулярные оптической оси микроскопа, оказываются светлыми, а наклоненные – темными. Это позволяет выявить различные элементы структуры осадка, в частности границы зерен, которые при подготовке шлифа вытравливаются в канавки, а также включения, поры, трещины.

С целью повышения контрастности кроме светлопольного, прямого освещения применяют и другие методы:

- метод косого освещения для исследования поверхности шлифа, имеющего резкий рельеф;
- метод темнопольного освещения для получения высококонтрастного изображения, четко выявляющего зернистую структуру покрытия;
- метод поляризованного освещения для изучения структуры анизотропных материалов;
- метод фазового контраста, позволяющий обнаружить разность в уровнях рельефа поверхности приблизительно до ~5 нм и являющийся особенно полезным при изучении границ зерен, двойников, линий скольжения и дисперсных фаз;
- метод интерференционного контраста, позволяющий не только обнаружить небольшие изменения микрорельефа поверхности, но и оценить их количество.

В ряде случаев при исследовании поверхности металлов и сплавов возникает необходимость установления связи между свойствами и количественными характеристиками микрострук-

туры, например размером зерен, содержанием различных фаз, распределением их по дисперсности, форме и т. д. Такие задачи решает количественная металлография (стереология), операции которой, однако, весьма трудоемки. Более широкому внедрению стереологии в значительной мере способствует применение специальных приборов («Кван-тимет», «Эпиквант») для количественного анализа изображений. В общем случае изготовления металлографического шлифа включают вырезку образца, шлифование и травление. Для гальванических покрытий первые две операции иногда исключаются, например, при исследовании микроструктуры осадка в плоскости, параллельной основе (продольные шлифы). Поперечные шлифы требуют, как правило, выполнения всех операций по их подготовке и служат для анализа микроструктуры металлов и сплавов, а также гальванических покрытий по толщине осадка. На поперечных шлифах можно исследовать слоистость, текстуру, дефекты покрытия, структуру переходной зоны, однако при толщине осадка менее 1 мкм практически достигается предел разрешения светового микроскопа. Метод косого среза, в котором исследуемый диапазон толщин охватывает область от сотен нанометров до сотен микрометров, позволяет перешагнуть эту границу. На рис. 6.2 показаны косой срез образца с покрытием и зависимость коэффициента увеличения толщины слоя K от угла наклона α .

После вырезки образцов и достижения относительно плоской поверхности их шлифуют бумажной шлифовальной шкуркой с последовательно уменьшающейся зернистостью и затем подвергают полированию.

6.3. Метод просвечивающей электронной микроскопии

Электронная микроскопия является одним из мощных методов научного исследования, и в настоящее время плодотворно применяется в физике, химии, медицине, минерологии, биологии, технике.

В последние годы начал интенсивно применяться *метод просвечивающей электронной микроскопии*. Это обусловлено, в основном, двумя причинами:

- модернизацией электронных микроскопов, стандартные

образцы которых работают при ускоренном напряжении до 200 кВ и обеспечивают разрешающую способность ~ 1 нм и получение изображений и дифракционной картины выбранного участка образца;

– развитием и усовершенствованием методов препарирования, что значительно облегчило приготовление образцов и дало возможность проводить прямое электронно-микроскопическое исследование самых разнообразных объектов – от органических структур до тяжелых металлов.

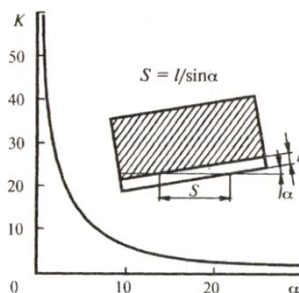


Рис. 6.2. Увеличение наблюдаемой толщины слоя S при косом срезе плоского образца

Электронная микроскопия по сравнению с обычным металлографическим или петрографическим микроскопами имеет не только лучшее разрешение, но и позволяет также однозначно идентифицировать фазы, присутствующие в сложных микроструктурах. Такая идентификация осуществляется, например, в результате анализа дифракционных картин в сравнении констант решетки с опубликованными значениями в частности, по картотеке ASTM – американского общества испытания материалов.

В связи с постоянным развитием метода можно думать, что исследование весьма тонких явлений и даже наблюдение отдельных молекул и атомов не обойдется без соответствующего применения электронной микроскопии.

Все электронно-микроскопические исследования могут быть проведены лишь на объектах неживой природы или «бывшей живой», т. е. уже прекративших свое существование. В этом существенное отличие возможностей световой микроскопии от электронной.

Основным преимуществом использования электронных микроскопов является их исключительно высокая разрешающая способность, которая становится возможной из-за чрезвычайно малой длины волны электронов по сравнению с длинами волн других форм излучения, для которых можно создать специальную оптическую систему.

Дифракция электронов. Электроны, как и любые другие микрочастицы, обладают волновыми свойствами. Поток электронов, движущихся со скоростью V , характеризуется длиной волны, определяемой модифицированной формулой де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{\left[(2m_0 eE (1 + eE / 2m_0 C^2)) \right]^{1/2}}, \quad (6.4)$$

$$\lambda = \frac{12,26}{E^{1/2} \cdot (1 + 0,9788 \cdot 10^{-6} \cdot E)^{1/2}}, \quad (6.5)$$

приблизительно

$$\lambda = \frac{h}{mv} \cdot \frac{12,26}{\sqrt{E}} \cdot \left(\overset{\circ}{\text{A}} \right), \quad (6.6)$$

где h – постоянная Планка; m_0 – масса покоя электрона; e – заряд электрона; E – ускоряющий потенциал (в вольтах); C – скорость света; V – скорость электронов.

Кристаллические структуры вещества, в которых плотность материи распределяется периодически с периодами порядка единиц и десятков ангстрем, являются естественными дифракционными решетками для электронов, так же, как и для рентгеновских лучей и нейтронов. Формально явления дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов аналогичны, и все они могут быть описаны единой геометрической теорией дифракции волн от кристал-

лических решеток. Решетка в общем случае является периодической в трех измерениях. Ее можно представить составляющей из параллелепипедов, прилегающих друг к другу гранями и без промежутков, заполняющих пространство. В качестве ячейки решетки выбирается параллелепипед, обладающий наивысшей симметрией и наименьшим объемом.

Ячейки, а вместе с ними и решетки характеризуются длинами ребер (периодами решетки) a , b , c и углами между ними α , β , γ . В электронной форме решетка и ячейка задаются тремя векторами $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. По виду дифракционной картины при наличии векторного опыта можно быстро оценить размеры кристаллов. Можно также определить, имеет исследуемый материал аморфную структуру или представляет собой поликристалл. Измеряя радиус колец радиального расстояния до пятен на дифракционной картине, можно найти плоскостные расстояния с помощью соотношения:

$$d = \frac{L \lambda}{R}, \quad (6.7)$$

где R – радиус кольца, мм; $L\lambda$ – постоянная прибора.

Получив межплоскостные расстояния, можно произвести расшифровку кристаллической структуры, используя для этой цели, например, таблицы ASTM.

Возможность управления движением электронов с помощью электрических и магнитных полей позволила создать электронные линзы, а также достаточно интенсивные электронные пучки даже при тех малых апертурах, которые используют в электронной микроскопии и которые в сотни и тысячи раз меньше апертур, используемых в световых микроскопах.

Применение просвечивающей электронной микроскопии при изучении структуры и поверхности металлов и сплавов и материалов на их основе. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) используется при анализе практически любых металлов и сплавов и материалов на их основе, в частности, покрытий, поскольку из них всегда можно изготовить образец, прозрачный для электронного луча – реплику или фольгу.

Кроме того, электронные микроскопы просвечивающего типа обладают лучшей, по сравнению с другими электронными микроскопами, разрешающей способностью.

В комплект просвечивающего электронного микроскопа входят следующие основные узлы: блок питания, обеспечивающий электропитание систем микроскопа, вакуумный пост, служащий для создания высокого вакуума в колонне микроскопа; колонна микроскопа, включающая в себя всю электронно-оптическую систему для формирования изображения.

Принципиальная оптическая схема микроскопа (рис. 6.3) включает систему освещения объекта (электронная пушка, блок конденсорных линз со стигматором второго конденсора и электромагнитной отклоняющей системой) и систему формирования изображения (объектив со стигматором, проекционный блок, состоящий из промежуточной и проекционной линзы).

Осветительная система предназначена для формирования электронного пучка, который освещает исследуемый объект. Пучок электронов, источником которых служит накаливаемый катод, формируется в электронной пушке, а затем дважды фокусируется первым и вторым конденсорами. После прохождения сквозь объект часть электронов рассеивается и задерживается апертурной диафрагмой.

Нерассеянные электроны проходят через отверстие диафрагмы и фокусируются объективной линзой в предметной плоскости промежуточной линзы, формируя первичное увеличенное изображение объекта. Для реализации высокого разрешения в линзе применен стигматор электромагнитного типа. При помощи проекционного блока (промежуточной и проекционной линз) создают конечное увеличенное изображение на флуоресцирующем экране или фотопластинке.

Для получения электронограмм объективная апертурная диафрагма, расположенная за задней фокальной плоскостью, выводится из зоны хода лучей, а селекторная диафрагма вводится в плоскость изображения объективной линзы.

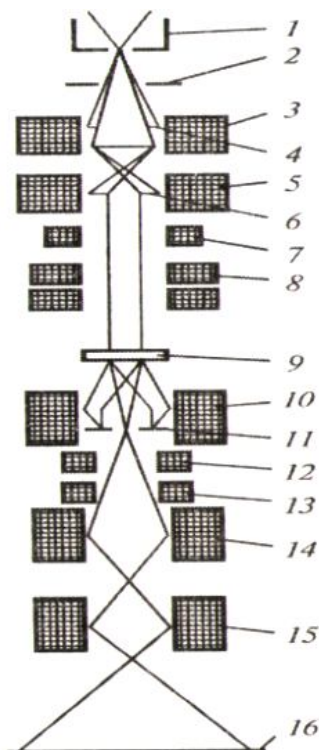


Рис. 6.3. Оптическая схема электронного просвечивающего микроскопа ЭМВ-100БР:

1 – катодный узел; 2 – анод; 3 – первый конденсор; 4 – диафрагма первого конденсора; 5 – второй конденсор; 6 – диафрагма второго конденсора; 7 – стигматор второго конденсора; 8 – отклоняющая система; 9 – объект; 10 – объективная линза; 11 – апертурная диафрагма; 12 – стигматор объективной линзы; 13 – стигматор промежуточной линзы; 14 – промежуточная линза; 15 – проекционная линза; 16 – экран

В просвечивающем электронном микроскопе электронный луч, сфокусированный конденсорной электромагнитной линзой (рис. 6.4), рассеивается на тонком образце и после прохождения объективной и проекционной линз создает на флуоресцентном экране изображение объекта.

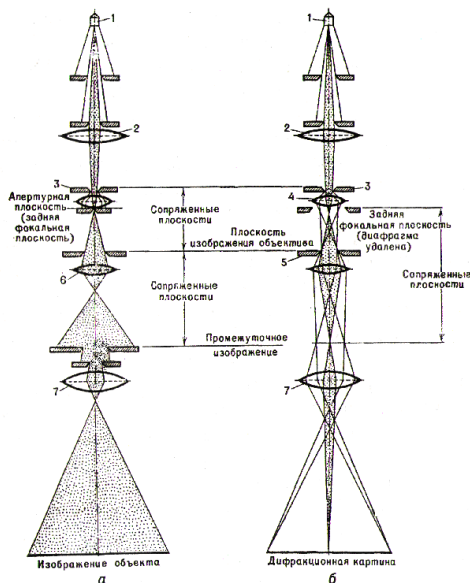


Рис. 6.4. Ходлучей в просвечивающем электронном микроскопе:
а – в режиме изображения; формируемое объективной линзой изображение переносится на экран системой проекционных линз;
б – в режиме микродифракции; на экран переносится дифракционная картина; 1 – источник; 2 – конденсорная линза; 3 – объект;
 4 – объективная линза; 5 – селекторная диафрагма;
 6 – промежуточная линза; 7 – проекционная линза

При ускоряющем напряжении 200 кВ электроны имеют длину волны 0,0025 нм, и по аналогии с оптическим микроскопом можно было бы ожидать такую же величину разрешающей способности прибора. Однако из-за заметных искажений хода лучей в электромагнитных линзах реальное разрешение в современных просвечивающих электронных микроскопах ограничивается 0,1–0,2 нм. Ввиду очень сильного взаимодействия электронного пучка с атомами образца (электроны рассеиваются на зарядовой плотности ядер) образцы для исследования в просвечивающем электронном микроскопе должны быть очень тонкими – порядка 0,1 микрона. Из-за этого требования задача изготовления препарата для электронно-микроскопического ис-

следования, особенно из массивных образцов, является крайне актуальной. На практике для этой цели используют различные методы уточнения образцов – электрохимический, ионной бомбардировки, ультрамикротомии (получение ультратонких срезов) и др. Если подобные методы не дают результата, используют метод угольных реплик с последующим «оттениением» металлическим напылением.

Анализ изображений, полученных в просвечивающем электронном микроскопе, предполагает у исследователя знание основ теории дифракционного (амплитудного и фазового) контраста. Изображения объектов могут быть получены в двух режимах – в режиме светлого и темного поля.

Светлопольное изображение – увеличенное изображение микроструктуры, сформированное электронами, прошедшими через объект с небольшими энергетическими потерями, при этом структура изображается на флюоресцентном экране микроскопа или на мониторе темными линиями и пятнами на светлом фоне.

Темнопольное изображение формируется рассеянными электронами (основной пучок электронов при этом отклоняют или экранируют) и используется при изучении объектов с большой рассеивающей способностью, например, кристаллов.

В сравнении со светлопольным изображением темнопольное выглядит как негативное.

Кроме того, все просвечивающие электронные микроскопы имеют режим микродифракции. С его помощью можно получать картины дифракции электронов от интересующих исследователя фрагментов образца, получая при этом информацию об ориентационных соотношениях выбранного фрагмента и матрицы, его кристалл геометрических параметрах и т. д.

При прохождении высокоэнергетичных электронов через тонкий образец происходит упругое и неупругое рассеяние из-за энергетических потерь на возбуждение атомов образца. При энергии электронов первичного пучка, например 200 кэВ, энергетические потери неупругого рассеяния составят величину порядка 1 кэВ. Спектральное распределение энергии неупруго рассеянных электронов содержит информацию о химическом (элементном) составе облучаемого объема образца. Если прибор

оснащен энергодисперсионным детектором, то возможно проведение локального микрорентгеноспектрального анализа с очень высоким пространственным разрешением. Это расширяет аналитические возможности просвечивающего электронного микроскопа вплоть до наномасштаба и позволяет проводить химический анализ границ зерен, тонкие ламели структур распада твердых растворов и много других наноразмерных объектов.

В последние годы замечен значительный прогресс в анализе структуры наноматериалов с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Этот прогресс связан с разработкой не только новых микроскопов, таких, например, как микроскопы с автоэлектронной эмиссионной пушкой, но и новых методов приготовления тонких фольг и компьютерного моделирования изображений высокого разрешения. Просвечивающая электронная микроскопия эффективно используется для анализа структуры различных материалов: металлов, сплавов, керамики, полимеров, нанотрубок, фуллеренов, наноструктурных и многослойных тонких пленок. Исследование структуры границ раздела фактически выделилось в самостоятельное направление просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

В перспективе электронно-микроскопические исследования металлургических объектов связаны с развитием метода просвечивающей дифракционной микроскопии по трем направлениям:

- использование высоковольтных электронных микроскопов (с ускоряющим напряжением 1000 кВ и более), позволяющих просматривать объекты большей толщины и проводить микродифракционные исследования с участков уменьшенных размеров;

- улучшением разрешающей способности до 0,1 нм, позволяющей применить метод прямого разрешения и выяснить детали атомного строения границ зерен и субграниц, межфазных поверхностей, различного рода структурных несовершенств кристаллической решетки, которыми изобилуют исследуемые образцы металлов и сплавов;

- внедрение аналитических методов, позволяющих с помощью соответствующих приставок к электронному микроскопу получать не только данные о химическом составе микрооб-

ластей, но и другие количественные характеристики состояния осадка (положение атомов в кристаллической решетке сложных соединений, смещение атомов вокруг дефекта и т. п.).

6.4. Растровая электронная микроскопия

В зависимости от способа исследования объектов различают просвечивающие, отражательные, растровые, эмиссионные, теневые, зеркальные электронные микроскопы. Их сходство заключается в том, что исследуемый объект освещается пространственно когерентным волновым излучением – электронным пучком. Причем, длина волны электронов уменьшается с увеличением ускоряющего напряжения согласно формуле (6.6).

Так, например,

Е	λ , нм	Е	λ , нм
100 кВ	0,00370	500 кВ	0,00142
1 МэВ	0,00087	10 МэВ	0,00012

т.е. уменьшение длины волны позволяет значительно повысить разрешающую способность прибора.

Другим преимуществом малой длины волны электронов является очень большая глубина поля и глубина фокуса в электронных микроскопах. В последнее время мировой промышленностью производятся электронные микроскопы с ускоренным напряжением ≥ 3 МэВ, с разрешающей способностью до 0,14 нм. Микроскопы «высоковольтники» дают возможность изучать образцы толщиной до нескольких микрон.

Современные электронные микроскопы обладают большими возможностями. Они совмещают функции как просвечивающего, так и растрового прибора (российские – УЗКМ–100К, ЭВМ–100АК, ЭВМ–100БР, ЭВМ–100ВК; зарубежные JEM–100СХ, JEM–200С, EM–400). Имеется возможность в процессе работы переходить в режим электрографа. Некоторые приборы снабжены рентгеновским спектрометром, который дает возможность элементарного анализа по всем элементам, начиная с бора. Лучшие приборы выпускаются фирмами: Сименс (ФРГ), Джеол (Япония), Хитачи (Япония), Филипс (Голландия), Тесла (Чехия). В Российской Федерации имеются 2 завода, на которых

изготавливаются электронные микроскопы: Сумской завод электронных микроскопов и Красногорский механический завод.

Принципиальное отличие растровой электронной микроскопии (РЭМ) от просвечивающей (ПЭМ) состоит в том, что изображение объекта формируется при сканировании его поверхности электронным зондом (диаметром до 5–10 нм), а источником информации чаще всего служат отраженные и вторичные электроны. Это определяет основные методические особенности РЭМ:

- становится возможным непосредственное изучение структуры поверхности гальванических покрытий в широком диапазоне увеличений от 10 до 30 000 и более с достаточно высоким разрешением (менее 10 нм). Следовательно, во многих случаях отпадает необходимость в специальных образцах, прозрачных для электронного луча, – репликах и фольгах, методика приготовления которых сложна и трудоемка. В большинстве используемых в настоящее время микроскопов стандартный образец имеет диаметр до 20 мм и высоту 10 мм, но могут быть исследованы образцы много меньших размеров. Их подготовка, как правило, проста и состоит в очистке поверхности от загрязнений с помощью различных растворителей в ультразвуковом диспергаторе;

- в РЭМ достигается в сотни раз большая, чем в ПЭМ, глубина фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение структуры и объективно оценивать пространственную конфигурацию ее элементов;

- РЭМ располагает целым рядом аналитических возможностей, которые значительно расширяют область ее применения и позволяют получать разнообразную и уникальную информацию. К ним относятся: исследования образцов «на просвет», изучение кристаллографической и дислокационной структуры в режиме каналированных электронов, наблюдение за структурными изменениями образцов непосредственно в процессе проведения динамических экспериментов (деформирования, износа, коррозии, нагрева, ионного травления), анализ локального химического состава. С последним связаны многие достижения микронзондовых исследований.

В растровом микроскопе (рис. 6.5) первичный пучок электронов, получаемый с помощью электронной пушки, ускоряется в поле высокого напряжения (до 50 кВ) и фокусируется в зонд системой электромагнитных конденсорных линз.

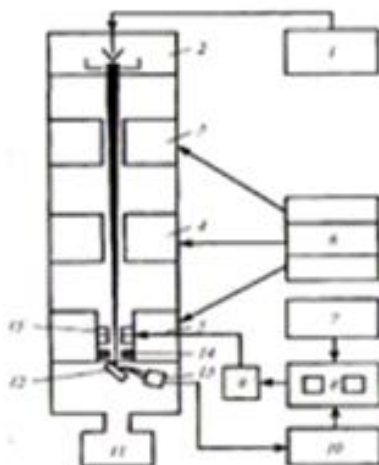


Рис. 6.5. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа:
1 – блок высокого напряжения; 2 – электронная пушка; 3–5 – конденсорные линзы; 6 – блок питания линз; 7 – генератор сканирования; 8 – экраны наблюдения и фоторегистрации; 9 – блок регулирования увеличения; 10 – усилитель видеосигналов; 11 – вакуумная система; 12 – образец; 13 – коллекторная система; 14 – стигматор; 15 – сканирующие катушки

Генератор сканирования обеспечивает синхронность перемещения электронного зонда по образцу и луча электронно-лучевых трубок наблюдения и фоторегистрации. Благодаря этому каждая точка на образце соответствует определенной точке на экране. Взаимодействие первичного пучка электронов с образцом приводит к ряду эффектов, в частности к возникновению вторичных и отраженных электронов и характеристического рентгеновского излучения. Вторичные и отраженные электроны улавливаются коллектором и после видеоусиления используются для модуляции яркости свечения электронно-лучевой трубки, т. е. создания изображения раstra на объекте.

