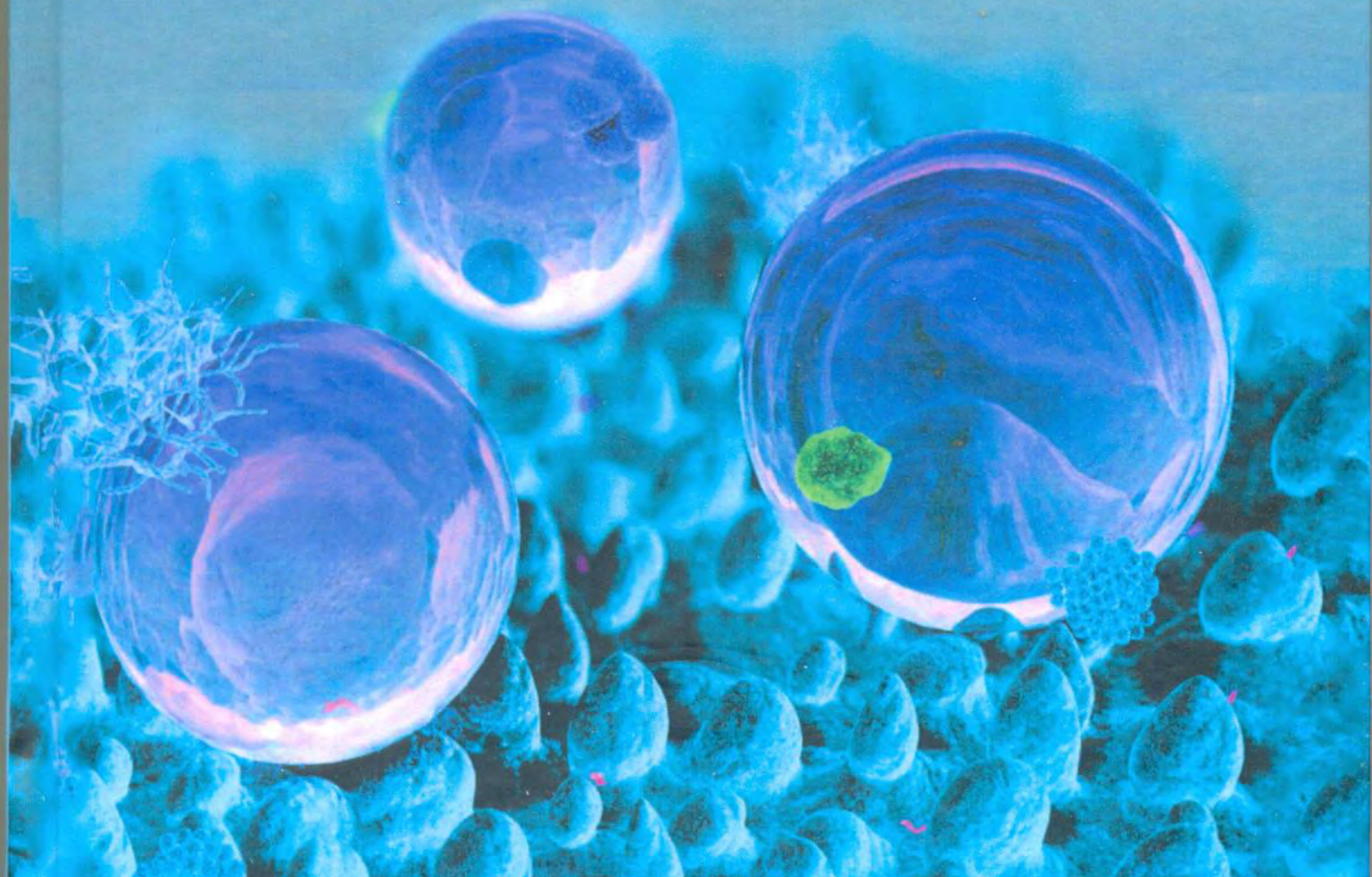


КОНТРОЛЬ ПАРАМЕТРІВ ЯКОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ



Наукове видання

Антонюк Віктор Степанович
Тимчик Григорій Семенович
Бондаренко Юлія Юріївна
Білокінь Світлана Олександрівна
Ральченко Світлана Петрівна
Андрієнко Володимир Олександрович
Бондаренко Максим Олексійович

Контроль параметрів якості функціональних покриттів

Монографія

*В авторській редакції
Надруковано з оригінал-макета замовника*

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Свідоцтво про державну реєстрацію: ДК № 5354 від 25.05.2017 р.,
просп. Перемоги, 37,
м. Київ, 03056

Темплан 2018 р., поз. 3-1-001

Підп. до друку 12.01.2018. Формат 60×84¹/₁₆. Папір офс. Гарнітура Times.
Спосіб друку – ризографічний. Ум. друк. арк. 23,25. Обл.-вид. арк. 37,56. Зам. № 18-001. Наклад 300 пр.

Видавництво «Політехніка», КПІ ім. Ігоря Сікорського
вул. Політехнічна, 14, корп. 15,
Київ, 03056
тел. (44) 204-81-78

УДК 620.198+621.793
К65

*Рекомендовано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(Протокол № 6 від 06.11.2017 р.)*

Рецензенти:

В. М. Волкогон, д-р техн. наук, проф.,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

С. А. Клименко, д-р техн. наук, проф.,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

Відповідальний редактор

М. В. Філіппова, канд. техн. наук, доц.,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

К 65 **Контроль** параметрів якості функціональних покриттів : монографія /
В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, Ю. Ю. Бондаренко та ін. – Київ : КПІ ім. Ігоря
Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2018. – 396 с. : іл. 120; табл. 24.

ISBN 978-966-622-863-8

Систематизовано матеріали з основних методів, методик і засобів контролю параметрів якості функціональних покриттів у приладобудуванні.

Розглянуто основні механізми та принципи дії пристроїв для фізико-аналітичного визначення основних параметрів і характеристик тонких покриттів, які широко застосовують у приладобудуванні. Наведено результати практичного використання методів сучасного обладнання та деякі режими й особливості дослідження функціональних покриттів.

Для студентів, магістрів, аспірантів вищих технічних навчальних закладів, які спеціалізуються за напрямом підготовки «Приладобудування», а також викладачам вищих навчальних закладів, наукових співробітників і фахівців у галузі приладобудування.

УДК 620.198+621.793

© В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, Ю. Ю. Бондаренко,
С. О. Білокінь, С. П. Ральченко, В. О. Андрієнко,
М. О. Бондаренко, 2018

ISBN 978-966-622-863-8

© КПІ ім. Ігоря Сікорського (ПБФ), 2018

ЗМІСТ

Вступ	5
1. Оцінка технологічних параметрів та експлуатаційних характеристик покриттів в процесі їх отримання	9
1.1 Загальні відомості про вплив умов та режимів отримання тонких покриттів на їх експлуатаційні характеристики.....	10
1.2 Методи вимірювання і контроль товщини покриттів.....	21
1.3 Оптичні методи визначення параметрів покриттів в процесі отримання	43
Список використаних джерел до розділу 1	48
2. Методи контролю шорсткості та стану поверхні покриттів.....	52
2.1 Профілографія.....	53
2.2 Оптична мікроскопія.....	57
2.3 Електронна мікроскопія.....	70
2.4 Атомно-силова мікроскопія.....	92
Список використаних джерел до розділу 2	106
3. Поверхневі характеристики якості покриттів	110
3.1 Твердість покриттів.....	110
3.2 Міцність покриттів.....	124
3.3 Трибологічні характеристики поверхонь покриттів.....	133
3.4 Термічна стійкість та морозостійкість покриттів.....	141
3.5 Тріщиностійкість поверхонь покриттів.....	154
3.6 Поруватість покриттів.....	158
Список використаних джерел до розділу 3	173
4. Хімічні методи дослідження покриттів.....	178
4.1 Гравіметричний аналіз покриття на основі	178
4.2 Титриметричний аналіз покриттів	199
4.3 Корозійна стійкість покриттів.....	217
4.4 Хімічна та біологічна стійкість покриттів.....	227
Список використаних джерел до розділу 4	245
5. Фізико-хімічні методи та засоби дослідження покриттів	251
5.1 Структурний аналіз покриттів	251
5.1.1 Рентгеноструктурний аналіз.....	252

5.1.2 Рентгенофлуоресцентний аналіз.....	264
5.1.3 Спектральний аналіз покриттів.....	279
5.1.3.1 Емісійний спектральний аналіз.....	280
5.1.3.2 Атомно-абсорбційний спектральний аналіз.....	299
5.1.3.3 Інфрачервона спектроскопія.....	306
5.2 Дослідження оптичних характеристик покриттів.....	310
5.2.1 Віддзеркалююча здатність покриття.....	311
5.2.2 Стійкість до дії інфрачервоного, світлового та ультрафіолетового випромінювання.....	322
5.2.3 Стійкість покриттів до іонізуючого випромінювання.....	327
5.3 Дослідження електромагнітних властивостей покриттів.....	338
5.3.1 Електропровідність покриттів.....	339
5.3.2 Стійкість покриттів до електростатичних явищ.....	345
5.3.3 Магнітні властивості покриттів.....	351
5.4 Термічний аналіз покриттів.....	365
5.4.1 Диференціальний термічний аналіз.....	365
5.4.2 Дериватографія.....	370
5.4.3 Визначення теплопровідності покриттів.....	374
Список використаних джерел до розділу 5.....	384
Заключення.....	390