Вторичные электроны генерируются в приповерхностных слоях образца с предельной толщиной для металлов не более 5 нм. На коэффициент эмиссии электронов существенно влияет состояние образца, создающего локальный потенциальный барьер. Изменение количества вторичных электронов в зависимости от топографии объекта приводит к образованию полутонов на экране прибора и создает впечатление объемности изображения.

Отраженные электроны возникают на глубине, в несколько раз превышающей глубину возникновения вторичных электронов. Коэффициент отражения зависит от атомного номера возбужденного элемента, причем, чем больше средний порядковый номер элементов участка образца, тем большее количество электронов отражается от этого участка. Участки с повышенной эмиссией отраженных электронов выглядят на экране более светлыми, а изображение в целом имеет ярко выраженный черно-белый контраст без полутонов и не создает эффекта объемности. Однако поскольку образование контраста обусловлено различным химическим составом образца, по изображению можно судить о распределении элементов по поверхности. Кроме того, распределение плотности наведенного тока на образце дает изображение в поглощенных электронах, которое дополняет изображение в отраженных электронах и тоже используется для получения контраста, зависящего от порядкового номера элементов. Детектирование электронов в зависимости от задачи исследования позволяет получать изображение в различных сигналах.

Информация, полученная с помощью РЭМ, достаточно обширна, однако она имеет в основном лишь описательный характер, а количественная оценка параметров поверхности весьма ограничена (средний размер зерен, пор, плотность дислокаций и т. д.). Для количественного описания структуры и выявления невидимых при визуальном анализе особенностей ее строения могут быть использованы средства когерентной оптики, а именно дифракционные картины Фраунгофера, полученные с изображений поликристаллических поверхностей электролитических осадков.

Эффективность метода РЭМ повышают стереоизображения, которые получают в любом растровом микроскопе, имеющем столик с переменным углом наклона. Снимки используют

ся как для визуального анализа, так и для количественных измерений в трехмерном пространстве и позволяют наиболее достоверно выявить взаимное расположение фаз в объеме осадка и правильно оценить их истинные размеры.

На рисунке 6.6 показан один из низковакуумных растровых электронных микроскопов нового поколения марки JeolJSM–6490 LA в комплекте с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Микроскоп позволяет определять химические элементы в диапазоне от Be до U, минералогический состав сырья рудных и нерудных месторождений, содержание базовых металлов и токсичных примесей отходов производств, состав любого вида сталей (конструкционных), а также состав сплавов на основе меди (бронз, латуней различного состава и т. п.), кристаллические структуры металлов и химических соединений и порошковых материалов. Увеличение в 5–300 000 раз, разрешающая способность до 3 нм.

Методы анализа. Успешное проведение анализа микроструктуры в значительной мере зависит от способа приготовления объекта, или, как говорят микроскописты, – препарирования. Следует отметить, что в электронной микроскопии нет готового метода препарирования для всех случаев. Чтобы получить хороший результат, нередко приходится применять различные способы препарирования. Причем, выбор метода препарирования зависит не только от поставленной задачи, но от возможностей микроскопа.



Рис. 6.6. Низковакуумный растровый электронный микроскоп марки JeolJSM–6490 LA

Среди многообразия методик исследования микроскопа просвечивающего типа можно выделить по условиям образования изображения следующие методы: микродифракции, светлопольный, темнопольный, Муара.

Метод микродифракции. Для получения в электронном микроскопе обычной электронограммы в приборе выключают все линзы, кроме конденсорной, и убирают конструктивные элементы в пределах $3-4^\circ$. В этом методе получают картину дифракции электронов на атомах кристаллической решетки, которая представляет собой специфический набор ярких точек – так называемых *дифракционных максимумов*. Дифракционная картина позволяет установить параметры кристаллической решетки, определить степень совершенства кристалла, тип структуры. Возможность работы электронного микроскопа в двух режимах (т. е. регистрации дифракционной картины и микроскопического изображения) существенно увеличивает информацию об исследуемом объекте. Метод микродифракции обладает не только большой информативностью, но и большой достоверностью. Микродифракция играет большую роль при интерпретации и анализе изображений дефектов кристаллической решетки.

Светлопольный метод. Он основан на исследовании объекта в проходящем пучке электронов. Рассеяние тем больше, чем больше толщина объекта и атомный номер элемента. Следовательно, частицы, образованные элементом с большим атомным номером, дадут более контрастное изображение, чем с малым атомным номером. При просвечивании периодической кристаллической структуры, при благоприятной ориентации и оптимальной толщине на экране можно получить изображение проекции кристаллической решетки.

Темнопольный метод. Метод основан на том, что изображение создается не основным освещающим пучком, прошедшим через объект без существенного отклонения, а рассеянным пучком.

Метод Муара. Если межплоскостные расстояния в кристалле $\sim 0,2-0,3$ нм, то получить непосредственное изображение объекта вряд ли возможно. Поэтому в таких случаях полезен косвенный метод Муара. Известны следующие способы получе-

ния муаровых картин: первый способ основан на наложении друг на друга параллельно ориентированных кристаллов различных веществ, отличающихся величинами межплоскостных расстояний; во втором случае применяются кристаллы одного и того же вещества, но сдвинуты один относительно другого на некоторый угол.

При просвечивании таких пар получают муаровые узоры, позволяющие определить межплоскостные расстояния кристаллической решетки, дислокации определенного типа.

Метод суспензии включает в себя следующие операции:

- приготовление пленок-подложек;
- диспергацию образцов;
- приготовление препаратов.

Пленки-подложки в электронной микроскопии выполняют такую же роль, как и предметные стекла в световой микроскопии. Они должны удовлетворять следующим требованиям:

- быть «прозрачными» для электронов;
- не проявлять собственные структуры;
- быть механически прочными, термостойкими и не заряжаться под воздействием электронного пучка.

Этим требованиям удовлетворяют такие пленки-подложки, как:

- коллодиевые, формваровые;
- угольные, металлические, кварцевые;
- комбинированные – пластикоугольные, пластикометаллические.

Сухое препарирование применяется, когда используются порошковые или землистые минералы.

Метод реплик. При изучении массивных образцов полной морфологической характеристики отдельных частиц этими способами получить не удастся и с наибольшей выразительностью внешняя форма частиц может быть выявлена только *методом реплик*. Реплика – это прозрачный отпечаток поверхности образца.

В настоящее время техника препарирования объектов (реплик, фольги), а также методики интерпретации изображений апробированы и систематизированы. В зависимости от поставленной задачи исследования металлургических объектов существует несколько способов приготовления *реплик* (отпечатков с поверхности):

- реплики с косо́го сечения объекта – применяются для выявления микроструктуры различных слоев, расположенных по сечению объекта;

- реплики с поперечного сечения – применяются для изучения структуры и фазового состава по толщине покрытия;

- реплики в плоскости, параллельной поверхности основы металлических покрытий, – применяются для исследования влияния на микроструктуру неоднородности химического состава металла основы, наличия в нем неметаллических включений, ориентировки зерен и др.;

- экстракционные реплики – применяются, когда намеченная к исследованию фаза находится не на поверхности осадка;

- реплики от поверхности отслоя покрытия – применяются с целью изучения адгезии покрытия с основой;

- углеродные пленки, наносимые на поверхность основы перед электроосаждением и позволяющие исследовать начальные стадии кристаллизации при микродифракции.

Необходимо отметить, что метод реплик не позволяет получать информацию о внутреннем строении материала и дефектах кристаллической структуры. Поэтому метод реплик все больше вытесняется методом прямого просвечивания тонких металлических фольг, прозрачных для электронов.

Для изготовления *тонкой фольги* гальванопокрытия прежде всего необходимо отделить от подложки. Обычно электролитические осадки покрывают со стороны поверхности роста устойчивым к кислоте лаком (например, полистироловым) и полностью химически растворяют материал подложки в смеси кислот.

Если осадки имеют толщину более 0,1 мм, их предварительно утончают механическим или химическим способом. Метод химического утончения наиболее удобен, когда материал покрытия хорошо растворяется химически. В процессе

уточнения необходимо контролировать равномерность утончения и избегать селективного травления отдельных фаз, границ зерен, других элементов структуры. Независимо от методики препарирования, исследование фольги лучше всего проводить сразу после ее получения. Если это невозможно, рекомендуется хранение фольги в вакууме для предотвращения образования на поверхности образцов оксидных пленок.

Методика ультратонких срезов дает возможность прямого одновременного наблюдения формы, размеров и взаимного расположения фаз и проведения микродифракционного исследования каждой выявленной фазы.

Метод декорирования заключается в том, что на поверхность или в объем кристалла тем или иным способом вводится какое-либо вещество, не образующее с исследуемым объектом химического соединения. В результате процессов препарирования это вещество концентрируется на деталях поверхности и дефектах кристалла, делая их тем самым видимыми («декорируя» их).

Правильный выбор той или иной методики в сочетании с применением самого новейшего прибора (электронного микроскопа) делает метод электронной микроскопии сильнейшим, а в ряде случаев незаменимым в научных исследованиях. Наибольшее применение метод РЭМ нашел при исследовании морфологии поверхности роста электролитических осадков и фрактограмм поверхности (анализ изломов). Рассмотрим некоторые примеры результатов исследований, полученных на основании анализа материалов методом электронной микроскопии.

Так, методом электронной микроскопии в процессе синтеза ванадийсодержащего комплекса подтверждено образование геля, при удалении воды из которого образуется материал с пористой слоистой структурой (рис. 6.7). Образование слоистой структуры ванадиевого комплекса, в состав которого входят ионы $[(VO_2)_x(OH)_y \cdot nNH_3]^{y-x}$, открывает большие возможности использования синтезированного материала в нанотехнологиях, при получении композиционных материалов, сорбентов, катализаторов и др.

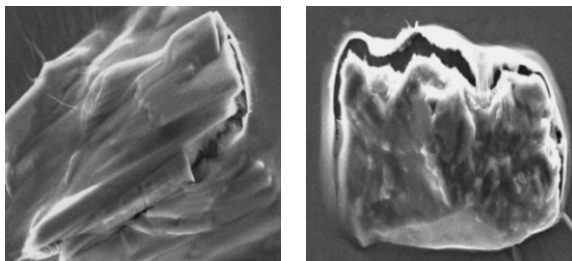


Рис. 6.7. Пространственная структура ванадийсодержащего комплекса

Сравнение результатов микроскопического анализа промышленных продуктов технологии ванадия показывает, что поверхность образца после его высокотемпературной обработки изменяется (рис. 6.8).

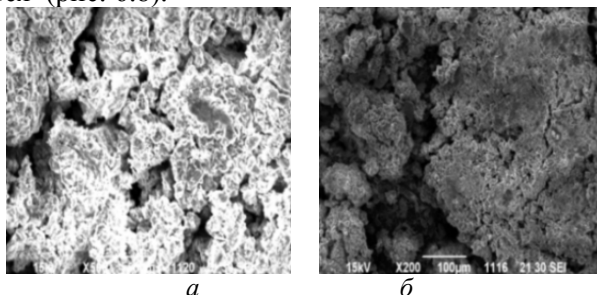


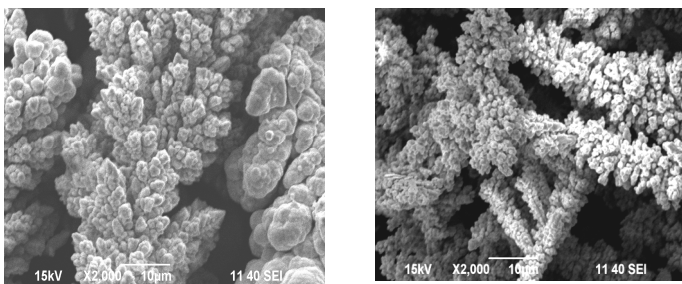
Рис. 6.8. Результаты электронно-микроскопического анализа ванадийсодержащих материалов:

а – исходная ванадийсодержащая руда; б – огарок после обжига

Как видно из рис. 6.8, *б* в процессе сульфатизирующего обжига исходного материала пористость поверхности пробы увеличивается. Образец становится губчатым, через поры которого выщелачивающий агент может легко проникнуть к ванадийсодержащим минералам. Таким образом, в результате сульфитизирующего обжига создались благоприятные условия для последующего выщелачивания ценного компонента.

При изучении влияния поверхностно-активных веществ на процесс электросажения медного порошка из сульфатных электролитов также пользовались методом растровой электронной микроскопии (рис. 6.9 и 6.10).

Электролиз медного порошка, микрофотографии которого представлены на рис. 6.9 и 6.10, проводили при одинаковых технологических режимах из электролитов с одинаковой концентрацией в них меди и серной кислоты, но с добавкой различных органических соединений, выступающих в роли поверхностно-активных веществ. Как видим, состав электролита существенно влияет не только на дисперсность получаемого медного порошка, но и на характер его структуры.



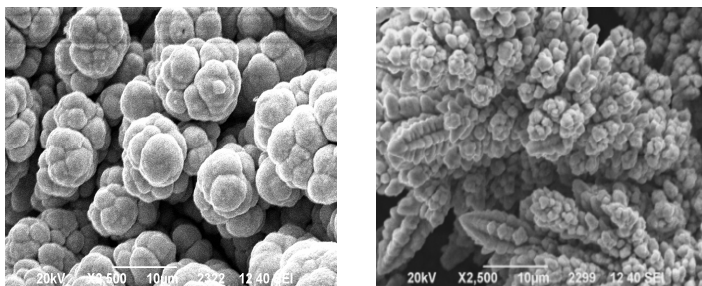
а

б

Рис. 6.9. Микрофотографии электролитических медных порошков, полученных без добавок органических веществ (*а*) и с добавкой глицерина (*б*)

Если электролиз проводился без добавок поверхностно-активных веществ, то образовывался порошок стандартной для электролитических порошков дендритной структуры (рис. 6.9, *а*). При добавке глицерина дендриты измельчаются, но дендритная структура сохраняется (рис. 6.9, *б*).

Введение в электролит сульфосалициловой кислоты вызывает укрупнение зерен и образование сферической структуры, не характерной для электролитических осадков (рис. 6.10, *а*). Добавка нитрозо-*R*-соли приводит к образованию развитой дендритной структуры с зернами на ветках дендритов, близкими к форме куба и тетраэдра (рис. 6.10, *б*), что также не является характерным для электролитических медных порошков.



a

б

Рис. 6.10. Микрофотографии электролитических медных порошков, полученных с добавкой в состав электролита сульфосалициловой кислоты (*a*) и нитрозо-R-соли (*б*)

Таким образом, можно сделать вывод, что на основании исследований, выполненных с использованием растровой электронной микроскопии, можно говорить о таких свойствах изучаемого материала, как характер структуры, дисперсность, пористость, а следовательно делать прогнозы новых технологических решений в металлургии и области использовании получаемых новых материалов.

6.5. Рентгеноспектральный микроанализ

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) основан на регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбужденного электронным пучком присутствующих в микрообъеме возбуждения химических элементов. Диаметр зонда (~ 1 мкм) практически определяет линейную локальность метода при анализе массивных объектов. РСМА позволяет определять все элементы от бора ($z = 5$) до урана ($z = 92$). Минимальная концентрация элемента, или предел обнаружения, составляет сотые доли процента для элементов с $z > 11$, для легких элементов (бор, углерод, азот, кислород) чувствительность анализа значительно меньше (1–5 %).

Принципиальная схема рентгеноспектрального микроанализатора представлена на рис. 6.11. Пучок электронов фокусируется электронно-оптической системой, которая представляет собой электронную пушку, систему линз и диафрагм. Для измерения

длин волн и интенсивностей возбуждаемых в образце характеристических рентгеновских линий служат спектрометры, включающие кристалл-анализаторы и детекторы излучения. Выбор исследуемых участков на образце и наблюдение объекта в процессе анализа проводятся с помощью светового микроскопа.

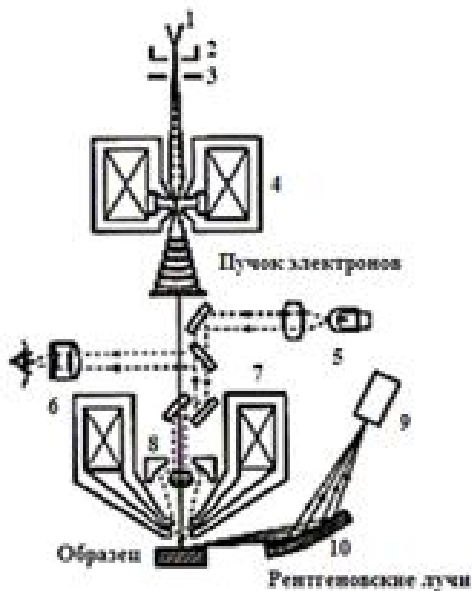


Рис. 6.11. Схема рентгеноспектрального микроанализатора:
1 – нить накала; 2 – цилиндр Венельта; 3 – анод; 4 – конденсорная линза; 5 – источник света; 6 – окуляр; 7 – объективная линза;
8 – отражательный объектив; 9 – детектор излучения;
10 – кристалл-анализатор

Спектрометр настраивают на нужный элемент перемещением кристалл-анализатора, поскольку кристалл «отражает» только те характеристические лучи, угол скольжения которых удовлетворяет закону Вульфа-Брэгга. Попадая в приемное окно детектора, сигнал усиливается и регистрируется интенсивметром или другими устройствами. Современные микронзонды, кроме брэгговских спектрометров, оснащены спектрометрами энерге-

тической дисперсии, позволяющими наблюдать спектр всех элементов одновременно. Сравнительная простота рентгеновского спектра, состоящего из малого числа линий, делает качественный элементный анализ быстрым и надежным. Кроме того, используя приспособления для непрерывного перемещения образца под электронным зондом и подавая сигнал на самопишущий потенциометр, на диаграммной ленте можно записать кривую распределения определяемого элемента вдоль выбранного направления.

При сканировании электронного зонда в приборах получают изображение поверхности в характеристическом излучении анализируемого элемента. На экране электронно-лучевой трубки в этом случае фиксируется картина качественного распределения данного элемента по поверхности.

Принцип количественного РСМА заключается в том, что интенсивность эмитируемого характеристического излучения элементов, присутствующих в анализируемой области, является мерой их концентрации. Содержание элементов определяется сравнением интенсивностей рентгеновских линий в образце и в эталоне, содержащем 100 % данного элемента. Эталоны помещаются в камеру образцов на специальном координатном столике вместе с объектом. Следует отметить, что методика расчета концентрации элементов в многокомпонентных системах достаточно сложна и требует внесения различных поправок. РСМА используют для определения локального химического состава включений, фаз, зерен, а также для исследования распределения отдельных элементов между структурными составляющими или в слоях изучаемых объектов.

Следует отметить, что в отличие от РЭМ, подвергаемая РСМА поверхность образцов должна быть совершенно плоской, без рисок и рельефа, вносящих существенные погрешности в определение концентрации. В общем случае подготовка образцов не вызывает трудностей, хотя и требует определенной тщательности, исключающей появление ошибок из-за возможного внедрения полирующего материала или образования продуктов коррозии при травлении.

Совместное использование РЭМ и РСМА. Рентгеновские микроанализаторы и растровые электронные микроскопы поя-

вились независимо друг от друга, однако в настоящее время наметилась тенденция объединения их в одном приборе, сочетающем возможности РЭМ и РСМА. Электронно-оптическая система в таких микрозондовых анализаторах формирует пучок в широком интервале диаметров (от 5–20 нм до 0,2–2,0 мкм) и позволяет, меняя систему регистрации сигналов, легко переходить от режима РЭМ к режиму РСМА.

6.6. Автоионная микроскопия

Атомное разрешение (0,2–0,3 нм) делает автоионную микроскопию пока единственным методом для прямого наблюдения точечных дефектов – вакансий и межузельных атомов, а также для наблюдения тонкой структуры более протяженных несовершенств кристаллической решетки – дислокаций, дефектов упаковки, двойниковых границ, границ зерен. В область автоионной микроскопии входит изучение процессов адсорбции, коррозии и окисления.