ВСТУП

Під час виробництва більшості елементів сучасних приладів та пристроїв активно використовують технології формування функціональних покриттів, які надають елементам цих виробів функціональні, захисні та декоративно-захисні властивості, забезпечують їх надійну та довговічну роботу в різних експлуатаційних умовах. Проте, точність, надійність експлуатації та якість функціонування таких покриттів (як і приладів в цілому) залежить від належного та своєчасного контролю процесу їх отримання.

В технічних галузях розробляють і широко застосовують нові методи, методики, прилади та режими контролю покриттів різного хімічного складу, структури та товщини (від нанометричних ультратонких – до товстих мікрометричних і навіть міліметрових) з можливістю уніфікації цих методів та комплексного і високоточного визначення цих параметрів.

Вивчаючи тонкі плівки та структури, що утворилися на них, дослідник намагається досягти найпродуктивнішого результату, оволодіти найбільш повною і якісною інформацією. Для задоволення цієї потреби дослідники використовують різноманітні способи та прилади для кращого виконання поставленого завдання. При цьому предмет дослідження може піддаватися детальному обстеженню та вивченню багатьма, часто різними за фізичною природою методами, що в результаті, має привести до виконання даної задачі.

У монографії висвітлено комплекс питань, які можуть бути цікаві, в першу чергу, студентам, магістрам інженерних спеціальностей вищих навчальних закладів освіти та фахівців, що працюють в різних областях точного приладобудування, прецизійного машинобудування, радіоелектронного виробництва, виготовлення елементів персональних комп'ютерів тощо.

Матеріали, викладені в монографії містять оригінальні роботи і підготовлені колективом авторів, що є фахівцями в області отримання та дослідження тонких покриттів у приладобудуванні. Наводяться матеріали з

основних методів, методик та засобів контролю параметрів якості функціональних покриттів у приладобудуванні; розглянуті основні механізми та принципи дії пристроїв для фізико-аналітичного визначення функціональних параметрів та характеристик покриттів, що знайшли широке застосування у приладобудуванні, а також результати дослідження таких покриттів.

Значне місце в монографії займають методологічні питання проведення аналітичних досліджень різних видів покриттів. Наведені порівняльні дані сучасних методів оцінки та дослідження поверхонь покриттів.

Детально висвітлюються, як методи попередньої оцінки технологічних параметрів та експлуатаційних характеристик покриттів, так і методи визначення механічних характеристик, хімічні, фізико-хімічні методи дослідження. При цьому виділені проблеми, як підготовки поверхонь покриттів до дослідження, так і похибки, які виникають внаслідок проведення аналітичних досліджень.

У першому розділі, що присвячений оцінці технологічних параметрів та експлуатаційних характеристик покриттів, описуються загальні відомості про методи та засоби визначення параметрів функціональних покриттів у процесі їх формування.

Це оптичні, фізико-механічні, резонансні методи визначення товщини, оптичної прозорості, адгезійної міцності, коефіцієнту віддзеркалення тощо.

З достатньою повнотою в розділі наведено загальні відомості про вплив умов та режимів отримання тонких покриттів на їхні експлуатаційні характеристики.

Серед методів визначення параметрів покриттів в процесі їх формування особлива увага приділяється оптичним (спектрофотометричним) методам та резонансному методу вільних коливань із залученням кварцового резонатору, які достатньо прості в реалізації та мають широке поширення в сучасних вакуумних методах отримання тонких функціональних покриттів, а саме: для визначення їх товщини та однорідності нанесення.

Проте, основні функціональні властивості та характеристики покриття набувають лише після остаточного завершення свого формування. Саме тому другий-п'ятий розділи монографії присвячені питанням дослідження функціональних та експлуатаційних властивостей покриттів у точному приладобудуванні.

Значне місце в другому розділі монографії займають методи визначення профілю, мікронерівностей та стану поверхні покриттів із застосуванням профілометрії та мікроскопії, а також наводиться сучасне дослідницьке обладнання для реалізації цих методів.

Третій розділ присвячений методам та методикам дослідження поверхневих особливостей покриття (тріщиностійкості, поруватості тощо), так і їх фізико-механічним характеристикам (твердості, міцності, зносо- та термічній стійкості тощо).

У четвертому розділі розглядаються хімічні методи дослідження покриттів. Серед гравіметричного, титрометричного, капілярного методів аналізу стану покриттів та їх адгезійних та когезійних властивостей значна увага приділяється методам визначення корозійної стійкості металевих плівок, а також хімічної та біологічної стійкості покриттів.

П'ятий розділ містить основні аналітичні фізико-хімічні методи дослідження якісних характеристик покриттів елементів виробів приладів. Низка класичних методів структурного аналізу покриттів, що наводиться в монографії розглянута базуючись на особистий досвід авторів, сучасну аналітичну та прикладну базу та нові експериментально-дослідні методики і результати їх використання.

В той же час в розділі розглядаються методи та засоби визначення оптичних (віддзеркалююча здатність, стійкість до дії випромінювання, та інше), електромагнітних (електропровідність, діелектрична міцність, намагніченість тощо) властивостей цих покриттів, а також розглядаються достатньо специфічні, проте, в деяких випадках, незамінні методи термічного аналізу, як-то: диференціальний термічний аналіз, дериватографія, тощо.

Необхідно підкреслити, що автори не ставили перед собою завдання описати усі методи дослідження покриттів у сучасному приладобудуванні, а лише висвітлили основні питання та загальну проблематику визначення основних функціональних параметрів покриттів.

Автори сподіваються, що їх праця сприятиме подальшому розвитку методів та засобів дослідження покриттів в галузях точного приладобудування.

Автори висловлюють подяку науковцям – фахівцям в області дослідження параметрів якості функціональних покриттів, що використовуються у приладобудуванні, а саме: директору навчально-наукового Центру «Мікронанотехнології та обладнання», д.т.н., професору, заслуженому діячу науки і техніки України Ващенку В.А., заступнику генерального директора з науки – головному конструктору Державного підприємства «НВК «Фотоприлад», д.т.н., с.н.с. Гордієнку В.І., за допомогу у підготовці матеріалів монографії, а також багаторічну плідну співпрацю в області дослідження матеріалів та тонких покриттів на них.

РОЗДІЛ 1

ОЦІНКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРИТТІВ В ПРОЦЕСІ ЇХ ОТРИМАННЯ

Основне завдання технологій сучасного приладобудування – отримання високоточних та якісних функціональних покриттів на різноманітних матеріалах. Для цього необхідно своєчасно проводити оцінку технологічних параметрів та експлуатаційних характеристик покриттів в процесі їх отримання.

Однією із головних проблем, що виникає перед технологами в процесі отримання тонких покриттів – є потреба точного визначення їх товщини. Використання сучасних технологій формування функціональних покриттів дозволило застосовувати режими нанесення, за яких покриття відрізняються не лише високою чистотою, якісними експлуатаційними характеристиками, але й прецизійною точністю товщини.

Проте, використання такого підходу для формування специфічних, багатошарових покриттів, виготовлення яких обмежується дрібносерійним, або, взагалі, одиничним виробництвом, є неприйнятним та економічно не вигідним.

Тому, в розділі приведено огляд та якісна оцінка технологічних параметрів процесу отримання та експлуатаційних характеристик покриттів, що використовуються у виробках різноманітних галузей приладобудування.

В розділі розкриті загальні відомості про вплив умов та режимів нанесення тонких покриттів, що дозволяють встановити фактори, які здійснюють найбільший вплив на експлуатаційні характеристики покриттів, а саме: хімічний склад і будову матеріалу основи та покриття, ефективну енергію активації процесів, які контролюють формування кристалів, час затвердіння покриття, а також технологічні параметри: температуру формування покриття, величину струму, тиск і витрати розпилювального газу, діаметр і форма сопла (при нанесенні покриттів розпилюванням), швидкість отримання покриття.

Серед відомих методів вимірювання і контролю товщини покриттів в процесі їх отримання, в розділі зроблено акцент на методи, що базуються на явищі електромагнітної індукції, оптичні методи та резонансний метод тощо.

Окремо проведено аналіз найбільш поширеного класу методів, а саме: оптичних методів визначення параметрів покриттів в процесі їх отримання.

Серед таких методів найбільшого поширення набули методи інтерферометрії, оптичної еліпсометрії, спектрофотометрії при оптичному поглинанні в ультрафіолетовому та видимому діапазонах, які дозволяють визначати оптичні (коефіцієнти заломлення, віддзеркалення та поглинання, оптичну прозорість), механічні (товщину покриття, механічні напруження в покритті на границі між покриттям та підкладкою) та електронні (оптичну ширину забороненої зони) характеристики тонких покриттів.