В простейшем ионном проекторе (рис. 6.12) металлический образец в виде тонкой иглы находится в камере, которая заполняется изображающим газом.

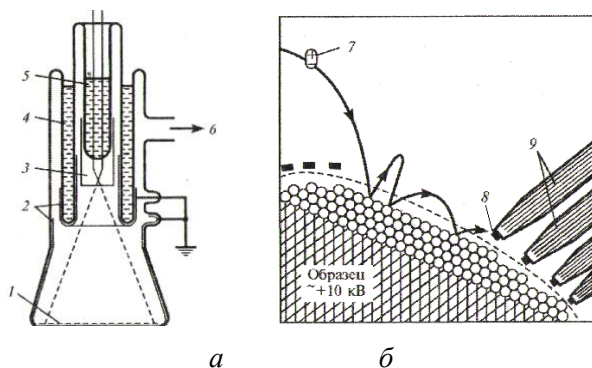


Рис. 6.12. Устройство стеклянного автоионного микроскопа (а) и схема процесса формирования изображения (б):

1 – экран; 2 – проводящее кольцо; 3 – образец; 4 – жидкий азот; 5 – жидкий водород; 6 – к насосу; 7 – поляризованный атом изображающего газа; 8 – зона ионизации; 9 – пучки эмитированных ионов

На иглу, охлажденную сжиженным газом (20–80 К), подается высокое положительное напряжение (5–30 кВ). Образующиеся в непосредственной близости от острия положительные ионы под действием электрического поля устремляются к расположенному на расстоянии около 100 мм люминесцентному экрану (потенциал экрана отрицателен), вызывая его свечение.

Поскольку максимальная напряженность поля создается над ступеньками кристаллической решетки и над отдельными наиболее выступающими атомами, именно над ними осуществляется преимущественная ионизация атомов изображающего газа. Поток ионов, падающих на экран, вызывает его свечение в виде ярких точек, создавая картину атомной структуры исследуемого образца. Достижимое при этом увеличение приблизительно равняется отношению расстояния от экрана до острия к радиусу кривизны последнего и составляет 10^6 .

Таким образом, изображение получается не от всех атомов, находящихся на поверхности, а только от 10–20 %. Однако это не является серьезным ограничением метода, поскольку выступающие атомы наиболее легко испаряются с поверхности сильным электрическим полем, делая ее совершенной в кристаллографическом отношении. Эффект испарения полем используется также для удаления загрязнений и продуктов коррозии после электрохимического травления и, что наиболее важно, позволяет проводить послойное удаление атомов и получать трехмерную картину образца.

Автоионный микроскоп не позволяет определять химическую природу атомов, однако его сочетание с времяпролетным масс-спектрометром делает возможной идентификацию каждого отдельного атома или комплекса атомов, испаряемых электрическим полем. Комбинация этих приборов получила название атомного зонда.

В приборе, схема которого приведена на рис. 6.13, в центре экрана имеется зондовое отверстие диаметром 2–3 мм, служащее входом в дрейфовую область времяпролетного спектрометра. Образец поворотным устройством ориентируется так, чтобы на отверстие проектировалось изображение исследуемого участка поверхности. Перед подачей испаряющего импульса отключается напуск изображающего газа и ионизированные в процессе полевого испарения атомы, перемещаясь в достаточно

высоком вакууме, через дрейфовую трубку достигают детекторного устройства. Зная длину дрейфовой области, энергию иона и время пролета, можно определить отношение массы к заряду иона и идентифицировать его.

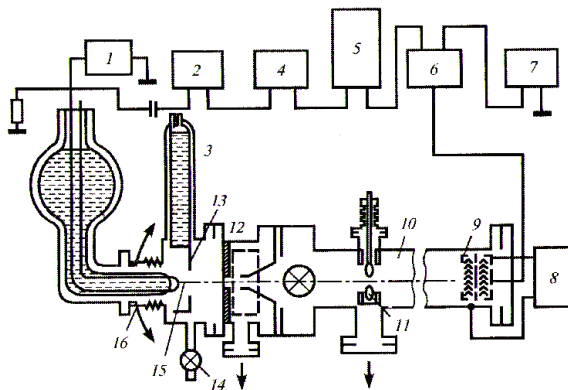


Рис. 6.13. Схема атомного зонда с времяпролетным масс-спектрометром:

- 1 – источник высокого напряжения; 2 – импульсный генератор;
3 – охлаждаемая камера; 4 – генератор запуска импульсов; 5 – осциллограф;
6 – широкополосный усилитель; 7 – пересчетный прибор;
8 – источник питания вторично-электронного умножителя;
9 – вторично-электронный умножитель; 10 – дрейфовая трубка;
11 – электростатическая линза; 12 – люминесцентный экран;
13 – медный цилиндр; 14 – вентиль; 15 – образец;
16 – поворотное устройство

Экспериментальные возможности автоионной микроскопии предполагают ее высокую эффективность для исследования структуры различных металлургических объектов. Однако к настоящему времени имеется весьма ограниченное количество работ, выполненных на таких объектах. Причиной этого служат следующие сдерживающие факторы:

– атомное разрешение на автоионном микроскопе сравнительно легко достигается лишь для тугоплавких металлов (W, Ta, Re, Zr, Nb, Mo, Pt), когда в качестве изображающего газа обычно используется гелий. При такой технике эксперимента, требующей высокой напряженности электрического поля для

автоионизации атомов гелия, образцы из других материалов под действием возникающих механических напряжений разрушаются и теряют химическую стабильность. Новые аппаратные разработки в области автоионной микроскопии, в частности микроканальные усилители яркости изображения, расширяют круг исследуемых металлов и дают возможность получать качественные снимки с удовлетворительным разрешением от некоторых плоскостей решеток Fe, Ni, Co, Au, Cu, Pd, Rh, Be;

– другая трудность изучения металлургических объектов состоит в том, что образец для автоионной микроскопии имеет специфическую геометрию в виде тончайшей иглы с радиусом кривизны у вершины порядка 10–100 нм. Изготовление образцов путем электрополировки заготовок клиновидной формы, предварительно вырезанных из пленок толщиной несколько десятков микрон, вряд ли может быть рекомендовано для ряда металлургических объектов (в частности, для изучения покрытий), поскольку совершенно исключает проведение исследований начальных стадий осаждения и структуры в тонких слоях.

Дальнейшие перспективы применения автоионной микроскопии для исследования металлургических объектов связаны с совершенствованием методики получения качественных образцов.

Контрольные вопросы:

1. Микроскопические методы исследования и их сущность.
2. Классификация микроскопических методов исследования.
3. Световая микроскопия и ее особенности.
4. Дайте определение и характеристику фазово-контрастной, интерференционной, люминесцентной, поляризационной, стереоскопической, ультрафиолетовой и инфракрасной микроскопии.
5. Электронная микроскопия и ее особенности.
6. Вопросы теории кристаллооптики. Что такое поляризованный свет, двупреломление?
7. Особенности прохождения луча через кристаллы кубической, средних и низших сингоний.
8. Что такое показатель преломления? Понятие об индикатрисе и особенности формы в различных сингониях.
9. Сущность метода электронной микроскопии. Формула де Бройля.

10. Сходство и различие методов световой и электронной микроскопии.

11. Аппаратура для микроскопического анализа. Просвечивающий электронный микроскоп.

12. Методика исследования микроскопом просвечивающего типа. Возможности электронной микроскопии.

13. Методы препарирования образцов.

14. Растровая электронная микроскопия. Приведите примеры применения растровой электронной микроскопии в металлургии.

15. Рентгеноспектральный микроанализ и его применение в металлургии.

16. Автоионная микроскопия, ее основные задачи, оборудование и применение.

17. Преимущества, недостатки, сложности и перспективы использования микроскопических исследований.

ГЛАВА 7. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

7.1. Общие сведения по спектроскопическим методам исследования

Спектроскопические методы анализа (СМА) основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением (лучистой энергией), которое проявляется в испускании, поглощении, рассеянии или дифракции электромагнитного излучения молекулами, атомами или ядрами атомов анализируемого вещества.

В зависимости от того, какие частицы (молекулы, атомы или ядра) являются источником аналитического сигнала при поглощении или выделении излучения, различают методы молекулярной, атомной или ядерной спектроскопии.

Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, которая распространяется с огромной скоростью и имеет двойственный характер:

– с одной стороны – это волновой процесс, характеризующийся такими параметрами, как скорость, частота и амплитуда волны;

– с другой стороны – это поток дискретных частиц энергии, называемых фотонами или квантами.

Таким образом, электромагнитное излучение может быть охарактеризовано следующими параметрами: длиной волны (λ) (расстояние между двумя вершинами волны), частотой излучения (ν), волновым числом ($\bar{\nu}$) и энергией излучения (E). Длину волны выражают обычно в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) или микрометрах ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$).

Частота излучения (ν) есть число колебаний в секунду, измеряется в обратных секундах или герцах (Гц) ($1 \text{ Гц} = \text{с}^{-1}$) и выражается отношением

$$\nu = \frac{C}{\lambda}, \quad (7.1)$$

где C – скорость распространения излучения ($C \approx 3 \cdot 10^8$ м/с);
 λ – длина волны электромагнитного излучения, м.

Волновое число показывает, какое число длин волн приходится на 1 см пути излучения в вакууме и определяется соотношением (7.2). С частотой волновое число связано соотношением (7.3)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}. \quad (7.2)$$

$$\nu = C \bar{\nu}. \quad (7.3)$$

Размерность волновых чисел – см^{-1} .

Энергия излучения непосредственно связана с частотой

$$E = h\nu, \quad (7.4)$$

где h – постоянная Планка, равная $6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Энергия излучения E выражается в электрон-вольтах (эВ):

$$1 \text{ эВ} = 8,066 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}; 1 \text{ эВ} = 96,37 \text{ кДж/моль}. \quad (7.5)$$

Волновое число и частота пропорциональны энергии, а длина волны – обратно пропорциональна энергии.

Энергия излучения характеризуется электромагнитным спектром излучения, охватывающим область от километровых радиоволн до сотых долей ангстрема γ -излучения и космических лучей ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м); спектр – это разложенное по длинам волн или частотам электромагнитное излучение.

В зависимости от диапазона длин волн, поглощаемых либо испускаемых частицами вещества, спектроскопические методы делятся на ряд самостоятельных методов. Различают рентгеноспектральные, радиоспектральные и оптические методы. Рентгеноспектральные методы основаны на изучении спектров поглощения и спектров испускания вещества, лежащих в рентгеновской области электромагнитного излучения. Радиоспектральные методы изучают спектры молекул радиоволнового диапазона длин волн. К оптическим относятся методы, в которых исследуют спектры, лежащие в ультрафиолетовой, видимой и инфра-

красной областях (рис.7.1). Границы эти условны и в ряде случаев могут заметно выходить за указанные интервалы.



Рис.7.1. Электромагнитный спектр и методы аналитической прикладной спектроскопии:

ЯМР – ядерный магнитный резонанс; ЭПР – электронный парамагнитный резонанс; ИКС – инфракрасная спектроскопия; СКР – спектроскопия комбинационного рассеяния; СФМ – спектрофотометрия; ЛА – люминесцентный анализ; АЭ – атомно-эмиссионный анализ; АА – атомно-абсорбционный анализ; АФ – атомно-флуоресцентный анализ; АИ – атомно-ионизационный анализ; РСА – рентгено-спектральный анализ; АЭМ – аналитическая электронная микроскопия; ОЭС – оже-электронная спектроскопия; ЭСХА – электронная спектроскопия для химического анализа; МСА – масс-спектральный анализ; РД – рентгенодифракционный анализ; СИР – спектроскопия ионного рассеяния; ЯФА – ядерно-физический анализ

Помимо классификации спектроскопических методов по формам (видам) электромагнитного излучения, их классифицируют в зависимости от характера (механизма) взаимодействия излучения с веществом. Различают абсорбционные и эмиссионные методы. Первые осуществляют по спектрам поглощения

веществом электромагнитного излучения (абсорбционная спектроскопия), вторые – по спектрам испускания атомов, молекул, ионов (эмиссионная спектроскопия).

Таким образом, спектроскопические методы анализа (СМА) – это методы, основанные на регистрации и измерении сигнала, возникающего при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Возможность определения индивидуальных компонентов в пробе сложного состава основана на том, что либо поглощаемое излучение, либо испускаемое пробой вторичное излучение характерно для данного компонента. В случае атомно-эмиссионного анализа это означает, что длина волны (энергия квантов) испускаемого термически возбужденными атомами пробы излучения определяется строением внешних электронных оболочек атомов. Поскольку строение электронной оболочки уникально для каждого химического элемента, регистрация излучения определенной длины волны позволяет определить, какие именно атомы содержатся в пробе (качественный анализ). Интенсивность спектральных линий функционально связана с концентрацией данного элемента в пробе, что позволяет проводить количественный анализ.

Общая схема прибора для проведения любого спектроскопического метода анализа вещества (СМА) упрощенно представлена на рис. 7.2. Источник первичного излучения служит для воздействия на пробу потоком электромагнитного излучения (или потоком частиц). В пробе под воздействием первичного излучения может происходить возбуждение электронов атомов, ионизация атомов, испускание элементарных частиц и квантов электромагнитного излучения, рассеяние и селективное поглощение первичного излучения и др.

Для того чтобы соответствующий процесс, используемый для анализа вещества, мог осуществиться, пробу необходимо привести в состояние, в котором данный процесс происходит наиболее эффективно. Например, для наблюдения оптических спектров атомов, конденсированная проба должна быть атомизирована и атомный пар нагрет до температуры, при которой значительная часть атомов оказывается в возбужденном состоянии. Для этой цели служит устройство перевода пробы в аналитическую форму.

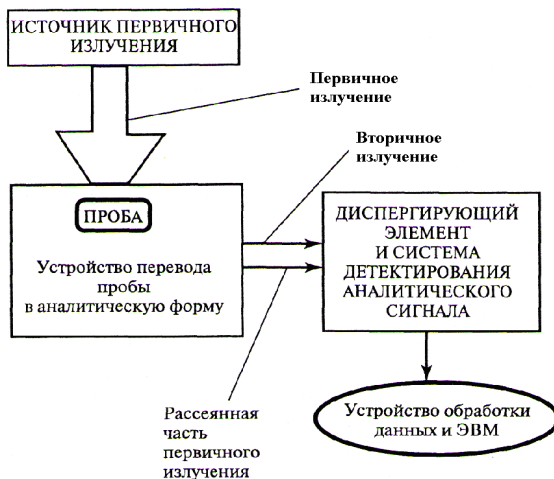


Рис.7.2. Структурная схема прибора для проведения спектроскопических методов анализа

Вторичное излучение, используемое для анализа, разлагается в спектр с помощью диспергирующего элемента, и его интенсивность регистрируется специальным детектором. Физические принципы этих устройств могут быть совершенно различными – в зависимости от диапазона, применяемого для анализа электромагнитного излучения или энергии и типа частиц. С помощью этого устройства измеряемая физическая величина (аналитический сигнал) преобразуется в электрический сигнал, который поступает в устройство обработки данных, включающее в большинстве современных приборов электронно-вычислительную машину. Представленные на рис. 7.2 элементы входят в любой аналитический прибор для осуществления СМА. В конкретных случаях отдельные элементы могут быть конструктивно объединены. Так, например, в случае атомной эмиссии источник первичного излучения и устройство для перевода пробы в аналитическую форму объединены.

В аналитическом контроле металлургического производства с помощью СМА делается до 70 % всех элементопределений. Широкое распространение СМА в аналитическом контроле металлургического производства связано с тем, что время проведения

анализа и стоимость отдельного элементоопределения в них значительно ниже, чем в химических и физико-химических методах.

Генерация аналитического сигнала во многих СМА основана на неселективном возбуждении физических процессов в молекулах, атомах или ядрах компонентов пробы. Это означает, что первичное излучение обладает широким энергетическим спектром (АЭ, РСА, многие ядерно-физические методы и методы анализа поверхности). В этом случае воздействию подвергаются многие (в ряде случаев все) компоненты пробы. Селективность определения компонентов достигается в этом случае с помощью диспергирующего элемента и детектора, позволяющего определять спектральный состав вторичного излучения и измерять интенсивность соответствующих спектральных линий. Тем самым на этапе разложения вторичного излучения в спектр, детектирования и обработки сигнала имеется возможность определить качественный состав пробы и измерить величину аналитического сигнала для каждого компонента в отдельности. Это означает, что в результате однократного проведения всех этапов аналитической процедуры удастся сразу определить содержание многих компонентов (в ряде случаев – всех) в пробе.

Такие методы называются *многоэлементными*. Подавляющее большинство СМА являются многоэлементными, что определяет их высокую экспрессность при анализе многокомпонентных проб и существенно удешевляет анализ. Даже в методах, основанных на поглощении монохроматического электромагнитного излучения (таким методом является АА), где используются специальные источники света на каждый определяемый элемент, перестройка прибора на другой элемент сводится к замене источника первичного излучения. В современных приборах эта операция автоматизирована и экспрессность определения в таких методах приближается к АЭ и РСА.

Другим важным преимуществом многих СМА является возможность проведения анализа твердых проб. Это имеет большое значение в условиях металлургического производства, существенно сокращает время проведения анализа. При этом необходимо иметь в виду, что негомогенность твердых проб часто приводит к некоторому ухудшению воспроизводимости анализа.

Как видно из общей схемы прибора для реализации СМА, эти методы легко автоматизируются. Поэтому многие автоматизированные системы аналитического контроля (АСАК) металлургического производства базируются на СМА.

Процесс поглощения электромагнитного излучения веществом заключается в передаче энергии кванта атомам или молекулам вещества. Внутренняя энергия молекул состоит в основном из энергии вращения молекулы как целого, энергии колебания ядер друг относительно друга и энергии движения электронов, находящихся в электростатическом поле атомных ядер. Поэтому общая энергия молекулы, находящейся на определенном энергетическом уровне, может быть представлена как сумма этих энергий

$$E = E_{\text{эл.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{вр.}}, \quad (7.6)$$

где $E_{\text{эл.}}$ – энергия движения электронов; $E_{\text{кол.}}$ – энергия колебания ядер относительно друг друга; $E_{\text{вр.}}$ – энергия вращения молекулы.

На рис. 7. 3 приведена схема энергетических уровней в молекулах и атомах.

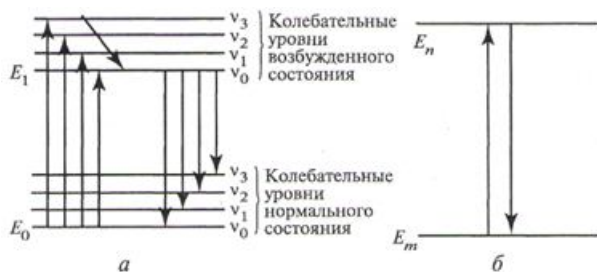


Рис. 7.3. Схема энергетических уровней и переходов в молекулах (а) и атомах (б); стрелки вверх – поглощение квантов, стрелки вниз – испускание квантов

Электронный энергетический уровень молекулы, находящейся в обычном, невозбужденном состоянии (E_0), называют основным (нормальным) состоянием, а более высокие энергетические уровни – соответственно первым (E_1), вторым (E_2) и т. д.

возбужденными состояниями. Каждому электронному уровню соответствует один основной и несколько возбужденных колебательных уровней; аналогично каждому колебательному уровню соответствует один основной и несколько возбужденных вращательных уровней (на рис. 7.3 не представлены).

Если нет воздействия на атомы или молекулы, которое переводит их в возбужденное состояние, то они все оказываются на самом низком, основном уровне, который и является начальным уровнем всех линий поглощения. Поэтому спектры поглощения, как правило, гораздо более бедны линиями, чем спектры излучения, так как при испускании всякий уровень, кроме самого низкого, может быть начальным. Если же молекула поглощает излучение, то ее энергия повышается и происходит переход с более низкого энергетического уровня на более высокий.

Внутренняя энергия молекул не может изменяться непрерывно, т.е. не может принимать произвольных величин. Каждая молекула обладает набором дискретных квантованных состояний, характерных для данного вещества. Эти состояния отличаются друг от друга значениями всех видов энергий (см. рис. 7.3). Если световой поток состоит из фотонов различной энергии, то молекулы данного вещества будут взаимодействовать не со всеми ими, а лишь с такими, которые в состоянии изменить их энергию на определенную величину. Другими словами, поглощение света будет происходить только в том случае, если энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий ΔE между квантованными энергетическими уровнями в конечном E_I и начальном E_0 состояниях молекулы

$$h\nu = \Delta E = E_I - E_0. \quad (7.7)$$

Таким образом, взаимодействие светового потока с частицами вещества приводит к избирательному поглощению света определенных длин волн (или частот). Лучшее всего это заметно на системах, обладающих избирательным поглощением в видимой области спектра, которую способен воспринимать человеческий глаз. Вещества, по-разному (т. е. избирательно) пропускающие или поглощающие видимый свет различных длин волн, являются окрашенными. Цвет раствора, который воспринимает-

ся глазом, обусловлен той частью падающего пучка света, которая прошла через раствор непоглощенной. Кажущийся цвет раствора принято считать дополнительным к цвету поглощенного излучения (табл. 7.1).