1.1 Загальні відомості про вплив умов та режимів отримання тонких покриттів на їх експлуатаційні характеристики

На структуру тонких покриттів, отриманих у вакуумі, впливає велика кількість чинників. При великих відмінностях структури і властивостей напиляного матеріалу і матеріалу основи, як це має місце при нанесенні, наприклад, металів на діелектрики, робота утворення тривимірних зародків достатньо велика [1].

Це обумовлює «острівне» зростання плівки покриття і відповідну її структуру. При нанесенні споріднених матеріалів, наприклад, металів на метали, як правило, робота утворення невелика, що призводить до формування шаруватої структури покриття.

Причому, у поверхні основи можливе утворення псевдоаморфного шару. У цьому випадку природа матеріалу основи не проявляється. При субкритичних температурах можливі умови, коли спочатку йде шарувате зростання покриття, яке потім змінюється «острівним» [2].

Для звичайних технологічних процесів вакуумного напилення подібний механізм росту покриттів не є характерним.

Для низької температури поверхні виробів, коли міграція адсорбованих атомів по поверхні обмежена і кожен атом плівки утримується, практично, в тому ж положенні, в якому він стикається з поверхнею, характерне утворення «стовбчастої» структури покриття.

Аналогічна структура утворюється і в умовах високошвидкісного напилення. Зі збільшенням товщини нанесеного шару, через виділення тепла при конденсації, зростає його температура, що призводить до зміни умов формування покриттів [3].

Дослідження структури вакуумних покриттів показує наявність в ньому кількох зон. Найбільшого поширення набула тризонна модель структури подібних покриттів.

Перша зона – низькотемпературна: від температури нижче кімнатних до деякої граничної температури $T_1 \approx 0,3 T_{nl}$ конденсованого матеріалу.

У цій зоні поверхня конденсату має куполоподібну будову. У перетині конденсату спостерігаються конусоподібні кристаліти. Ріст суміжних кристалітів відбувається без явно вираженого межкристалітного кордону.

У внутрішніх об'ємах кристалітів і, особливо, у прикордонних зонах присутні мікропори. Розміри конусоподібних кристалітів (діаметри півсфер) збільшуються зі зростанням температури.

Друга зона – проміжна: від температур T_1 до T_2 , де $T_2 = 0,45 \dots 0,5 T_{nl}$ конденсованої речовини.

В зоні T_1 відбувається перехід до другої зони з рівною матовою поверхнею. У перетині чітко виражена стовпчаста структура з добре виявленими міжкристалічними межами.

Мікропористість в покритті практично відсутня. Ширина стовпчастих кристалів збільшується в міру зростання температури основи.

Третя зона – високотемпературна: при температурах, що перевищують T_2 , утворюється, практично, рівноважна структура.

Якщо конденсована речовина зазнає поліморфне перетворення при T_x , то в конденсаті з'являється додаткова зміна структури в зоні температури $T = T_x$.

Розглянута вище будова напилених у вакуумі покриттів характерна для шарів товщиною 0,3...2 мкм, отриманих за допомогою електронно-променевого випаровування.

Аналогічна структура властива також конденсату, отриманого за допомогою розпилення й іонного осадження. Спостерігається лише деякий зсув структурних зон в область високих температур.

Розміри елементів структури конденсатів залежать від багатьох факторів. Головні з них – природа сил зв'язку, що наноситься, наявність домішок, енергія атомів або іонів, що досягають поверхні напилення.

Температурна залежність розмірів кристалітів D в кожній структурній зоні конденсатів чистих металів описується експоненціальною функцією виду

$$D^2 = A \cdot \exp\left(-\frac{U}{RT}\right), \quad (1.1)$$

де A – розрахунковий коефіцієнт, $\text{кг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$; U – значення ефективної енергії активації процесів, які контролюють формування кристалітів, Дж; R – універсальна газова стала, $R = 8,31$ Дж/моль·К; T – температура, при якій відбувається зростання кристалітів, К.

Для чистих металів в першій зоні, U має низькі значення (близько 0,2...0,25 еВ). Їх можна ототожнювати зі значеннями енергії активації переходу атомів між сусідніми положеннями рівноваги на поверхні. Реалізація тільки цих переходів сприяє утворенню куполоподібних зародків конденсації, які потім ростуть, утворюючи конусоподібні кристаліти.

У другій зоні значення U близькі до значень енергії активації поверхневої самодифузії, що включає два послідовних елементарних акта: утворення адсорбованого атома шляхом виходу з укомплектованої поверхні і подальше переміщення, аналогічне такому для першої зони.

Енергія активації цього складного переходу:

$$U = (0,3 \dots 0,25) U_{об},$$

де $U_{об}$ – енергія активації об'ємної самодифузії.

У цих умовах критичні зародки захоплюють дифундуючі атоми і перетворюються в плоскі острівці, які, зростаючись, утворюють досить досконалу плівку з упорядкованим розподілом лінійних недосконалостей у вигляді кордонів і субграниць стовпчастих кристалітів.

Тобто, у другій структурній зоні отримують розвиток процеси "поверхневої рекристалізації".

У третій зоні значення енергія активації U , приблизно, дорівнює енергії активації об'ємної самодифузії. У ній протікають процеси об'ємної рекристалізації – збиральної рекристалізації і зростання зерен.

Ступінь їх розвитку при даній температурі залежить від кількості домішок або легуючих елементів в металах і тугоплавких сполуках і від часу витримки. Тобто в товстих покриттях шари, що розташовані ближче до основи, більш тривалий час перебувають при високих температурах і мають більш рівноважну структуру.

Фактори, що впливають на структуроутворення і властивості покриттів. На структуроутворення і властивості покриттів впливає значна кількість факторів, серед яких слід виділити первинні (технологічні чинники), що стосуються технології та умов напилення і вторинні, які є похідними від технологічних факторів.

До первинних факторів доцільно віднести: чинники, що стосуються режимів напилення: величина струму, вид, тиск і витрата розпилювального газу, діаметр і форма сопла; фактори, що стосуються умов напилення: схема системи напилювання; швидкість переміщення металізатора; дистанція напилювання; фактори, які стосуються матеріалу напилювання: розміри частинок матеріалу, хімічний склад і будова матеріалу, швидкість подачі матеріалу в зону розпилювання; фактори, що стосуються умов підготовки

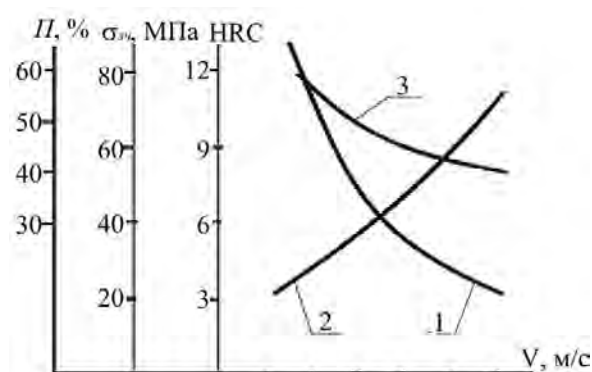
поверхні: матеріал основи, спосіб її підготовки, температура підігріву; шорсткість поверхні, фактори, що стосуються обробки напилених покриттів.

Вищевказані первинні фактори визначають вторинні фактори, які впливають на кінетику і структуроутворення покриттів.

До них можна віднести: діаметр часток, швидкість і температура часток, ступінь їх окислення; ступінь активації, шорсткість і температуру підкладки.

Вплив режимів електродугового напилення на якість і властивості покриттів. Якість покриттів і властивості в значній мірі залежать від тиску розпилювального газу і дистанції напилювання.

Так, дослідження впливу режимів електродугового напилення на властивості покриттів показують (рис.1.1), що адгезія покриття зі збільшенням швидкості витікання повітря, і, отже, швидкості витікання струменя, підвищується, при цьому пористість зменшується [4].



При русі повітря з дозвуковою швидкістю, розмір розплавлених частинок в середньому становить біля 200 мкм. Зі збільшенням швидкості витікання повітря розмір розплавлених частинок на 90% знаходиться в діапазоні 30...80 мкм.

Однак таке зменшення розміру розплавлених частинок напиляного матеріалу веде до більш інтенсивного вигорання з них легуючих елементів, в першу чергу вуглецю, що обумовлює підвищену твердість покриттів при дозвукових швидкостях закінчення повітря.

Зміст інших легуючих елементів напиляного матеріалу при збільшенні швидкості витікання повітря з металізатора і струму дугового розряду змінюється в меншому ступені [5].

Одним з важливих технологічних факторів при напилюванні є дистанція напилювання. З одного боку підвищення дистанції сприяє збільшенню швидкості частинок, з іншого призводить до підвищеного окисленню частки і

зниження її температури. Оптимальний діапазон дистанції напилювання, згідно з дослідженнями [6], знаходиться в діапазоні 80...150 мм (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 – Властивості покриттів в залежності від дистанції напилення [6]

Властивості покриття	Відстань від сопла до деталі, мм						
	30	50	75	100	120	200	300
Міцність зчеплення, МПа	15	18	19	21	22	22	19
Вміст оксидів в покритті, %	10	12	13	15	16	25	30

Шляхом вдосконалення конструкції обладнання для електродугового напилення і підвищення захисно-енергетичного рівня факелу розпилу вирішена задача підвищення фізико-механічних властивостей покриттів за рахунок зниження окислення диспергованого металу в факелі розпилу і підвищення швидкості вильоту частинок.