Например, раствор, который поглощает желто-зеленую часть спектра ($\lambda = 520\text{--}550\text{ нм}$), будет для наблюдателя окрашен в фиолетовый цвет.

В возбужденном состоянии молекулы или атомы, как правило, находятся короткое время ($10^{-9}\text{--}10^{-8}\text{ с}$), затем электроны самопроизвольно (спонтанно) переходят на более низкий энергетический уровень или на уровень основного состояния. Этот процесс сопровождается выделением энергии в виде тепла или электромагнитного излучения, или одновременно того и другого.

Таблица 7.1
Наблюдаемые цвета и соответствующие им поглощенные участки спектра

Интервал длин волн поглощенного излучения λ , нм	Цвет поглощенного излучения	Наблюдаемый цвет (дополнительный)
380–420	Фиолетовый	Желто-зеленый
420–440	Синий	Желтый
440–470	Голубой	Оранжевый
470–500	Голубовато-зеленый	Красный
500–520	Зеленый	Пурпурный
520–550	Желто-зеленый	Фиолетовый
550–580	Желтый	Синий
580–620	Оранжевый	Голубой
620–680	Красный	Голубовато-зеленый
680–780	Пурпурный	Зеленый

При поглощении молекулой излучения меньше всего энергии требуется для возбуждения вращательных уровней: разность энергий соседних вращательных уровней молекулы имеет порядок $10^{-2}\text{--}10^{-3}\text{ эВ}$. Следовательно, для возбуждения этих уровней достаточно энергии излучений далекой ИК-области спектра.

Разность энергий соседних колебательных уровней составляет примерно 0,1–1,0 эВ и для их возбуждения требуются излучения средней и ближней ИК-областей спектра.

Для возбуждения электронных уровней необходимы излучения УФ-участка спектра, так как разность энергий этих уровней равна примерно 10 эВ. Если электронные уровни молекул расположены достаточно близко друг к другу, то для осуществления перехода между ними достаточно воздействия излучений видимого участка спектра. Таким образом, изменение колебательной энергии сопровождается в большинстве случаев и изменением вращательной. Изменению электронной энергии сопутствует также изменение колебательной и вращательной энергий. Поэтому при поглощении молекулой УФ-излучения высокой энергии наблюдаемый спектр поглощения состоит из широких полос, являющихся результатом наложения на электронный спектр большого числа узких полос, соответствующих различным колебательным и вращательным переходам. Каждая из полос поглощения представляет собой совокупность всех длин волн в рассматриваемой области и по форме напоминает гауссову кривую. От других полос каждая полоса отличается интенсивностью и длиной волны максимума поглощения.

Отсутствие вращательной и вращательно-колебательной структур наблюдается в спектрах твердых и жидких тел, а также растворов веществ, где атомы упакованы столь плотно, что не могут вести себя независимо друг от друга.

На энергетическом состоянии многоатомной (многоэлектронной) поглощающей системы (например, раствор комплексного соединения) значительно сказывается межмолекулярное взаимодействие, а также взаимодействие с молекулами растворителя, в результате чего спектр поглощения вещества практически полностью теряет тонкую структуру, соответствующую отдельным переходам, и имеет вид широкой полосы (рис. 7.4).

Чем шире полоса, тем труднее анализировать смесь нескольких соединений даже при использовании приборов высокого разрешения, т.е. высокохроматичных потоков излучений.

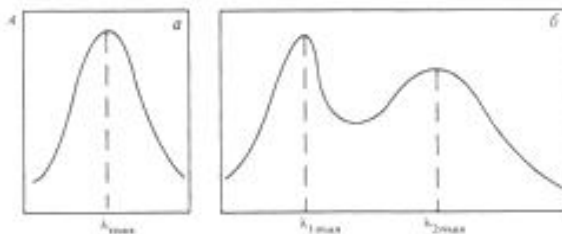


Рис. 7.4. Молекулярные спектры веществ:

а – спектр состоит из одной полосы;

б – спектр состоит из двух перекрывающихся частично полос

Положение максимума поглощения света в определенной спектральной области является важной оптической характеристикой вещества, а характер и вид спектра поглощения характеризует его качественную индивидуальность. В нем заложены данные не только об элементном составе вещества, но и о том, как атомы соединены между собой в молекуле.

У окрашенных веществ максимум поглощения света в большинстве случаев находится в видимой области спектра, однако он может быть и в ближней УФ-области, как, например, у хромата калия (рис. 7.5, кривая 1), или в ближней ИК-области, как у раствора сульфата меди (рис. 7.5, кривая 2).

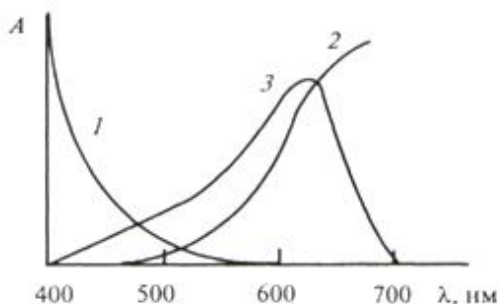


Рис. 7.5. Спектры поглощения растворов:

1 – хромата калия; 2 – сульфата меди;

3 – роданида кобальта (в ацетоне)

В газах частицы, достаточно удаленные друг от друга, (в отличие от растворов) ведут себя независимо одна от другой. В их спектрах поглощения наблюдаются или отдельные линии, или широкие полосы с тонкой структурой (наличие отдельных пиков на фоне общей полосы), которая соответствует отдельным переходам (рис. 7.6).

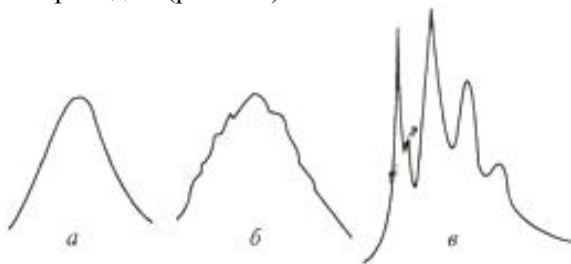


Рис. 7.6. Электронные спектры веществ:

- а – гладкий контур, колебательная структура не проявляется;*
- б – на контуре полосы видны следы колебательной структуры;*
- в – спектр поглощения паров антрацена с четкой колебательной структурой*

Для анализа важны как непрерывные, так и линейчатые спектры. На изучении первых основаны методы адсорбционной спектроскопии, а на изучении вторых – эмиссионной спектроскопии.

В зависимости от вида поглощающих частиц и способов трансформирования избыточной энергии возбуждения различают следующие абсорбционные оптические методы:

- атомно-абсорбционный анализ, основанный на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ;
- молекулярный абсорбционный анализ, т.е. анализ по поглощению света молекулами анализируемого вещества и сложными ионами в УФ-видимой и ИК-областях спектра (фотоколориметрия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия);
- анализ по поглощению и рассеянию световой энергии взвешенными частицами анализируемого вещества (турбидиметрия, нефелометрия);
- люминесцентный (флуорометрический) анализ, основанный на измерении излучения, возникающего в результате выде-

ления избытка энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества.

На излучении спектров поглощения основан *качественный анализ* поглощающих свет веществ. *Количественный анализ* основан на использовании закона Бугера-Ламберта-Бера и подразделяется на *фотоколориметрический* и *спектрофотометрический*. Спектрофотометрический метод основан на измерении в монохроматическом потоке света как в видимой, так и в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, фотоколориметрический – на измерении поглощения полихроматического излучения в видимой части спектра.

Источники излучения. В абсорбционной молекулярной спектроскопии используют два типа источников излучения – тепловые и электроразрядные (газоразрядные). В УФ-области используют водородные газоразрядные лампы; в видимой и близкой ИК областях – вакуумные или газонаполненные лампы с вольфрамовой нитью; в коротковолновой и средней ИК областях – штифт Нернста (стержень, изготовленный из оксида циркония с примесью оксидов иттрия, тория, церия и др.) и силитовый (глобар), изготовленный из карбида кремния. Эти методы носят название оптических, потому что в поглощении чистой энергии участвуют лишь внешние электроны, называемые иначе *оптическими* электронами. Оптическая область спектра приведена в табл.7.2.

Самыми распространенными среди оптических аналитических методов молекулярной спектроскопии являются методы молекулярного абсорбционного анализа, из которых фотоколориметрию (ФК) и спектрофотометрию (СФМ) объединяют в одну группу под общим названием *фотометрические методы* (ФМ) анализа. Общим для них является поглощение электромагнитного излучения однородными (гомогенными) системами (растворы) и существование пропорциональной зависимости между величиной поглощения и концентрацией поглощающего вещества. Различие в том, что в фотоколориметрии измеряют поглощение полихроматического излучения в *видимой* части спектра, а в спектрофотометрии – поглощение монохроматического излучения как в видимой, так и в прилегающих к ней близких УФ- и

ИК-областях спектра. Излучение называют *монохроматическим*, если все волны имеют одинаковую длину λ .

Таблица 7.2

Электромагнитный спектр излучения (область спектров)

Спектральная область	Длина волны λ , нм	Волновое число ν , см ⁻¹	Энергия E , эВ	Процессы, протекающие в результате поглощения (или излучения)
Ультрафиолетовая: – вакуумная – близкая	< 200 200–400	> $5 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^4$ – $2,5 \cdot 10^4$	10^2 – 10 10^2 – 10	Электронные переходы
Видимая	400–700	$2,5 \cdot 10^4$ – $1,5 \cdot 10^4$	10–1	Электронные переходы
Инфракрасная: – близкая – фундаментальная – далекая	700– $1,5 \cdot 10^3$ $1,5 \cdot 10^3$ – $7,5 \cdot 10^4$ $7,5 \cdot 10^4$ – 10^6	$1,5 \cdot 10^4$ – $6,6 \cdot 10^3$ $6,6 \cdot 10^3$ – $1,3 \cdot 10^2$ $1,3 \cdot 10^2$ –10	$1 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-2}$	Колебания молекул Вращение молекул

В фотокolorиметрии поглощение измеряют на приборах – фотоэлектроколориметрах, а в спектрофотометрии для этой цели используют спектрофотометры.

Законы поглощения. Интенсивности света, прошедшие через окрашенный раствор (I) и через растворитель (I_0), отличаются. Различие отвечает величине поглощения света окрашенным раствором. Величину отношения интенсивностей пучка света, прошедшего через раствор и растворитель называют *пропусканием* или *поглощением*

$$I/I_0 = T. \quad (7.8)$$

Величина T изменяется от 0 до 1, иногда T выражается в %. Если величина T отнесена к толщине слоя в 1 см, то ее называют

коэффициентом пропускания. Взятый с обратным знаком логарифм T называют *оптической плотностью*

$$-lgT = -lgI/I_o = lg I_o/I = D, \quad (7.9)$$

где D – оптическая плотность раствора, которая может принимать значения от 0 до ∞ . Однако современные приборы позволяют измерять величины D не превышающие 2.

Уменьшение интенсивности света при прохождении через окрашенный раствор подчиняется закону *Бугера-Ламберта-Бера*:

$$I = I_o \cdot 10^{-kCl}, \quad (7.10)$$

$$I/I_o = 10^{-kCl}, \quad (7.11)$$

$$D = kCl, \quad (7.12)$$

где C – концентрация окрашенного раствора; l – толщина светопоглощающего слоя; k – коэффициенты поглощения, характеризующие вещество.

Если концентрация выражена в молях на литр и толщина слоя в сантиметрах, то коэффициент поглощения называется *молярным коэффициентом поглощения* (или молярной экстинкцией) и обозначается через ϵ :

$$D = \epsilon Cl. \quad (7.13)$$

Закон справедлив для монохроматического излучения в средах с постоянным показателем преломления; когда пучок света будет параллельным; при постоянной температуре; при отсутствии превращений вещества в растворе (процессы ассоциации и диссоциации). Молярный коэффициент поглощения не зависит от концентрации вещества при прохождении света данной длины волны. Величины молярного коэффициента поглощения различны для растворов разных соединений и колеблются в широких пределах: от единиц до сотен тысяч. *Чем больше величина молярного коэффициента поглощения, тем выше чувствительность колориметрического определения.*

Способы изображения спектров поглощения. Свет поглощается раствором избирательно. Интенсивно поглощаются кванты света $h\nu$, энергия которых равна энергии возбуждения частицы и вероятность поглощения больше нуля.

Зависимости величины светопоглощения (T , D , ϵ или их логарифмов) от характеристики падающего света (длины волны λ , частоты ν или волнового числа) называют *спектром поглощения*. Спектр поглощения характеризуется наличием в нем *полос*, которые в свою очередь характеризуются *максимумом поглощения*. Максимуму поглощения соответствует определенная длина волны λ или волновое число ν , а также высота ($D_{\max}$ и $\epsilon_{\max}$). *Спектр поглощения является индивидуальной характеристикой данного вещества.* На изучении спектров поглощения основан *качественный анализ* поглощающих свет веществ. *Количественный анализ* основан на использовании закона Бугера-Ламберта-Бера и подразделяется на *фотоколориметрический* и *спектрофотометрический* методы.

Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в разных областях спектра различен. Появление полос поглощения в любом участке спектра всегда связано с поглощением определенного количества энергии, т. е. с увеличением внутренней энергией молекулы. Внутренняя энергия молекулы E , определяемая ее вращением как целого, колебаниями атомов и движением электронов, может быть представлена в виде суммы

$$E = E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}} + W, \quad (7.14)$$

где $E_{\text{вр}}$ – вращательная; $E_{\text{кол}}$ – колебательная; $E_{\text{эл}}$ – электронная энергии; W – величина, характеризующая энергию взаимодействия различных форм движения между собой.

По порядку величин перечисленных энергий различаются весьма существенно, причем $E_{\text{вр}} \ll E_{\text{кол}} \ll E_{\text{эл}}$. Их величины относятся как $1 : 10^2 : 10^3$.

При изменении только энергии вращения молекулы поглощенные лучи имеют длины волн порядка 50–100 $\mu\text{м}$. Наблюдаемый спектр называют *вращательным*, он лежит в дальней инфракрасной области. Если изменяется энергия колебания атомов молекул, которая обычно связана с изменением враща-

тельной энергии, то поглощенные лучи имеют длины волн порядка 2,5–20 мкм. Этот спектр называют *колебательно-вращательным*, он лежит в более близкой к видимой инфракрасной области. Если изменяется энергия движения электронов в молекуле, то наблюдаемый спектр называют *электронным*, он находится в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

В практической спектрофотометрии измерения проводят в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.

7.2. Колориметрический метод анализа

Метод анализа, основанный на сравнении качественного и количественного изменений световых потоков при их прохождении через исследуемый и стандартный растворы, называется *колориметрическим методом анализа*.

В большинстве случаев сущность колориметрических определений состоит в следующем: определяемый компонент (простой ион, сложный ион, органическое соединение) при помощи химической реакции переводят в окрашенное соединение, после чего каким-либо способом измеряют интенсивность окраски полученного раствора. Зависимость оптической плотности от концентрации вещества в растворе и толщины поглощающего слоя, как уже отмечалось выше, известна под названием закона Бугера-Ламберта-Бера: *оптическая плотность растворов при прочих равных условиях прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя*. Зависимость оптической плотности от концентрации вещества в растворе принято выражать графически: на оси абсцисс при этом откладывают значение концентраций, а на оси ординат – соответствующую величину оптической плотности. При этом получается прямая линия, проходящая через начало координат (рис. 7.7).

Для цветовой характеристики окрашенных растворов веществ пользуются *кривыми светопоглощения* или так называемыми *спектрами поглощения*. Для получения кривой светопоглощения производят серию измерений оптических плотностей окрашенного раствора при различных длинах волн проходящего света, т. е. пользуются для освещения каждый раз другим участком спектра. Затем строят график зависимости оптической плотности раствора от длины волны падающего света (см. рис. 7. 8).

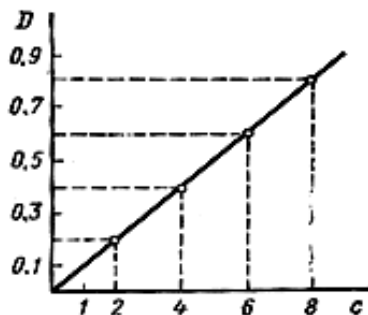


Рис. 7.7. Зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного вещества

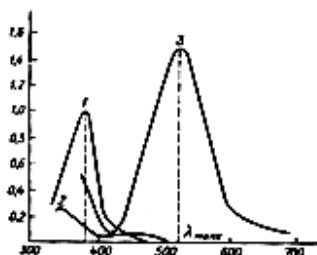


Рис. 7.8. Спектры поглощения водных растворов хромата (1), бихромата (2) и перманганата (3) калия

Максимум светопоглощения многих окрашенных соединений лежит в видимой области спектра (например, раствора перманганата калия), некоторых – в ультрафиолетовой области, как, например, растворов хромата и бихромата калия. Длину волны, соответствующую максимуму светопоглощения, принято обозначать $\lambda_{\text{макс}}$: так, для перманганата калия $\lambda_{\text{макс}} = 525$ нм; для хромата калия $\lambda_{\text{макс}} = 380$ нм; для бихромата калия $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм. Кривые светопоглощения позволяют выбрать длину волны для аналитических измерений.

Интенсивность окраски испытуемого раствора при колориметрическом анализе определяют посредством сравнения с окраской растворов, содержащих то же соединение в известной

концентрации (стандартные растворы). Для количественной оценки интенсивностей световых потоков, прошедших через испытуемый и стандартный растворы, требуется применение соответствующих приборов. Применяемые приборы можно подразделить на:

– *приборы непосредственного сравнения интенсивностей окрасок испытуемого и стандартного растворов*: пробирки, цилиндры, колбы и др.;

– *фотометры* – приборы, основанные на сравнении абсолютных или относительных интенсивностей световых потоков, прошедших через растворы.

Фотометры позволяют при измерениях обходиться без сравнения окрасок исследуемого и стандартного растворов и подразделяются на *визуальные* и *фотоэлектрические*. Фотометры, снабженные устройством для измерения поглощения в монохроматическом свете, называются *спектрофотометрами*.

При визуальных методах колориметрического анализа сравнение окрасок или интенсивностей световых потоков производится глазом наблюдателя. Эти методы называют субъективными, так как точность определений зависит от индивидуальных особенностей зрения наблюдателя. Кроме того, при длительном анализе утомляется глаз, и сравнение окрасок становится неточным. Поэтому визуальные методы применяются редко. На смену им пришли фотоэлектрические методы анализа.

Фотоэффект и фотоэлементы. В фотоэлектроколориметрах приемником световой энергии является фотоэлемент – прибор, в котором световая энергия преобразуется в электрическую. Колориметрические определения проводят в видимой, ультрафиолетовой, инфракрасной областях спектра. Преобразование световой энергии в электрическую в фотоэлементе связано с явлением фотоэффекта – *отрыва электронов от атомов различных веществ под влиянием световой энергии*. Величина возникающего фототока в известных пределах имеет линейную зависимость от силы падающего на фотоэлемент светового потока. По погашению первоначального светового потока после его прохождения через исследуемый раствор можно определить концентрацию находящегося в растворе окрашенного вещества.

Основные типы фотоэлектрических колориметров. Различают фотоколориметры с одним и двумя фотоэлементами. Схема прибора с одним фотоэлементом изображена на рис. 7.9. Источником света служит лампа накаливания, питаемая от аккумуляторной батареи 2. Конденсаторная линза 3 направляет поток световых лучей через диафрагму 4, светофильтр 5 и кювету с раствором 6 на фотоэлемент 7. Фототок фотоэлемента измеряется гальванометром 8. Для учета потерь света вследствие отражения светового потока от стенок кюветы и его поглощения растворителем измерения проводят относительно нулевого раствора, соблюдая следующий порядок измерений.

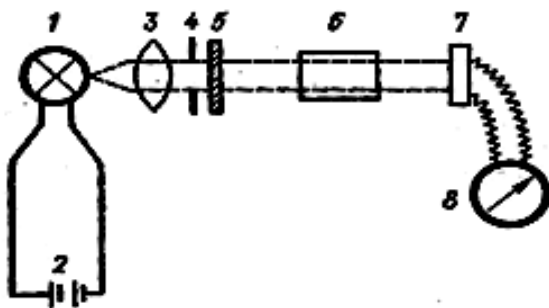


Рис. 7.9. Схема фотоколориметра прямого действия:

1 – лампа; 2 – батарея; 3 – конденсорная линза; 4 – диафрагма;
5 – светофильтр; 6 – кювета с раствором; 7 – селеновый фотоэлемент; 8 – гальванометр

В кювету наливают раствор сравнения (растворитель, «контрольная» проба) и определяют отклонение стрелки гальванометра (n делений). Затем в кювету наливают испытуемый раствор и вновь определяют отклонение гальванометра n_i . Зная значения n и n_i , можно вычислить оптическую плотность раствора

$$D = \lg n / n_i = \varepsilon Cl, \quad (7.15)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения (молярная экстинкция); C – концентрация окрашенного раствора; l – толщина светопоглощающего слоя.

По стандартным растворам строят калибровочный график зависимости $\lg n/n_1$ от концентрации вещества. Точность измерений зависит от качества фотоэлемента, постоянства режима освещения, воспроизводимости показаний гальванометра и равномерности его шкалы. Воспроизводимые результаты получают только при строгом постоянстве режима накала лампы, поэтому такие приборы питаются током от аккумуляторов или от сети через стабилизаторы.

В основу конструкции фотоэлектроколориметров с двумя фотоэлементами положен принцип оптической компенсации двух световых потоков путем изменений раскрытия зрачка диафрагмы (рис. 7.10).

Два световых потока с одинаковой интенсивностью падают на поверхность двух фотоэлементов Φ_1 и Φ_2 . Возникающие в фотоэлементах токи текут по рамке нуль-гальванометра G в противоположных направлениях. При одинаковой освещенности фотоэлементов возникающие фототоки одинаковы по величине, но противоположны по направлению; в этом случае отклонение стрелки гальванометра от нуля наблюдаться не будет, т. к. произойдет компенсация токов. Если освещенность фотоэлементов неодинакова, то компенсации токов не происходит, и стрелка гальванометра отклонится от нуля.

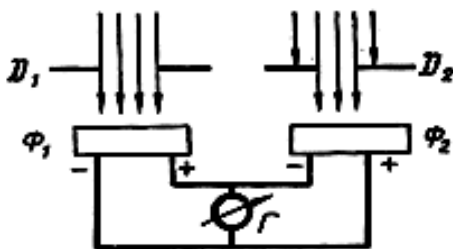


Рис. 7.10. Схема соединения фотоэлементов в приборах с оптической компенсацией

Изменяя раскрытие диафрагм D_1 и D_2 можно уравнивать световые потоки, падающие на фотоэлементы. Свидетельством равенства световых потоков будет являться приведение стрелки

гальванометра к нулю. По схеме оптической компенсации устроены фотоколориметры *ФЭК-М*, *ФМ-58*, колориметр-нефелометр *ФЭКН-57*, *ФЭК-56-2* и другие приборы.

Фотоколориметр *КФК-3* (рис. 7.11) предназначен для измерения коэффициентов пропускания, оптической плотности прозрачных жидких растворов и прозрачных твердых образцов, а также для определения концентрации веществ в растворах после предварительной градуировки прибора и скорости изменения оптической плотности вещества. Результаты измерений коэффициента пропускания, оптической плотности, скорости изменения оптической плотности и концентрации, а также длины волны, на которой проводится измерение, высвечиваются на цифровом табло.



Рис. 7.11. Фотоколориметр *КФК-3*

7.3. Спектрофотометрический метод исследования

Спектрофотометры – приборы, позволяющие производить измерения светопоглощения образцов в узких по спектральному составу пучках света (монохроматический свет). Спектрофотометры позволяют разлагать белый свет в непрерывный спектр, выделять из него узкий интервал длин волн, в пределах которого световой пучок можно считать монохроматическим, пропускать изолированный пучок света через анализируемый раствор и измерять с высокой степенью точности интенсивность этого пучка. Поглощение света окрашенным веществом в растворе измеряют, сравнивая его с поглощением нулевого раствора.

В фотоэлектрическом спектрофотометре, в частности марки *СФ-4* (рис. 7.12), сочетаются два основных прибора: монохроматор, служащий для получения монохроматического светового потока, и фотоэлектрический фотометр, предназначенный для измерения интенсивности света.

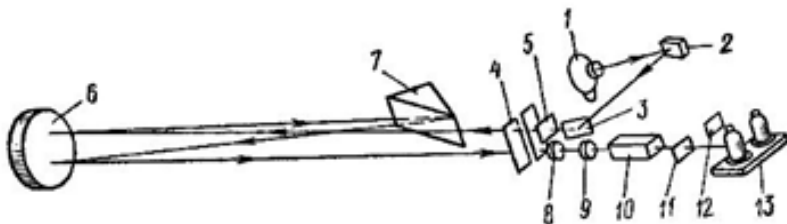


Рис. 7.12. Оптическая схема спектрофотометра *СФ-4*:
1 – источник излучения; 2 – конденсатор; 3 – зеркало; 4 – щель;
5 – кварцевая пластинка; 6 – объектив; 7 – призма; 8 – линза;
9 – светофильтр; 10 – кювета; 11 – кварцевое стекло;
12 – шторка; 13 – фотоэлементы

Монохроматор состоит из трех основных частей: источника света, диспергирующего устройства, разлагающего белый свет в спектр, и приспособления, регулирующего величину интервала длин волн светового пучка, падающего на раствор. Свет от источника 1 (лампа накаливания или разрядная водородная лампа) направляется зеркальным конденсором 2 и плоским зеркалом 3 на входную часть щели. Щель расположена в фокусе зеркального объектива 6 и защищена кварцевой пластиной 5. Прошедший через щель свет попадает на зеркальный объектив 6 и направляется на кварцевую призму 7. Призма разлагает пучок белого света в спектр и, поскольку одна из граней призмы посеребрена, направляет его обратно на объектив 6. Объектив собирает лучи, для которых призма находится в минимуме отклонения, на выходной щели 4 монохроматора. При вращении зеркала 6 на выходную щель направляются лучи различных длин волн. Монохроматический пучок света проходит кварцевую линзу 8, сменный светофильтр 9, частично поглощающий рассеянное излучение, и попадает в кювету 10. Прошедший через кювету свет при открытой шторке 12 через защитную кварцевую пластинку 11 попадает на ка-

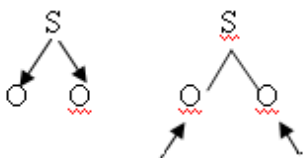
тод сменного фотоэлемента 13. Возникающий здесь фототок создает на нагрузочном сопротивлении падение напряжения, величина которого пропорциональна падающей на фотоэлемент световой энергии.

Однако поскольку непосредственное измерение фототока практически невозможно, он усиливается на двух радиолампах. Для компенсации потенциала на вход усилителя подается потенциал с отсчетного потенциометра, равный по величине, но обратный по знаку падению потенциала на нагрузочном сопротивлении. Указателем компенсации на выходе усилителя является миллиамперметр, имеющий условную отметку «0». Для обеспечения оптимальных спектральных интервалов во всем диапазоне от 200 до 1100 нм прибор снабжен сурьмяно-цезиевым и кислородно-цезиевым фотоэлементами.

Сурьмяно-цезиевый фотоэлемент используется при работе в области спектра 220–650 нм, кислородно-цезиевый – в области спектра 600–1100 нм. Использование диспергирующей призмы, изготовленной из специального оптического стекла, например марки ХФ1, позволяет поглощать ультрафиолетовое излучение и измерения светопропускания растворов производить в области спектра от 380 до 1100 нм. Точность и чувствительность колориметрических определений при использовании спектрофотометров выше, чем на фотоэлектроколориметрах, так как измерения производятся в монохроматическом свете.

Идентификация состава веществ. Спектроскопические методы полезны при идентификации неизвестных соединений, при этом производится *сравнение значений ε , длин волн максимумов поглощения и формы полос*. Если спектр исследуемого вещества в различных растворителях совпадает со спектром известного вещества, то можно с большой долей вероятности сделать заключение об идентичности химического состава этих соединений. Следует обратить внимание на *интенсивность поглощения*. Очень многие соединения обладают полосами поглощения, максимумы которых расположены при одинаковой длине волны, но интенсивности их различны. Например, в УФ-спектре фенола наблюдается полоса поглощения при $\lambda = 255$ нм, для которой молярный коэффициент поглощения $\varepsilon_{\text{макс.}} = 1450$, при той же длине волны ацетон имеет полосу, где $\varepsilon_{\text{макс.}} = 17$.

Остановимся более подробно на возможностях качественного анализа в инфракрасной области спектра. Для проведения ИКС-анализа необходимо на спектрофотометре зафиксировать спектр, а затем сравнить его с эталонным спектром индивидуального соединения из любого имеющегося набора эталонных соединений (справочники, атласы, таблицы, картотеки). Важным преимуществом ИКС-метода является то, что ей подвластны изучению твердые вещества в кристаллическом и аморфном состояниях, жидкости, соединения в растворах и газовые смеси. Образование ИК-спектров связано с энергией колебаний. Колебания могут быть направлены вдоль валентной связи между атомами молекулы, в таком случае их называют *валентными*.



Так, для молекулы SO_2 можно схематично представить направления колебаний атомов в молекуле следующим образом.

Различают *симметричные* валентные колебания, в которых атомы колеблются в одинаковых направлениях, и *асимметричные*, в которых атомы колеблются в противоположных направлениях. Когда колебание атомов происходит с изменением величины угла между связями, они называются *деформационными*. Такое разделение условно, потому что при валентных колебаниях происходит в той или иной степени деформация углов и наоборот. Энергия деформационных колебаний обычно меньше, чем энергия валентных колебаний, и полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями, располагаются в области более длинных волн.

Так, широкая полоса с максимумом при 3400 см^{-1} и плечом при $\sim 3200\text{ см}^{-1}$ характерна для валентных колебаний молекулы воды, а при $1580\div 1830\text{ см}^{-1}$ – для деформационных колебаний молекул воды.

Колебания всех атомов молекулы обуславливают полосы поглощения, индивидуальные для молекул данного вещества. Но среди этих колебаний можно выделить колебания групп атомов, которые слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы. Полосы поглощения, обусловленные такими колебаниями, называются *характеристическими полосами*. Они

наблюдаются, как правило, в спектрах всех молекул, в которых имеются данные группы атомов.

Известно, например, что характеристическая частота CO_3^{2-} имеет 1450 см^{-1} ; SO_4^{2-} – 1130 см^{-1} ; NO_3^- – 1380 см^{-1} ; CH – 3000 см^{-1} ; CO – $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$ и др. С помощью ИК-спектроскопии решают следующие задачи: установление качественного фазового анализа образца; природы индивидуального соединения; чистоты вещества; структуры молекулы соединения; кристаллическое или аморфное вещество; определение формы и типа воды; характер примесей (механическая, изоморфная) и др.

ИК-спектрометры. Для возбуждения и регистрации инфракрасных спектров поглощения веществ служат ИК-спектрометры, в которых свет от источника излучения (полихроматического инфракрасного) проходит через исследуемое вещество и направляется в монохроматор (призма, дифракционная решетка), где разлагается в спектр. Из монохроматора, через выходную щель, выделяющую узкие монохроматические лучи, излучение попадает в термоэлемент, преобразующий тепловую энергию в электрические сигналы. Последние после усиления и преобразования поступают в пишущее устройство. Регистрирующая наиболее используемыми двухканальными приборами спектрограмма представляет собой зависимость пропускания T (отношение интенсивностей излучений, прошедших через основной канал, где помещается исследуемое вещество, и через канал сравнения) образца от волнового числа ν , называемого в обиходе частотой. Если оба канала спектрометра пусты, то указатель прибора пишет прямую линию. Если в каналах помещают образец и материал сравнения, то в спектральном диапазоне от 400 до $\sim 5\,000\text{ см}^{-1}$ имеет место избирательное поглощение падающего излучения исследуемым образцом, выражающееся в появлении полос поглощения. Набор полос, различных по интенсивности, ширине, положению в частотной шкале образует спектр поглощения вещества.

В качестве примера использования спектроскопических методов анализа для установления состава комплексного соединения в экстрагируемой фазе рассмотрим идентификацию комплекса ванадия в трибутилфосфате (ТБФ).

Ультрафиолетовые спектры ионов ванадия в экстракте (рис. 7.13) характеризуются наличием полосы поглощения с

максимумом при длине волны 226 нм ($\epsilon = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ г-атом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). На основании сопоставления полученных результатов с литературными данными можно сделать вывод, что в органической фазе ванадий существует в форме диоксиванадия VO_2^+ .

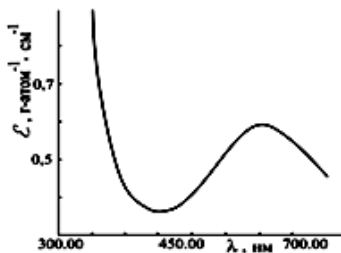


Рис. 7.13. Спектр экстракта ванадия в видимой области электромагнитных волн

Были сняты ИК-спектры экстрактов ванадия в сопоставлении с ИК-спектрами чистого ТБФ, а также ТБФ, содержащего воду и соляную кислоту (рис. 7.14).

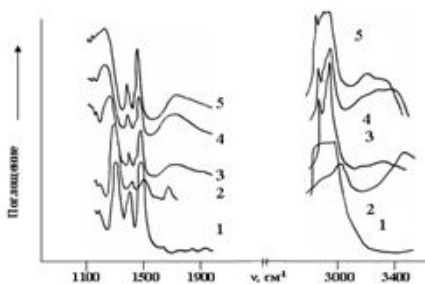


Рис. 7.14. ИК-спектры органических фаз:

- 1 – чистый ТБФ; 2 – ТБФ, насыщенный водой; 3 – ТБФ, насыщенный соляной кислотой; 4 – экстракт ванадия ($0,142 \text{ г-атом/дм}^3 \text{ V}$); 5 – экстракт ванадия ($0,696 \text{ г-атом/дм}^3 \text{ V}$)

С увеличением в экстрактах концентрации ванадия полоса валентных колебаний $P = O$ -группы ($\sim 1360 \text{ см}^{-1}$) в спектре смещается в низкочастотную область из-за образования донорно-акцепторной связи между ванадием и ТБФ; сдвиг полосы

валентных колебаний $P = O$ группы составляет величину $\sim 50 \text{ см}^{-1}$, которая характерна для случая образования комплекса по гидратно-сольватному механизму. Следует отметить уширение полосы $P = O$ -группы вследствие образования водородных связей (сольватов гидроксония, например, $[H_3O^+ \cdot 3TBF]$, и гидросольватов TBF и HCl – $[H_3O^+ \cdot nH_2O \cdot mTBF]Cl$).

В области $3000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая интенсивная полоса с максимумом $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ и плечом $\sim 3250 \text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связей OH -групп воды. Это указывает на экстракцию гидроксокомплексов. На наличие воды в экстракте указывает и полоса в области $1580\text{--}1830 \text{ см}^{-1}$, отвечающая деформационным колебаниям воды.

В ЯМР-спектре экстракта ванадия появляется сигнал с химическим сдвигом 364 м.д. , который на основании полученных и литературных данных может быть отнесен к комплексу $[VO_2Cl_x \cdot nL]^{x-1}$, где L – молекулы воды или TBF .

Таким образом, вероятно экстрагируемым комплексом является: $[H_3O^+ \cdot n H_2O \cdot mTBF][VO_2Cl_2 \cdot pTBF \cdot hH_2O]$.

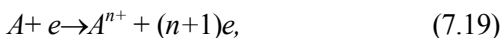
7.4. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия или *масс-спектрография* – методы определения массовых чисел и точного измерения масс ионизированных атомов и молекул посредством разделения (в пространстве или во времени) ионов с разным отношением массы *тк* заряду *епри* прохождении электрического и магнитного полей. Регистрация разделенных ионов производится электрическим (*масс-спектрометрия*) или фотографическим (*масс-спектрография*) способами. Ионизация может происходить под действием электронного удара, интенсивного коротковолнового излучения, при столкновении молекулы с возбужденными атомами и ионами или в сильном электрическом поле. Наиболее широко распространен метод ионизации электронами. При действии пучка электронов молекула может терять электрон с обра-

зованием положительного ион-радикала или захватить электрон и давать отрицательный анион-радикал



Образующийся при потере электрона ион-радикал M^+ называется молекулярным ионом. При достаточной энергии электронного пучка образующийся молекулярный ион обладает большой внутренней энергией, что приводит к его дальнейшему распаду (разрыв химических связей): происходит образование положительных ионов и радикалов фрагментации и в потоке ионов появляются так называемые ионы-осколки. Результаты бомбардировки молекулы A электронами можно представить в виде следующих уравнений:



Получение и изображение спектра. Основные принципы масс-спектрометрии можно проиллюстрировать, описав схему масс-спектрометра (рис. 7.15).

Образец, находящийся в резервуаре, подается через отверстие 1 в ионный источник 4 и проходит через пучок электронов 2 (изображен пунктирной линией). Столкновения молекул образца с электронами, обладающими большой энергией, приводят к появлению положительных ионов, которые из-за наличия небольшой разности потенциалов между задней (входной) и передней стенками этой камеры двигаются к ускоряющим пластинам 3 и 5.

Отрицательные ионы притягиваются к задней стенке, заряженной положительно по сравнению с передней стенкой, и там разряжаются.

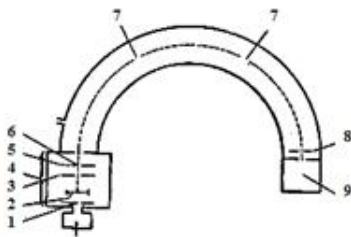


Рис. 7.15. Схема масс-спектрометра, отклоняющего на 180° :

- 1 – входная щель; 2 – пучок электронов; 3 – ускоряющая пластина;
 4 – ионный источник; 5 – ускоряющая пластина; 6 – выход из ионного источника; 7 – путь ускоренных ионов в магнитном поле;
 8 – щель перед входом в 9; 9 – детектор и усилитель

Положительные ионы проходят через пластины 3 и 5, и вследствие большой разности потенциалов (несколько тысяч вольт) между этими пластинами скорость ионов сильно возрастает, и они уходят из источника ионов через отверстие 6. Под влиянием магнитного поля заряженные ионы двигаются по круговому пути. Путь, проходимый ускоренным ионом, движущимся в магнитном поле с напряженностью H , изображен в виде полуокружности 7. Радиус полуокружности r зависит от следующих величин:

- ускоряющего потенциала V (разности потенциалов между пластинами 3 и 5);
- массы иона m ;
- заряда иона e ;
- напряженности магнитного поля H .

Перечисленные величины связаны уравнением

$$m/e = H^2 r^2 / 2V. \quad (7.21)$$

Когда ионы проходят через щель 8 в детектор, регистрируется сигнал. В источнике и пути, по которому проходят ионы, нужно поддерживать вакуум около $1,36 \cdot 10^{-2}$ Па для того, чтобы обеспечить достаточно длинный путь иона. Давление пара образца на входе должно быть не менее 1,36 Па при температуре системы напуска.

Из опыта легко найти H , V и r , так что можно определить только отношение m/e . Поэтому двухзарядный положительный ион с массой 54 даст такую же линию, как и однозарядный ион с массой 27. При обычных условиях работы с масс-спектрометром большинство ионов появляется в виде однозарядных. Двухзарядные ионы встречаются гораздо реже, а ионы с большими зарядами никогда не наблюдаются в заметных концентрациях. Получение масс-спектра включает определение отношения m/e для всех фрагментов, образующихся при бомбардировке молекулы пучком электронов с большой интенсивностью. Для этого нужно было бы передвигать щель и измерять r для всех частиц, возникающих в источнике ионов при бомбардировке электронами. Но на практике непрерывно изменяют H или V с тем, чтобы все частицы проходили по полуокружностям с фиксированным радиусом. Интенсивность сигнала, связанную непосредственно с числом ионов, попавших в детектор, можно представить в виде функции от H или V (в зависимости от того, какая из этих величин варьируется). На практике проще всего измерять изменяющийся потенциал. Если H и r постоянны, V обратно пропорционально m/e (уравнение (7.21)), и можно представить зависимость интенсивности сигнала от m/e . Такая зависимость и представлена обычно масс-спектром. Небольшой интервал типичного спектра проиллюстрирован на рис. 7.16.

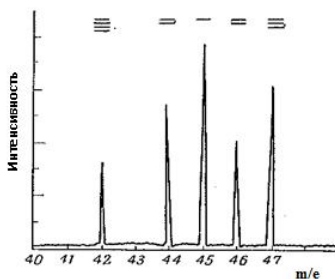


Рис. 7.16. Масс-спектр фрагментов с m/e в интервале 40–48

Степень сокращения каждого пика (т. е. понижение его интенсивности) указана числом горизонтальных линий над каждым пиком. Такое сокращение необходимо для того, чтобы уместить все

пики на графике. При использовании приборов, в которых изменяется поле, самописец наносит на график значения m/e при определенных значениях потенциала.