Для нанесення покриттів використовуються апарати з різною системою і геометрією сопла. Так, в роботі [7] зазначається перевага апаратів з закритою схемою і диференціальним соплом в порівнянні з відкритою схемою центрального сопла.

Матеріали, що напилюються та їх зв'язок з властивостями покриттів.

При напилюванні, технологічно можливим є використання будь-якої марки матеріалу, що випускаються промисловістю.

При напиленні маловуглецевих нелегованих матеріалів покриття має низький рівень механічних властивостей.

Твердість металу і оксидів різна і становить – 210...280 HV і 400...560 HV, відповідно.

Покриття характеризується високою внутрішньою крихкістю через наявність великої кількості оксидів (до 20%), високим коефіцієнтом тертя $f = 0,4...0,6$ і невисокою зносостійкістю [8].

Міцність зчеплення з підкладкою не перевищує 22...24 МПа. Пористість покриття знаходиться в діапазоні 13...18%. Структура покриттів має шарувату структуру, що складається з витягнутих зерен (ламелей), фазовий склад яких відповідає твердому розчину хрому в α – залізі, з дрібнодисперсними включеннями боридних сполук хрому і заліза.

Як зазначено автором [9], відносно високі властивості покриттів при електродуговому напиленні досягаються застосуванням композиційних порошкових матеріалів.

Аналіз проблем міцності і зносостійких властивостей покриттів дозволив зробити висновок, що для напилення необхідно використовувати порошкові матеріали. Найбільшого поширення у нанесенні покриттів шляхом їх напилення знаходять композиційні порошкові матеріали. До їх числа можна віднести порошковий матеріал ПП-ТП-1, або ФМІ-2 [9, 10].

Захист від окислення і високі властивості покриттів досягаються за рахунок взаємодії компонентів порошкової шихти між собою, при цьому відбуваються процеси відновлення оксидів і легування основи. Так, вміст ферохрому 16...19% і алюмінію 14...17% в порошковому матеріалі забезпечує істотне підвищення адгезійно-когезійної міцності, твердість 50...58 HRC.

Покриття, отримані напиленням порошкових матеріалів мають велику твердість і зносостійкість. Практика застосування порошкових композиційних матеріалів при газотермічному напиленні показує, що експлуатаційні властивості покриттів з порошкових матеріалів кращі, ніж з гомогенних. Переваги порошкових матеріалів обумовлюються не тільки гетерогенною структурою покриття після напилення, а й активною взаємодією компонентів порошкової шихти один з одним при напиленні і з підкладкою, що сприяє підвищенню температури частинок, розкисленню оксидів на поверхні підкладки, і як наслідок підвищення адгезії покриття до підкладки.

При напиленні сталі У8, твердість покриття становить 360...380 HV, міцність зчеплення – 18...20 МПа.

Значне поліпшення фізико-механічних властивостей покриття обумовлено зміцнюючою дією легуючих елементів в сталі. Леговані та високолеговані дотові матеріали дозволяють отримувати найкращі властивості покриттів з усіх гомогенних дротяних матеріалів.

Хром сприяє, при швидкому охолодженні, підвищенню прожарюваності сталі, тому структура покриттів з хромистих сталей складається в основному з мартенситу і продуктів його відпустки. При значному вмісті хрому у вихідному матеріалі в покритті утворюються карбіди $Cr_{23}C_6$, а також невелика кількість аустеніту. Хром в значній мірі підвищує корозійну стійкість покриття, а також, адгезію покриття до мастила. На міцність зчеплення покриття, хром у чистому вигляді не впливає. При напиленні хром практично не вигорає [11].

Для захисних покриттів сталей і сплавів широко використовують нікель, який необмежено розчинний у залізі, і є сильним аустенізуючим елементом [12].

Власних високотвердих фаз у сплавах заліза нікель не утворює. Його вплив полягає в істотному підвищенні стійкості покриттів до ударних навантажень. Зі збільшенням вмісту нікелю підвищується в'язкість сплаву практично без впливу на зносостійкість.

Нікель – дорогий легуючий елемент, тому його кількість в зносостійких сплавах на основі заліза обмежують. Виняток становлять сплави для корозійностійких покриттів. У самофлюсуючих порошках нікель застосовують як основу сплаву.

В цьому випадку досягають високу корозійну зносостійкість, а також технологічність нанесення покриття завдяки утворенню в системі M-Cr-V гетерогенної структури евтектичного типу з низькою температурою плавлення (менше 1000 °C).