Приложение масс-спектрометрии:

– *количественный анализ.* Предварительно проводят идентификацию масс по положению линий на фотопленке. Расстояние между линиями измеряют микрофотометром. Массу, соответствующую неизвестной линии M , находящейся на расстоянии l_m от опорной линии, вычисляют по формуле

$$\sqrt{M} = \sqrt{K} (l_m + C), \quad (7.22)$$

где

$$\sqrt{K} = \frac{(\sqrt{M_B} - \sqrt{M_A})}{(l_B - l_A)}, \quad (7.23)$$

отсюда

$$C = \frac{(l_B \sqrt{M_B} - l_A \sqrt{M_B})}{(\sqrt{M_B} - \sqrt{M_A})}, \quad (7.24)$$

где M_A и M_B – массовые числа, соответствующие известным масс-линиям на расстоянии l_A и l_B от опорной линии.

После установления присутствия примесей в образце и определения массового числа анализируемого элемента приступают к определению его содержания в образце. Расчет проводится визуальным и фотометрическим методами (по степени почернения линии спектра);

– *анализ молекулярного состава вещества.* Каждому виду молекул соответствует индивидуальный масс-спектр. При анализе необходимо, чтобы:

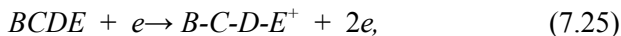
а) ионные токи отдельных компонентов были пропорциональны их парциальным давлениям;

б) а их масс-спектры линейно налагаться и не зависеть от присутствия других компонентов. Это условие выполняется при молекулярном режиме натекания исследуемого вещества в источник ионов;

– *анализ изотопного состава веществ.* Анализ сводится к нахождению массы каждого изотопа и определению содержания изотопов в пробе. Поскольку изотопы имеют различные мас-

совые числа, им будут соответствовать различные полосы в спектре;

– *определение молекулярных весов*. Если молекулярный ион, образующийся в результате процесса, сходного с уравнением



где $BCDE$ – гипотетическая молекула, стабилен, то по самому высокому пику, относительная интенсивность которого не зависит от давления, можно непосредственно определить молекулярный вес вещества. Главная задача заключается в доказательстве того, что выбранный пик действительно является пиком молекулярного иона.

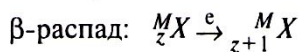
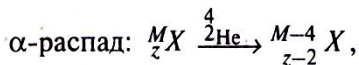
7.5. Методы ядерной спектроскопии

Методы ядерной спектроскопии (ЯС) активно внедряются в практику аналитического контроля металлургического производства. Этому способствует удачное сочетание точности с низкими значениями определяемых содержаний элементов у этих методов. Для понимания их принципов целесообразно напомнить некоторые наиболее важные сведения о ядрах атомов и ядерных реакциях, используемых в ядерной спектроскопии.

Атомные ядра состоят из протонов (p с элементарным положительным зарядом) и нейтронов (n не имеющих заряда), которые рассматривают как разновидности ядерной частицы – *нуклона* с массой, близкой к атомной единице массы (а. е. м.). Общее число нуклонов в ядре характеризует атомную массу элемента M , а общее число протонов – порядковый номер элемента Z . Атомы с определенным M и Z называют *нуклидами*, обозначаемыми ${}_Z^MX$, например ${}_{26}^{56}\text{Fe}$ или ${}^{56}\text{Fe}$.

Нуклиды с одинаковым Z , но различным M называют *изотопами* соответствующего элемента. Изотопы с устойчивыми во времени ядрами называют *стабильными*, а нуклиды, ядра которых претерпевают самопроизвольные превращения во времени, *радионуклидами* (радиоактивные изотопы). Естественными (существующими в природе) радионуклидами являются ядра элементов с $Z > 84$ и некоторые более легкие (например, ${}^{40}\text{K}$).

Большинство радионуклидов (~ 2000) получают искусственным путем в результате различных ядерных реакций, часть из которых протекает путем самопроизвольного распада ядер. Среди последних следует выделить:



(возможен также β^+ -распад с выделением не электрона, а позитрона, и электронный захват, при котором протон превращается в нейтрон, захватывая электрон с ближайшего к ядру электронного К-уровня атома, отсюда название К-захват).

Из возбужденного в стабильное состояние ядра переходят испусканием γ -кванта:



Этот процесс обычно сопровождает α - и β -распады, а также многие другие виды ядерных превращений, поэтому γ -излучение является одним из основных источников аналитической информации в методах ядерной спектроскопии.

Скорость распада радиоактивного вещества пропорциональна числу (N) возбужденных атомов (X^*) и описывается основным законом радиоактивного распада в дифференциальной форме

$$-(\partial N / \partial \tau) = kN, \quad (7.29)$$

где $k = 0,693/T$ (T — период полураспада вещества), или в интегральной форме:

$$N = N_0 e^{-(0,693\tau/T)}, \quad (7.30)$$

где N_0 — начальное число возбужденных атомов X^* ; N — число возбужденных атомов X^* через время τ .

В справочниках приведены основные характеристики радионуклидов — период полураспада каждого изотопа с указанием вида распада и энергии излучения. Ядерные реакции протекают не только при самопроизвольном (спонтанном) распаде, но

и вследствие взаимодействия вещества с высокоэнергетическим электромагнитным или корпускулярным излучением (как правило, с энергиями выше 1МэВ). В общем виде ядерные реакции записывают как $A(a,b)B$, что соответствует

$$A + a = B + b, \quad (7.31)$$

где A и B – исходный и полученный радионуклид (в результате ядерной реакции); a и b – частица или фотон.

Наиболее часто используют два способа введения активных ядер в анализируемый образец:

- радионуклид вводят извне (радионуклидный или радиохимический анализ);
- радионуклид образуется в образце при облучении последнего (активационный анализ).

Радиохимический анализ наиболее часто используют в варианте так называемых «меченых атомов», когда к большому количеству элемента, взятого в стабильной форме, добавляют немного радиоактивного изотопа (он и является «меткой»). Поскольку поведение радиоактивных и стабильных изотопов одного и того же элемента в химических и металлургических процессах практически идентично, можно проследить поведение как основных компонентов, так и примесей в очень сложных процессах. Например, распределение ценных компонентов между металлом и шлаком или их переход в газовую фазу.

Активационный анализ наиболее распространен среди методов ядерной спектроскопии. Для активации могут быть использованы высокоэнергетические пучки заряженных частиц, γ -кванты или потоки нейтронов.

Соответственно существуют методы:

- активационного анализа при помощи заряженных частиц;
- γ -активационного анализа;
- нейтронно-активационного анализа.

Для выбора наиболее целесообразного способа активации необходимо знать еще одну характеристику ядерной реакции – ее активное сечение. В отличие от химических реакций, при которых исходные вещества, взятые в эквивалентных количествах, реагируют практически нацело, ядерную реакцию вызывает

лишь небольшая доля частиц из общего потока, пронизывающего бомбардируемую мишень. Это вызвано, прежде всего, малыми размерами ядра по сравнению с размером атома, вследствие чего вероятность соударений, приводящих к ядерной реакции, крайне мала. Эффективное сечение (σ), имеющее размерность площади (обычно барн, 1 барн = 10^{-28} м²), характеризует вероятность протекания тех или иных ядерных реакций. Эти значения также можно найти в справочниках и по ним выбрать наиболее целесообразный тип активации при определении конкретной примеси в данной основе.

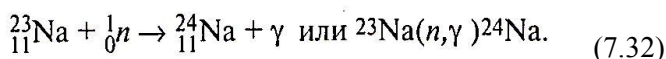
Активационный анализ при помощи заряженных частиц применяют в тех случаях, когда эффективное сечение для нейтронов слишком мало или имеются существенные систематические погрешности. Чаще всего его используют для определения легких элементов (Li, B, C, N, O, F) в различных основах. В качестве ускорителей ионов (p , d , ^3He) служат преимущественно генераторы Ван-де-Граафа и циклотроны.

Гамма-активационный анализ используют в ряде случаев вместо нейтронно-активационного анализа для снижения пределов обнаружения некоторых примесей. Наиболее перспективным источником является бетатрон, дающий тормозное γ -излучение при взаимодействии высокоэнергетических электронов с мишенью из элементов с высоким Z . Этим методом можно инициировать ядерные реакции типа (γ, n), (γ, p) и др. и получить более низкие, чем в нейтронно-активационном анализе, пределы обнаружения, например, для примесей F, Fe, Pb в ряде основ.

Наиболее распространенным среди методов ядерной спектроскопии является *нейтронно-активационный анализ*. Это один из наиболее чувствительных методов современного аналитического контроля. Пределы обнаружения элементов с помощью этого метода составляют 10^{-6} – 10^{-10} %. Для метода характерна экспрессность, возможность определения одновременно нескольких элементов. При активационном анализе образец, как правило, не разрушается. Универсальность, высокая селектив-

ность, отсутствие проблемы холостых (контрольных) определений и другие достоинства позволяют использовать этот метод для решения наиболее сложных аналитических задач в научных исследованиях и при аналитическом контроле производства. Активационный анализ широко используют для анализа металлов высокой чистоты, для определения редких и рассеянных элементов в различных объектах. Разработаны автоматические методики для массового анализа при непрерывном контроле технологических процессов, например, определения кислорода в стали. Метод используется для решения специальных задач, например изучение распределения углерода в сплавах. Нейтронно-активационный анализ широко применяется при анализе объектов окружающей среды и биологических объектов.

Более 70 элементов можно активировать реакцией захвата нейтронов типа:



Образующиеся при захвате нейтронов активные изотопы могут подвергаться γ -распаду. Исследуя энергетический спектр γ -излучения, проводят качественный и количественный анализ. Активность, связанную с распадом конкретного радионуклида, рассчитывают по уравнению:

$$A = N\sigma\Phi[1 - \exp(-0,693\tau/T)], \quad (7.33)$$

где A – измеряемая активность, имп./с; N – число атомов определяемого элемента в пробе; σ – эффективное сечение активации ядра, барн; Φ – плотность потока нейтронов, н/(см²·с); T – период полураспада; τ – время распада.

В качестве источников нейтронов используют радионуклидные источники, например радиевобериллий; нейтронные генераторы, которые вырабатывают нейтроны при бомбардировке подходящей мишени быстрыми заряженными частицами; ядерные реакторы.

Для проведения *нейтронно-активационного анализа* анализируемые пробы упаковывают в материал, который не активируется и является достаточно радиационно стойким. Часто применяют ампулы и пакеты из полиэтилена или алюминия.

В идентичных условиях подготавливают образцы сравнения (или стандартные образцы), где определяемый элемент присутствует в элементарной химической форме в виде оксида или соли. В последнем случае, если этот элемент присутствует в виде катиона, то его обычно анализируют в виде карбоната или нитрата, т. е. солей с неактивирующимися ионами. Если же данный элемент присутствует в виде аниона, то часто используют аммонийную соль.

Для приготовления образцов сравнения очень удобно выпаривать водные растворы на полоске фильтровальной бумаги, при этом можно пренебречь самопоглощением нейтронов при *нейтронно-активационном анализе*. Полоска фильтровальной бумаги легко извлекается из упаковки и направляется непосредственно на измерение или на радиохимическую очистку. Работа с твердыми пробами несколько сложнее вследствие трудностей взвешиваний микрограммовых количеств и слишком большой активности миллиграммовых проб. Иногда твердый образец сравнения разбавляют наполнителем, чтобы он имел такую же величину самопоглощения, как и анализируемый образец.

Доставку образца в ядерный реактор (или в нейтронный генератор) и выгрузку образца после измерения осуществляют при помощи пневмопочты. Для этого упакованные образцы по специальной трубе при помощи сжатого воздуха (или вакуумного насоса) направляют к месту активации, после чего – в камеру понижения активности, а затем к системе измерения.

При анализе высокочистых твердых веществ образцы перед измерениями (после извлечения из контейнера) подвергают предварительной химической обработке для удаления поверхностных загрязнений.

Для измерения активности используют пропорциональные и сцинтилляционные детекторы (уже довольно редко – счетчики

Гейгера-Мюллера), но их постепенно вытесняют (а на новых аппаратах для ядерной спектроскопии уже полностью вытеснили) полупроводниковые γ -спектрометры. Часто их изготавливают из германия, легированного литием, и они имеют энергетическое разрешение ~ 5 кэВ, что при энергии γ -квантов выше 1 МэВ составляет доли процента. По энергии γ -квантов в измеряемом спектре устанавливают качественный состав примесей в образце, а по интенсивности пиков, сопоставляемой с соответствующими интенсивностями аналогичных линий в ОС, проводят количественный анализ. При проведении количественного *нейтронно-активационного анализа*, как и в любом аналитическом методе, возможны случайные и систематические погрешности.

Случайные погрешности в основном связаны с пробоподготовкой и различными видами химической обработки пробы. Некоторый вклад в случайную погрешность вносят различные нестабильности измерительной аппаратуры. Погрешности, связанные со статистикой счета γ -квантов, проявляются лишь при очень низких содержаниях определяемой примеси.

Малые количества используемых в *нейтронно-активационном анализе* радионуклидов при соблюдении правил техники безопасности не представляют опасности для персонала.

В качестве примеров применения можно привести результаты качественного *нейтронно-активационного анализа* для контроля запыленности атмосферы, что очень важно в металлургическом производстве.

После концентрирования на фильтрах из стекловолкна образцы облучали в течение 4 ч, выдерживали 10 дней и измеряли активность при помощи полупроводникового Ge(Li) γ -спектрометра с многоканальным анализатором.

Спектр после обработки на ЭВМ представлен на рис. 7.17.

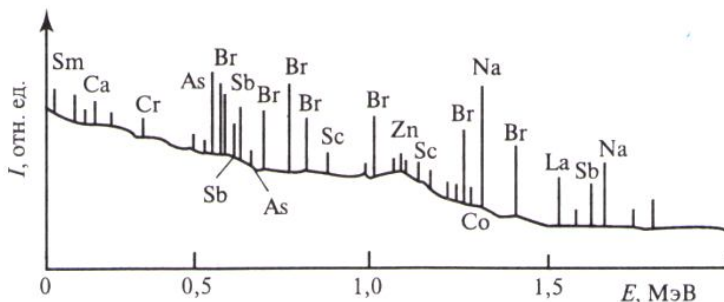


Рис. 7.17. Спектр γ -излучения атмосферной пыли методом нейтронно-активационного анализа

Применение *нейтронно-активационного анализа* для анализа чистых металлов и полупроводниковых материалов в сочетании с радиохимическими операциями позволяет достигнуть чрезвычайно низких пределов обнаружения примесей.

В последние годы метод *нейтронно-активационного анализа* применяют в автоматизированном аналитическом контроле, в частности для непрерывного анализа жидких продуктов в потоке.

Контрольные вопросы:

1. Вопросы теории кристаллооптики. Что такое поляризованный свет, двупреломление?
2. Особенности прохождения луча через кристаллы кубической, средних и низших сингоний.
3. Что такое показатель преломления? Понятие об индикатрисе и особенности
4. Виды спектральных оптических методов анализа.
5. Основные звенья атомно-эмиссионного анализа.
6. Процессы, происходящие в источнике света, спектральном приборе.
7. Задачи качественного и количественного спектрального анализа.
8. Закон Бугера-Ламберта-Бера.
9. Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Спектр поглощения.

10. Сформулируйте основной закон светопоглощения.
11. Перечислите причины отклонений от основного закона светопоглощения в спектрофотометрии.
12. Основные причины погрешностей в спектрофотометрии.
13. В чем суть дифференциальных методов спектрофотометрии.
14. Сущность метода ИК-спектроскопии.
15. Принцип работы ИК-спектрометров.
16. Идентификация состава комплексов с помощью спектроскопических методов анализа.
17. Принципы масс-спектрометрии.
18. Основное уравнение масс-спектрометрии. Схема действия масс-спектрометра.
19. Задачи, решаемые методом масс-спектрометрии.
20. Методы ядерной спектроскопии и их возможности.
21. Преимущества и недостатки методов спектроскопического анализа.

ГЛАВА 8. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

8.1. Метод термогравиметрии

Одним из современных методов изучения химических и металлургических процессов в гетерогенных системах является усовершенствованный метод, объединяющий дифференциальный термический анализ и измерение во времени других физических или физико-химических характеристик взаимодействующих веществ. Термический анализ предполагает изучение по определенной программе характеристик температурного интервала физико-химических превращений исследуемого реагента, в первую очередь, изменений температуры и энтальпии образца во времени, происходящих вследствие протекания в нем процессов с затратами или выделением тепла. При дополнении этих измерений определением изменения массы или размеров образца, его электрической проводимости, магнитной проницаемости и других свойств метод становится комплексным, включающим собственно термический анализ или термографию в качестве одной из его составляющих.

Поскольку процессы протекают в определенном температурном интервале и их интенсивность изменяется с изменением температуры, в последнее время все чаще применяют неизотермическую методику исследования, основанную на равномерном нагреве системы с заданной постоянной скоростью. При этом удастся получить не только термические, но и термокинетические данные и определить не только температуру начала и окончания протекания процесса и термического эффекта на снимаемой термограмме, но и характеристики скорости всего процесса, а также отдельных его стадий или периодов. Результаты, получаемые по неизотермической методике, больше соответствуют действительным условиям изучаемых процессов в металлургии, протекающих обычно при изменяющихся температурах. Вместе с тем они дают более полную картину кинетики процесса, чем при изотермическом эксперименте, эксперименте со ступенчатым изменением температуры или даже нескольких экспериментах при различных постоян-

ных температурах, позволяя фиксировать все возможные превращения при замедленном равномерном повышении или понижении температуры, не превышающей 0,33–0,67 °C/с. В результате становится возможным рассчитать кинетические параметры процесса или нескольких последовательных и даже частично налагающихся друг на друга процессов в зависимости от температуры по результатам одного эксперимента.

Таким образом, совмещение двух или нескольких видов контроля процесса в одной экспериментальной установке и одном эксперименте, проводимом по неизотермической методике, является в данном случае наиболее важным условием и преимуществом рассматриваемого метода.

Наибольшее распространение в настоящее время находят методы дифференциального термического анализа (ДТА).

При автоматической регистрации массы получают кривую ΔG , называемую при использовании неизотермической методики термогравиметрической кривой (ТГ). По этой кривой можно количественно рассчитать степень исследуемого превращения во времени и определить температурный интервал его протекания.

При использовании термогравиметрии как самостоятельного метода для исследования кинетики процессов обычно измеряют температуру в печном пространстве, а не внутри подвешенного образца. В связи с этим, определяемая при неизотермической методике по температурам печи в начале и конце превращения средняя арифметическая температура процесса отличается от температуры максимальной скорости реакции (*температуры термического эффекта*). Вместе с тем термогравиметрический метод выгодно отличается от метода ДТА своей безынерционностью.

Указанные выше различия в измерениях температур протекания процесса и в инерционности показаний затрудняют сопоставление данных, полученных по кривым ДТА и ТГ, приводят к погрешностям в результатах обработки. Трудности оценки кривой ТГ привели к созданию метода ДТГ. Одновременная запись кривой ТГ и кривой ДТГ позволила с большей определенностью судить о превращениях в исследуемом веществе.

В комплексном методе с одновременным использованием ДТА и ДТГ, изменение энтальпии массы, а также скорость из-

менения массы регистрируются для одного и того же образца с измерением температуры внутри него. Дополнительная автоматическая запись скорости изменения массы (кривая ДТГ) позволяет определить максимумы этой величины, четко не фиксируемые кривой ТГ. В результате определяется истинная температура максимальной скорости реакции (несколько отличающаяся от температуры термического эффекта). Кривая ДТГ позволяет также разделить близкие по температурным условиям и даже налагающиеся друг на друга термические эффекты, не разделимые по кривым ДТА и ТГ. На пиках кривой ДТГ можно обнаружить незначительные изменения массы, а также горизонтальные участки, соответствующие границам между двумя эффектами.

Определение кинетических параметров по экспериментальным данным. Конечной стадией расчета кинетических параметров на основе данных ДТА и ДТГ является определение порядка реакции (порядка кинетического уравнения) и энергии активации процесса.

Для реакций диссоциации солей и гидратов типа



приближенно может быть применено кинетическое уравнение

$$d\alpha/d\tau = Ae^{-E/RT}(1 - \alpha)^n, \quad (8.2)$$

где α – доля прореагировавшего вещества (степень его превращения); n – порядок реакции; E – кажущаяся энергия активации; τ – время.

Кривая ДТА в этом случае позволяет определить величины n и E . Порядок реакции определяется по эмпирической формуле, полученной Киссингером на основе обработки большого экспериментального материала:

$$n = 1,26I^{1/2}. \quad (8.3)$$

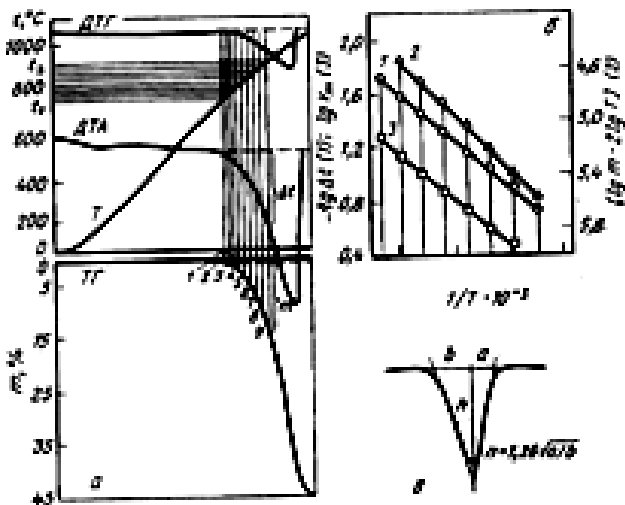
При этом используют *индекс формы пика термического эффекта* I , который определяют как отношение тангенсов угла наклона касательных, проведенных в точках перегиба кривой

термического эффекта, к прямой, проведенной через точку пересечения этих касательных перпендикулярно к базисной линии, где $\Delta T = 0$. В более простой форме, удобной для расчета на основе данных графика (рис. 8.1), величина n выражается формулой

$$n = 1,26 \sqrt{\frac{a}{b}}, \quad (8.4)$$

так как n – общий катет.

Для расчета экспериментальной (кажущейся) энергии активации процесса используют как данные ДТА, так и независимо данные ДТГ. Один из известных способов определения энергии активации (*способ Киссингера*) по кривой ДТА основан на допущении, что пик на этой кривой (*пик термического эффекта*) соответствует максимальной скорости процесса при условии постоянства скорости нагрева.



1 – ДТА; 2 – ТГ; 3 – ДТГ

Рис. 8.1. Дериватограмма процесса диссоциации CaCO_3 (а), графики расчета энергии активации процесса (б) и схема определения порядка реакции по Киссингеру (в)

Разность θ температур центров исследуемого образца и эталона выражается формулой

$$\theta = f \cdot \frac{dq}{d\tau}, \quad (8.5)$$

где $dq/d\tau$ – скорость выделения тепла химической реакции;
 f – функция скорости выделения тепла реакции, включающая ее вторичные эффекты (изменение объема, плотности, термических свойств).

Значения рассчитанных на основе кривых ДТА энергий активации могут быть как завышенными, так и заниженными. Первое обычно наблюдается при небольших навесках, контроле температуры внутри образца и достаточно хорошей тепловой обеспеченности процесса. Второе, наоборот, вызвано применением значительно больших навесок (5–7 г и более) при внешнем контроле температуры. Это создает значительный тепловой дефицит в образце (самоохлаждение пробы). Для расчетов используют более высокую температуру, измеряемую около образца, поэтому значения рассчитанной энергии активации получают в этом случае заниженными. В связи с отмеченным становится очевидной важность выбора скорости нагрева, уменьшающей влияние самоохлаждения пробы (снижение ее, например, с 10 до 3–6 °С/мин). Методы расчета энергии активации по данным термогравиметрии можно разделить на две группы.

К первой группе относятся методы, требующие получения нескольких термогравиметрических кривых, снятых при различной скорости нагрева. Ко второй группе относятся методы расчета по одной термогравиметрической кривой при условии: $dT/d\tau = \text{const}$.

Установка для термогравиметрии. На дериватографе, разработанном Ф. Пауликом, И. Пауликом и Л. Эрдеем (ВНР) одновременно определяют температуру исследуемого образца (кривая Т), изменение его массы (кривая ТГ), скорость изменения массы (кривая ДТГ, т. е. производная термогравиметрической кривой) и изменение энтальпии (кривая ДТА). Совокупная запись этих кривых во времени составляет дериватограмму. Принципиальная схема дериватографа показана на рис. 8.2.

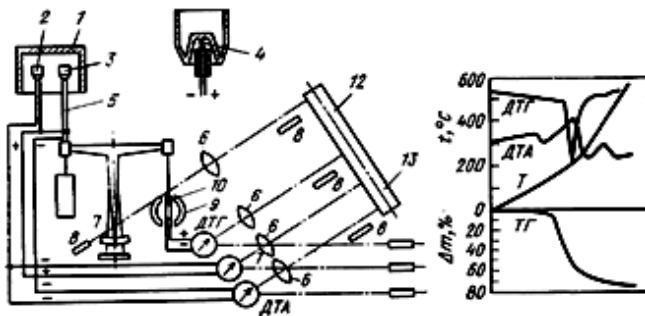


Рис. 8.2. Схема дериватографа для ДТА и ДТГ анализов:

1 – печь; 2 – тигель для эталона; 3 – тигель для исследуемого вещества; 4 – термopара; 5 – фарфоровая трубка; 6 – линза; 7 – оптическая щель; 8 – осветители; 9 – индукционная катушка; 10 – сердечник; 11 – гальванометры; 12 – барабан; 13 – шкала (фотобумага)

Наиболее важной частью установки являются весы. В дериватографе использованы аналитические весы 1, на одном плече которых жестко укреплена керамическая трубка 5 с расположенной внутри нее термopарой 4. На спай термopары надет тигель 3 с исследуемым веществом. Рядом расположена другая такая же трубка с дифференциальной термopарой, на спай которой надет тигель с эталоном 2. Тигли накрыты кварцевым колпаком, на который установлена печь с платиновым сопротивлением. Герметизация нагреваемой части установки позволяет производить исследования в атмосфере регулируемого состава или в вакууме.

На другом плече коромысла весов подвешена двойная индукционная катушка, перемещающаяся в поле постоянных магнитов. При изменении массы коромысло весов перемещается, и катушка изменяет положение в магнитном поле. При равномерном нагреве исследуемого вещества в печи, начиная с некоторой температуры, происходит обычно неравномерное изменение его массы в результате протекания физико-химических процессов. При этом силовое поле магнитов индуцирует в обмотках движущейся катушки ток, направление которого пропорционально отклонению коромысла весов.

При помощи двойной индукционной катушки 9, подвешенной к коромыслу весов и движущейся в однородном поле двух подковообразных магнитов 10, измеряется скорость изменения массы следующим образом: силовое поле магнита индуцирует в движущейся катушке ток, напряжение которого пропорционально отклонению коромысла весов. При этом световой сигнал гальванометра (ДТГ), подключенного к зажимам катушки, описывает на светочувствительной бумаге барабана 12 производную основной кривой ТГ – кривую скорости изменения массы (ДТГ).

Кривую ДТА на дериватографе получают по показаниям дифференциальной термопары. Световой сигнал гальванометра (ДТА), подключенного к полюсам этой термопары, и дает кривую ДТА. К зажимам термопары для измерения температуры образца, подключен третий гальванометр (Т), световой сигнал которого записывает температурную кривую Т.

Приборы, сочетающие деривативный термогравиметрический, дифференциальный термический анализ и анализ газообразных продуктов, применены фирмой «Seteram» (Франция). На них в течение эксперимента фиксируют следующие характеристики процесса:

- термогравиметрическую кривую (ТГ);
- производную изменения массы (кривая ДТГ) (скорость изменения массы, определяемую специальным устройством – дериватором);
- разность температур исследуемого образца и эталона для равномерного нагрева (кривая ДТА);
- количество и состав выделяющихся из образца газов (кривая ЕГА);
- температуру печи и эталона (кривая ТГ).

Регулирование, программирование и точные измерения температуры образца позволяют идентифицировать явления и процессы, регистрируемые кривыми ТГ, ДТГ и ДТА (рис. 8.3).

Весы имеют (рис. 8.4) автоматическое уравнивание при помощи изменения интенсивности пучка света, частично перекрываемого заслонкой подвески весов 12 и направляемого на фотосопротивление 11.

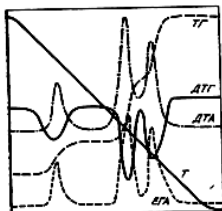


Рис. 8.3. Кривые комплексного анализа

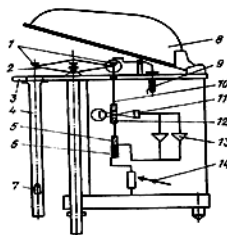


Рис. 8.4. Схема весов прибора

Ток, проходящий через фотосопротивление, усиливается и подается на неподвижный цилиндрический соленоид 6, в центре которого находится один из полюсов постоянного магнита 5. Равновесие устанавливается в положении, когда электромагнитная сила точно уравнивает коромысло. Эта электромагнитная сила пропорциональна току, проходящему через соленоид и зависящему только от массы образца. Измерение и регистрация тока позволяет получить кривую ТГ. Точность измерения при постоянных условиях окружающей среды составляет 10^{-6} и определяется соотношением воспроизводимости и минимальной нагрузки.

Дериватор имеет принципиальную схему, показанную на рис. 8.5.

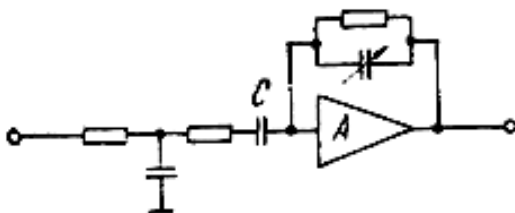


Рис. 8.5. Принципиальная схема дериватора

Контур включает шунтирующий конденсатор C , заряжаемый усилителем A с высоким коэффициентом усиления, который снабжен цепью отрицательной связи, регулируемой таким образом, чтобы установить полосу пропускания. Чувствительность дериватора составляет 60 мкГ/мин при регистрации 1 мВ на 1/2 шкалы.

Установка датчиков (термопар) для снятия кривой ДТА обеспечивается электрическим безмоментным соединением из очень тонких металлических лент между подвижной частью подвески и неподвижной частью весов. Ограничительные устройства предохраняют ленты от разрыва. При этом происходит свободное перемещение коромысла весов, к которому подвешен исследуемый образец и соединение двух дифференциально включенных термопар, одна из которых помещена в образце, другая – в эталонном материале. Измерительная штанга подвешена к коромыслу весов и представляет четырехканальную трубку из глинозема, заканчивающуюся держателями двух термопар, на которых находятся тигли с образцом и эталонным материалом. Третья термопара располагается между этими двумя. Э.д.с. двух дифференциально включенных термопар усиливается и фильтруется усилителем.

Для анализа газов могут быть применены методы спектрометрии, инфракрасного излучения, кондуктометрии и хроматографии. В приборе фирмы «Seteram» применен хроматографический, а также бинарный методы. В последнем производится сравнение теплопроводности исследуемого газа и эталонного (газа-носителя). Применен детектор с вольфрамовыми нитями. Объем вводимого для анализа газа равен нескольким десяткам микролитров. Ввод газа осуществляется автоматически через очень короткие интервалы времени. Сигнал получают в виде пиков, огибающая кривая ДТА характеризует количество выделившегося газа. Комбинированное устройство позволяет легко переключаться от бинарного к хроматографическому методу анализа.

Термогравиметрический метод анализа может с успехом применяться для прогнозирования процессов переработки рудных и нерудных материалов. Так, например, для выбора оптимальных условий термообработки шунгита был выполнен термогравиметрический анализ исходного образца минерала на дериватографе марки NETZSCHSTA 409 PC/PG.

На термограмме (рис. 8.6) имеется несколько выраженных эндотермических эффектов (при 266, 534, 701, 728,7, 870, 9 и 1171 °C), которые могут быть следствием удаления внешней влаги (до 266 °C), внутренней влаги (до 728,7 °C), разложения алюмосиликатов, фазовых переходов и образования новых соединений (728,7, 870,9 и 1171 °C), в том числе – карбидов и интерметаллидов (1171 °C).

Образование карбидов и интерметаллидов, является для дальнейшей модификации шунгита с целью получения твердого экстрагента нежелательным явлением, поэтому следует проводить термообработку не превышая 1000 °C.

Если преследуется цель – повысить сорбционные свойства шунгита, то термообработку следует проводить в интервале температур 700–730 °C, в области максимального эндотермического эффекта, при этой температуре происходят основные фазовые превращения соединений и разложение ряда алюмосиликатов, входящих в состав шунгита, а также образование новых алюмосиликатных структур, близких к цеолитным, которые, как и графит, являются основными носителями сорбционных свойств шунгитов.

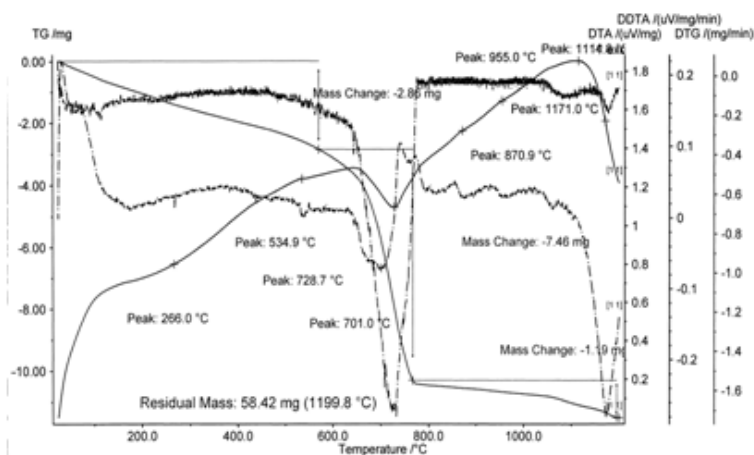


Рис. 8.6. Термограмма исходного шунгита (атмосфера азота)

8.2. Рентгеновский дифракционный метод

Фазовый анализ включает в себя анализ химической природы вещества, его состава, строения и структуры, дисперсности и количества фаз, входящих в исследуемый материал. Полный разовый анализ, например, многофазных сплавов, заключается в разделении сплава на отдельные мономинеральные фазы, определении количества каждой из них, химического состава фаз и распределении легирующих элементов между ними, исследовании структуры фаз, определении их дисперсности, исследовании распределения элементов в кристаллической структуре фаз и установлении типа химической связи между элементами в фазах.

Фазовый анализ используют при изучении руд и природных минералов, металлов и сплавов, керамических, огнеупорных и строительных материалов и т. д. Совершенно ясно, что можно проводить фазовый анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов металлургического производства черных, цветных, легких, редких и других металлов (шлаки, штейны, агломераты, шламы и др.).

При фазовом анализе используют широкий комплекс самых различных химических, физико-химических и физических методов, в частности, таких как рентгеноструктурный, металлографический, петрографический, кристаллооптический, электронно-микроскопический, термографический, ИК-спектроскопический, объемный газовый и другие методы анализа.

По информативности, экспрессности и простоте исполнения на первом месте стоит метод рентгеновского фазового анализа, который значительно упростился благодаря применению рентгеновских дифрактометров с ионизационной регистрацией дифрагированных пучков рентгеновских лучей.

Рентгенофазовый анализ представляет собой объективную качественную оценку всех содержащихся в данном материале составляющих, каждая из которых представляет собой мономинеральную часть объекта, будь то чистый металл, сплав в виде твердого раствора, химическое соединение в простой или сложной форме и т. д. Однако всем им должна быть присуща инди-

видуальная кристаллическая решетка, которая и является фундаментальной характеристикой монофазы, так как не может быть двух разных кристаллических веществ с совершенно одинаковым мотивом кристаллической решетки. В то же время вещества с абсолютно одинаковым химическим составом могут иметь совершенно различные кристаллические решетки (полиморфизм, аллотропные формы, например, диоксид титана TiO_2 – рутил и анатаз, карбонат кальция $CaCO_3$ – кальцит и арагонит, железо – α и γ -модификации и т. д.).

Рентгенофазовый анализ имеет своей целью идентификацию на основе дифрактограмм различных кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом твердом теле. Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей только ему присущей дифрактограммой или, иначе говоря, набором межплоскостных расстояний d и значений интенсивности J соответствующих дифракционных максимумов.

Сущность рентгенофазового анализа заключается в том, что при отсутствии взаимодействия между отдельными составляющими каждая из них независимо от других дает свой спектр дифракционных линий, свойственный ей в монофазовом состоянии. Ни добавление новых фаз, ни удаление уже имеющих не изменяет дифракционную картину остальных. Дифрактограмма смеси представляет собой сумму рентгенограмм монофазных веществ без каких-либо изменений межплоскостных расстояний.

Вид дифрактограммы зависит от химического состава и структуры вещества, поэтому различные кристаллические материалы дают дифракционные картины, различающиеся расположением, количеством и интенсивностью линий.

Если смешаны кристаллы двух различных простых веществ (механическая смесь), то их дифрактограммы накладываются друг на друга без взаимного влияния. Как следствие, если на порошковой дифрактограмме какого-нибудь образца мы находим последовательность линий под теми же углами и с тем же отношением интенсивностей, как и на дифрактограмме определенного кристаллического вещества (эталоны), то мы делаем вывод о присутствии этого вещества в исследуемом образце. Это основной принцип рентгенофазового анализа.

Основные преимущества рентгенофазового анализа заключаются в том, что в противоположность химическому анализу, когда образец прежде всего подвергается разложению и определяются создающиеся при этом ионы, или спектральному анализу, когда тело подвергается испарению в дуге или искре, где оно распадается на отдельные атомы, исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственное определение вещества или его составляющих.

С помощью рентгеновских лучей исследуют кристаллы, т. е. само соединение; более того, в случае полиморфных веществ рентгеновские лучи дают возможность различать отдельные модификации, свойственные данному полиморфному веществу.

Преимуществом рентгенофазового анализа является и то, что для него требуется очень небольшое количество вещества, которое к тому же не разрушается и не расходуется безвозвратно при аналитической операции.

Если образец состоит из смеси двух или более кристаллических веществ, то интенсивность линий на дифрактограмме будет сильно зависеть от размеров отдельных частиц, а также от различия в коэффициентах поглощения разных частиц порошка и среднего коэффициента поглощения всей смеси. В двухфазном сплаве возможны случаи, когда одна фаза поглощает излучение настолько значительно, что линии второй фазы даже при наличии ее смеси до 30–40 % не могут быть обнаружены на дифрактограмме.

Прежде чем приступить к определению фазового состава данного вещества, необходимо собрать все имеющиеся сведения об исходном состоянии образца, его термической обработке и условиях получения: температура процесса, время выдержки, окислительная, восстановительная или нейтральная газовая среда, вакуум или атмосферное давление, привлечь, если имеются результаты химического или других методов анализа (кристаллооптического, термографического, ИК-спектроскопического и т. д.). Если это двойная система, изучить диаграмму состояния этой системы и определить, какие соединения или твердые растворы могут возникать в ней при данных условиях.

Атом представляет собой электрическую систему, способную подвергаться воздействию внешнего электрического поля. Колебания электрического поля падающей электромагнитной

волны вызывают смещение электронов атома. По этой причине электроны испытывают колебания, частота которых равна частоте колебаний электромагнитной волны, т. е. в данном случае рентгеновского излучения. Такие движущиеся с ускорением заряженные частицы сами служат источниками излучения этой же частоты. Следовательно, электроны атомов поглощают и снова испускают рентгеновские лучи, на основании чего говорят, что атомы рассеивают рентгеновское излучение.

Когда фронт рентгеновской волны падает на совокупность атомов, каждый атом рассеивает рентгеновские лучи. Если атомы расположены в узлах плоскости атомной решетки, соответствующей кристаллографической плоскости (hkl), то возникают два направления рассеяния, обладающих особыми свойствами. В обоих этих направлениях расстояние от фронта падающей волны до атома и далее до фронта новой (рассеянной) волны одинаково для всех атомов, расположенных на плоскости. Одно из этих направлений соответствует продолжению первичного луча, другое – отражению луча от плоскости, в которой находятся атомы. Следовательно, рассеяние атомами, расположенными на плоскости, равносильно отражению от плоскости.

Атомную решетку можно рассматривать как бесконечное наложение параллельных равностоящих плоскостей. В качестве рассматриваемой плоскости можно выбрать любую рациональную (индексы h, k, l – целые числа) плоскость ($h - k - l$) решетки, тогда всю решетку можно представлять как совокупность параллельных ей плоскостей. Такая совокупность плоскостей отражает рентгеновские лучи.

Если рассмотреть две плоскости, то длина пути от фронта падающей волны до плоскости и от плоскости до фронта рассеянной волны, очевидно, будет для нижней плоскости больше.

Разность хода составляет

$$\Delta = AB + BC = 2AB . \quad (8.6)$$

Так как

$$AB = d \sin \theta , \quad (8.7)$$

то общая разность хода составит

$$\Delta = 2AB = 2 d \sin \theta . \quad (8.8)$$

Если обе эти плоскости рассеивать в одной фазе, то разность хода Δ должна составлять целое число длин волн, т.е. $n \lambda$, где n – целое число. Следовательно, условие рассеяния в одной фазе таково:

$$n\lambda = \Delta 2 d \sin \theta . \quad (8.9)$$

Это условие известно как закон Вульфа-Брегга. Необходимо отметить, что в это уравнение входят межплоскостное расстояние d и угол скольжения θ . С точки зрения геометрической оптики, угол скольжения θ является дополнительным к углу падения I (рис. 8.7), λ – длина волны рентгеновского излучения.

Когда кристалл дифрагирует рентгеновские лучи в соответствии с законом Вульфа-Брегга, говорят, что рассеянные рентгеновские лучи образуют отражение. Так как отражение относится к плоскости $(h - k - l)$, то и оно само обозначается символом hkl , написанным без скобок.

Решая уравнение Вульфа-Брегга относительно θ , получим

$$\sin \lambda \theta = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{h}{d} . \quad (8.10)$$

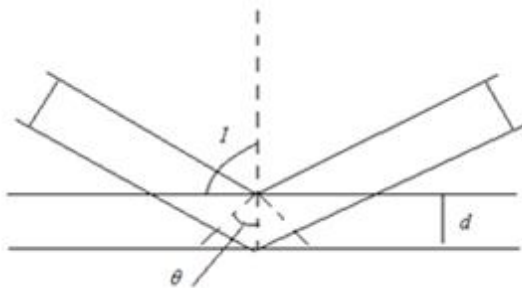


Рис. 8.7. К выводу уравнения Вульфа-Брегга

Величина $\lambda/2$ в условиях эксперимента постоянна. Величина h может иметь только дискретные целочисленные значения, а величина d может принимать только дискретные значения межплоскостных расстояний для плоскости $(h - k - l)$. Следовательно, и θ может иметь только определенные дискретные значения.

чения, число возможных значений угла θ ограничено тем, что выражение в первой части уравнения (8.10) не может быть больше единицы: $\sin \theta \leq 1$.

Таким образом, углы скольжения θ , под которым кристалл может отражать рентгеновские лучи, определяются межплоскостными расстояниями d_{hkl} решетки. Эти значения d в свою очередь зависят только от размеров ячейки и ни в коей мере не связаны с расположением атомов в элементарной ячейке. Это означает, что направления всех рентгеновских отражений от кристалла зависят только от пространственных характеристик решетки, но не от расположения атомов, образующих кристалл. Вследствие этого два кристалла, имеющие элементарные ячейки одинакового типа и размеров, дают совершенно одинаковые по расположению отражений рентгенограммы, даже если они обладают совершенно различными химическими составами.

Относительные интенсивности различных отражений hkl от кристалла зависят от того, каким образом составляющие отражения от различных атомов решеток, из которых складываются эти суммарные отражения, интерферируют друг с другом, следовательно, набор интенсивностей отражений hkl зависят исключительно от расположения атомов в массиве. Эти выводы можно обобщать следующим образом. Направления отражений от кристалла зависят от размеров и типа элементарной ячейки: относительные интенсивности этих отражений зависят от расположения атомов в элементарной ячейке. Сама кристаллическая структура определяется элементарной ячейкой и расположением атомов в ней. Следовательно, направления и относительные интенсивности отражений от кристалла характеризуют его кристаллическую структуру. Независимо от того, удастся или нет интерпретировать порошковую рентгенограмму (дифрактограмму) неизвестного кристаллического вещества, она является характеристикой кристалла и может быть использована в качестве эталона, позволяющего отличать его от кристаллов других веществ и, следовательно, идентифицировать кристаллическое вещество. Это обстоятельство является научной основой применения метода порошка для идентификации кристаллических веществ.

Рентгеновские дифрактометры. В последнее время в рентгеноструктурном анализе находят все большее применение дифрактометры – аппараты, регистрирующие дифракционную картину о помощью счетчиков квантов, или, по-другому, рентгеновский прибор для измерения интенсивности и направления дифрагированных от исследуемого объекта рентгеновских лучей. Наличие высокостабилизированного источника питания рентгеновской трубки, точного гониометрического устройства и блоков электронной регистрации отражений выгодно отличает дифрактометры от аппаратуры для фотометода и позволяет повысить чувствительность и точность метода, расширить круг решаемых задач, время исследования.

Дифракционные методы рентгеновского анализа сами по себе обеспечивают повышение чувствительности. Это связано, во-первых, с тем, что облучается гораздо больший участок образца и, во-вторых, происходит фокусировка отраженных лучей во всем интервале углов θ от 0 до 90° . При этом вредное рассеянное излучение не фокусируется и поэтому интенсивность основных линий увеличивался из-за уменьшения фона дифрактограммы.

Дифрактометр, в отличие от фотографических методов, фокусирует интенсивность дифрагированных пучков рентгеновских лучей последовательно один за другим, начиная с малых углов, поэтому для точных исследований необходимо, чтобы интенсивность первичного пучка не изменялась в процессе работы записи дифрактограммы. Последнее обычно достигается стабилизацией тока высоковольтной приставки и трубки.

Гониометрические устройства современных дифрактометров комплектуются различными приставками и приспособлениями, позволяющими проводить фазовый анализ монокристаллов и порошковых проб, исследование монокристаллов, текстур, изучение объектов при высоких и низких температурах, регистрировать малоугловое расстояние, изучать напряжение и т. д.

Так как в подавляющем числе случаев продукты цветной металлургии представляет собой зернистые массы с различной дисперсностью частиц и, попросту говоря, порошки, то и метод дифрактометрического исследования таких объектов называют – порошковый метод рентгеновского анализа.

Крупнокристаллические или монокристаллические окискованные материалы необходимо сначала измельчить и истереть в агатовой ступке или любом протирающем агрегате, а затем просеять полученный порошок, отделив фракции, не превышающие в размере 70 мкм, которые и представляются на анализ.

Идентификация кристаллических фаз. Необходимо помнить, что каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную карточку, которая определяется положением линий и их интенсивностью. Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом наложения рентгенограмм каждой из них. Поэтому определение одной фазы или смеси нескольких фаз может быть произведено путем сравнения дифрактограмм, известных и исследуемого веществ. Рентгенометрическое определение минералов сводится к сопоставлению данных эксперимента d и J с теми же данными из справочника.

Наиболее полной сводкой эталонных рентгенограмм является «Рентгенометрическая картотека», издаваемая до 1970 г. Американским обществом по испытанию материалов (ASTM). Последующие выпуски издаются Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов. В настоящее время картотека содержит 29 выпусков (секций), в которых насчитывается более 30 000 карточек с дифракционными данными для неорганических и органических соединений и минералов.

Рентгенометрический определитель имеет указатель по названиям минералов и химическим формулам, где приведены межплоскостные расстояния для трех, пяти или восьми наиболее интенсивных линий.

Если требуется найти рентгеновские данные для известного минерала или соединения, удобно пользоваться указателем, составленным по алфавиту, минералогическому или химическому признаку. В случае, когда химический состав исследуемого образца неизвестен, можно воспользоваться ключом, который позволяет по межплоскостным расстояниям нескольких наиболее интенсивных линий определить минерал или соединение.

При этом предпочтение отдается линиям малоугловых областей, поскольку их мало и они однозначно характеризуют данный материал.

Значениям d и J , полученным из расчета рентгенограмм, обычно отвечают несколько веществ в ключе. Для них находят соответствующие карточки справочника с полными данными и сравнивают их с экспериментальными. Если после определения одного минерала на рентгенограмме выявляются дополнительные линии, то из них выбирают несколько наиболее интенсивных, по которым определяют второй минерал, входящий в образец. Например, в результате расчета рентгенограммы получены значения d и J , помещенные в таблице, однако состав вещества неизвестен. Наиболее интенсивными линиями являются 2-а, 4-а, 6-я и 8-я. Среди них выбирают линию с наибольшим значением d (1,997) и по ключу определителя просматривают все значения d , близкие к 1,997 ($\pm 0,05$) в первой графе таблицы.

Может оказаться, что первая яркая линия, с большим значением d на рентгенограмме не выявилась или имеет малую интенсивность. В связи с этим вход к ключу определителя дан для пяти интенсивных линий. Если по первой линии определить вещество не удалось, просматривают в ключе значения d для следующей яркой линии 1,426 и т. д. В приведенном примере выбранные линии наиболее близко соответствуют данным определителя для L-железа. Находят в определителе соответствующую таблицу и проверяют все линии рентгенограммы образца, после чего приходят к окончательному заключению.

Определение фазового состава смесей минералов осложняется тем, что одна и та же линия на рентгенограмме может принадлежать нескольким фазам. Причем наиболее часто проявляются линии тех компонентов смеси, которые составляют ее основную массу. Поэтому определение фазового состава смеси начинают с идентификации основной фазы. Определив основную фазу, из оставшихся линий выбирают самую интенсивную и проводят идентификацию аналогичным образом второй, третьей и т. д. фаз.

Определение второстепенных компонентов смеси затрудняется тем, что на рентгенограмме проявляются иногда лишь 2–3 линии компонента с малым содержанием, что недостаточно для однозначной диагностики. Поэтому при рентгенофазовом анализе смесей желательно учитывать все другие характеристики вещества (химический состав, петрографические данные и т. д.).

Контрольные вопросы:

1. Дайте общую характеристику методам термогравиметрии.
2. Особенности комплексного метода термогравиметрии (с одновременным использованием ДТА и ТДГ).
3. Как на основе данных ДТА и ДТГ определить кинетические параметры процесса?
4. Функции и работа установки для термогравиметрии.
5. Примеры применения термогравиметрии для прогнозирования процессов обработки и переработки рудного и нерудного сырья.
6. Рентгенофазовый анализ как один из методов фазового анализа.
7. Цель и сущность рентгенофазового анализа.
8. Преимущества рентгенофазового анализа.
9. Оборудование для проведения рентгенофазового анализа.
10. Как производят идентификацию кристаллических фаз по данным рентгенофазового анализа?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Металлургическое сырье является одним из наиболее сложных объектов анализа. В ходе его аналитического контроля приходится определять до 80 элементов при содержаниях от 10^{-6} до ~ 100 %. Анализируемые природные объекты, как правило, характеризуются сложностью химического состава, разнообразием минеральных форм и значительной неоднородностью. Многообразие и сложность задач обусловили то, что для анализа сырья и полупродуктов в металлургии используются в настоящее время более 500 методик и число их продолжает возрастать.

Развитие аналитического контроля металлургического сырья идет в направлении увеличения многокомпонентности анализа, снижения предела обнаружения методик, улучшения их избирательности, повышения экспрессности и точности. В последние годы объем работ, выполняемых химическими методами, значительно уменьшился, и в несколько раз возросло использование спектрографических методов анализа – атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного, рентгеноспектрального и др.

Используемые дифракционные методы фазового анализа универсальны; они позволяют экспрессно получать аналитическую информацию, проливающую свет на причины изменения свойств материалов при изменении условий их состояния. Основные ограничения применения этих методов связаны с их относительно малой чувствительностью. Так, предел обнаружения рентгенофазового анализа составляет обычно $0\text{--}10^{-1}$ %. Аналитическая эффективность дифракционных методов существенно возрастает в случае предварительного концентрирования определяемых компонентов, например, при помощи селективных растворителей или магнитной сепарации; при сочетании их с традиционными методами фазового анализа – микроскопией, петрографией, термографическим анализом.

Физико-химические методы исследования могут с успехом использоваться для анализа металлургического сырья, промпродуктов, получаемых чистых металлов и всевозможных сплавов, с их помощью контролируют протекание металлургических

процессов, а также прогнозируют свойства получаемых материалов, таких как порошковые и композиционные материалы.

Так, композиционные материалы в большинстве случаев изготавливают методами порошковой металлургии. Шихту из порошков, образующих основу, а также волокон и других добавок подвергают смешиванию, прессованию, спеканию (или горячему прессованию, прокатке), экструзии, штамповке или другой обработке. Возможно также получение композиционных материалов пропиткой каркасов расплавленным металлом, плазменным напылением, химическим или электрохимическим осаждением, диффузионной сваркой, направленной кристаллизацией, импульсным прессованием. К классу композитов относятся дисперсионно-упрочненные материалы. Характерным для них является упрочнение металлической матрицы включениями мелких частиц тугоплавких соединений (оксидов, карбидов, нитридов и др.).

Дисперсионно-упрочненные материалы на основе алюминия, магния, бериллия и никеля используют в качестве материалов авиационной и ракетной техники, предназначенных для работы при высоких температурах в коррозионных условиях в течение длительного времени. Материалы на основе меди, серебра, вольфрама широко используют в электротехнике; материалы на основе железа, циркония, свинца и магния – в реакторостроении; материалы на основе платины и золота – в прецизионном приборостроении.

Одним из важнейших классов композиционных материалов являются керамикометаллические материалы – керметы. Они представляют собой гетерогенные композиции одной или нескольких керамических фаз с металлом или сплавом. Керметы разрабатывались в основном как материалы для изготовления жаропрочных, высокоогнеупорных, химически стойких и износостойких изделий.

Практика показала, что высокими физико-химическими свойствами, как правило, обладают керметы эвтектического состава. Поэтому контроль их качества является обязательным и необходимым, в ходе которого выявляются тенденции и особенности их получения.

Широкой известностью пользуются твердые сплавы, представляющие собой композиты, состоящие из зерен высокотвердых тугоплавких соединений, сцементированных пластичным металлом-связкой. В качестве тугоплавкой фазы твердых сплавов используют карбиды вольфрама, титана, тантала, хрома (или их сочетания), а в качестве металла-связки — кобальт, никель, реже железо и их сплавы. Наблюдается исключительное разнообразие химического и фазового состава композиционных материалов. Специфика их как объектов аналитического контроля состоит, прежде всего, в том, что для определения их химического состава целесообразно, а во многих случаях просто необходимо использование методов неразрушающего, многоэлементного локального анализа.

Подводя итоги сказанному, можно отметить следующие первоочередные задачи в области совершенствования контроля качества в металлургическом производстве:

- разработка и аттестация современных методов пробоотбора и пробоподготовки;
- создание специализированных подразделений этого профиля на крупных предприятиях, оснащение их техникой, сопоставимой по уровню с аналитическим оборудованием;
- разработка стандартов и методик по пробоотбору и пробоподготовке;
- модернизация экспериментальной базы аналитических лабораторий путем оснащения лабораторий приборами последних поколений;
- внедрение в производственную практику систем сертификации продукции и производства в целом;
- обеспечение подготовки профессиональных кадров — специалистов, работающих в области контроля и обеспечения качества продукции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитический контроль в металлургическом производстве: Учеб. пособие / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин, В. Д. Сальников. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 352 с.
2. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: Учеб. пособие / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – 412 с.
3. Александров Н. Е. Основы теории тепловых процессов и машин. – Часть 1 / Н. Е. Александров, А. И., Богданов и др. / Под ред. Н. И. Прокопенко. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – С. 120–131.
4. Арсентьев П. П. Физико-химические методы исследования металлургических процессов: Учебник / П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1988. – 511 с.
5. Филиппов С. И. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / С. И. Филиппов П. П. Арсентьев и др. – М.: Металлургия, 1978.
6. Барковский В. Ф. Физико-химические методы анализа / В. Ф. Барковский, С. М. Горелик, Т. Б. Городенцева. – М.: Высшая школа, 1972.
7. Алесковский В. Б. Физико-химические методы анализа / В. Б. Алесковский, В. В. Бардин и др. – Л.: Химия, 1988.
8. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981.
9. Гурецкий В. С. Практикум по физико-химическим методам анализа / В. С. Гурецкий, В. В. Кузнецов и др. – М.: Химия, 1987.
10. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М.: Изд. Московского университета, 1979.
11. Климовицкий М. Д. Автоматический контроль и регулирование в черной металлургии / М. Д. Климовицкий, А. П. Копелович. – М.: Металлургия, 1987.
12. Филиппов С. И. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / С. И. Филиппов, П. П. Арсентьев и др. – М.: Металлургия, 1978.

13. *Милин В. П.* Спектрофотометрический анализ. – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1974.
14. *Русанов А. К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. – М.: Наука, 1978.
15. *Драго Р.* Физические методы в неорганической химии. – М.: Мир, 1967.
16. *Ляликов Ю.С.* Физико-химические методы анализа. – М.–Л.: Химия, 1964.
17. *Линчевский Б. В.* Техника металлургического эксперимента. – М.: Металлургия, 1992.
18. Основы аналитической химии / Под. ред. *Ю. А. Золотова*. – М.: Высшая школа, 1996 (кн. 1, 2).
19. Основы аналитической химии / Под. ред. *Ю. А. Золотова*. – М.: Высшая школа, 2001.
20. *Васильев В. П.* Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1989 (ч. I, 2).
21. *Данцер К., Тан Э., Мольх Д.* Аналитика / Пер. с нем. – М.: Химия, 1981.
22. *Юинг Г.* Инструментальные методы химического анализа / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989.
23. Современные методы анализа и оборудование. – М.: ФГУП «Интерсэп», 1999.
24. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Пер. с англ. / Под. ред. *Д. Гоулдстейна*. – М.: Мир, 1984.
25. *Вассерман Л. М.* Определение газов в металлах / *Л. М. Вассерман, Л. Л. Кунин, Суrowой Ю. Н.* – М.: Наука, 1976.
26. Анализ металлов. Пробоотбор: Справочник / Пер. с нем. / Под. ред. *В. Г. Мизина, Р. Б. Кричевец*. – М.: Металлургия, 1981.
27. *Карпов Ю. Л., Савостин А. П.* Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2003.
28. *Казицына Л. А.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / *Л. А. Казицына, Н. Б. Кулетская*. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
29. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 219 с.
30. *Казицына Л. А.* Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / *Л. А. Казицына, А. Г. Власов, В. А. Флоринская и др.* – Л.: Химия, 1972.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТОДАХ АНАЛИЗА И ПОГРЕШНОСТЯХ ИЗМЕРЕНИЙ	5
1.1. Классификация методов анализа, исследований и контроля	5
1.2. Погрешности при измерениях и анализе	15
2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ	18
2.1. Температура и история создания термометров	18
2.2. Температурные шкалы	25
2.3. Классификация методов и средств измерения температуры	30
2.4. Термометры сопротивления	32
2.5. Термоэлектрические термометры	38
2.6. Оптические методы и средства измерения температуры	41
3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ	56
3.1. Основные понятия и определения физических свойств расплавов	56
3.2. Методы измерения вязкости металлургических расплавов	61
3.3. Методы определения плотности расплавов	71
3.4. Методы измерения поверхностного натяжения расплавов	80
3.5. Методы измерения электрической проводимости расплавов	85
3.6. Методы измерения магнитной восприимчивости расплавов	90
4. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ	94
4.1. Методы измерения давления паров металлов и их соединений	94

4.2.	Методы исследования равновесий химических реакций в металлургических системах	103
5.	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ	112
5.1.	Методы потенциометрического анализа	113
5.2.	Электрогравиметрический метод анализа	126
5.3.	Амперометрическое титрование	130
6.	МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	136
6.1.	Общие сведения о микроскопических методах исследования	136
6.2.	Метод световой микроскопии его применение ...	140
6.3.	Метод просвечивающей электронной микроскопии	156
6.4.	Растровая электронная микроскопия	164
6.5.	Рентгеноспектральный микроанализ	175
6.6.	Автоионная микроскопия	178
7.	СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	183
7.1.	Общие сведения по спектроскопическим методам исследования	183
7.2.	Колориметрический метод анализа	199
7.3.	Спектрофотометрический метод исследования ..	204
7.4.	Масс-спектрометрия	210
7.5.	Методы ядерной спектроскопии	215
8.	НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	224
8.1.	Метод термогравиметрии	224
8.2.	Рентгеновский дифракционный метод	234
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	244
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	247

Учебное издание

Байконурова Алия Омирхановна
Утегенов Марат Агибаевич
Усольцева Галина Александровна
Гусейнова Гюльнара Джалаловна
Баймаханова Сауле

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Нач. ОППНП РУ ДСО
Редактор
Компьютерная верстка

З. А. Губайдулина
З. А. Губайдулина
С. Е. Орысбекова

Подписано в печать 29.09.2016 г.

Тираж 300 экз. Формат 60х84 1/16. Бумага типогр. № 1.
Уч.-изд. л. 15,6. Усл. п.л. 14,5. Заказ № 758. Цена договорная.

Издание Казахского национального исследовательского
технического университета имени К. И. Сатпаева
Департамент по связям с общественностью КазННТУ
г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

ISBN 978-601-323-010-8