Проте, високолеговані матеріали за вартістю наближаються до порошкових матеріалів, тим не менш, поступаючись їм по ефективності.

В роботах [13-15] відзначається підвищення турбулентності струменя при підвищенні діаметру частинок напиляного матеріалу понад 180 мкм, а також підвищенні перепаду тиску в районі напилювання.

При зниженні діаметра менше 120 мкм спостерігається погіршення стабільності процесу через мінливість положення зони напилення. Оптимальним вважається діапазон розмірів частинок 120...180 мкм.

Вплив способу підготовки поверхні при напилюванні на міцність зчеплення і ефективний коефіцієнт концентрації напружень. Попередня обробка напиляної поверхні необхідна для забезпечення надійного контакту розпорошеного матеріалу і основного металу шляхом активації поверхневого шару основи і видалення забруднень.

Попередня обробка поверхні основного металу виконується різноманітними технологічними методами.

На першій стадії підготовки поверхні проводиться знежирення для видалення різних забруднень. Далі виконується механічна обробка поверхні.

Серед усіх методів найбільш продуктивними є обробка дробом, обдування піском, нарізування рваного різьблення, нанесення різної форми насічок. Обробка дробом перед напиленням забезпечує високу адгезію, підвищуючи границю витривалості основного матеріалу.

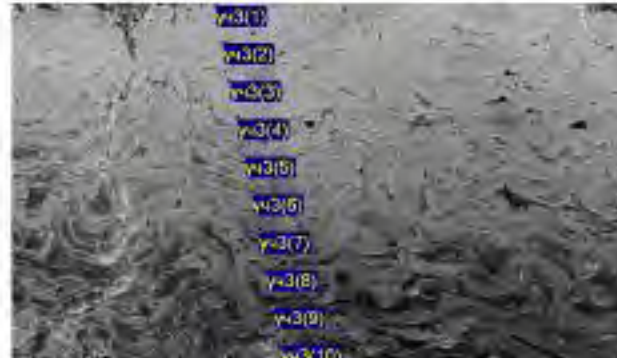
Структура напиленого покриття представляє гетерофазну систему, що складається з двох і більше фаз, розділених між собою межею розділу і відрізняється за хімічним складом і властивостями.

Розплавлені частинки, які транспортуються високошвидкісним струменем продуктів горіння, в процесі зіткнення з поверхнею підкладки розплющуються і перемішуються.

В результаті формується специфічна, хвиляста мікроструктура із залишковою пористістю. Напилене покриття мало ламелярну структуру закристалізованих частинок металу, оксидів і порошкового наповнювача, причому оксиди розташовуються, як правило, по межах ламелей (рис.1.2).

Як видно з результатів дослідження фракційного складу частинок розпорошеного матеріалу, покриття мали досить високу щільність, (пористість не перевищує 12...14%) [14].

Дослідження, виконані на електронному мікроскопі JSM-840 і на світловому мікроскопі «MeF-3» фірми "Reichert" (Австрія) показали, що порошкові частки, що входять до розпиляного дроту у вигляді наповнювача, повністю або частково зберігаються.



На рис.1.3 показано фрагмент покриття, отриманого розпиленням порошкового матеріалу ФМІ-2.

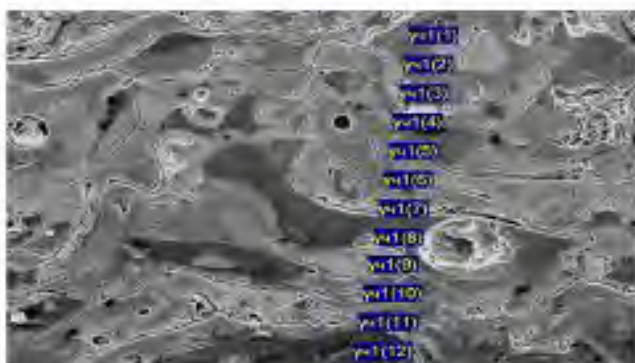
В процесі напилення покриття формується з окремих розплавлених або близьких до цього стану частинок.

Ці частинки, маючи високу швидкість, ударяють поверхню основи і нашаровуються на неї.

Тобто покриття є своєрідним матеріалом, отриманим в результаті удару, деформації та надзвичайно швидкої кристалізації невеликих (20...200 мкм) частинок напиляного матеріалу.

Послідовно накладаючись одна на одну, частинки утворюють лускати, шаруваті покриття, яким властива анізотропія фізичних і механічних властивостей, неоднорідність в структурному і хімічному відношенні.

Тому, для напилених газотермічними методами покриттів характерними ознаками є: розвинена поверхня стиків між частинками і підвищений вміст оксидних включень, особливо по межах частинок і окремих шарів.



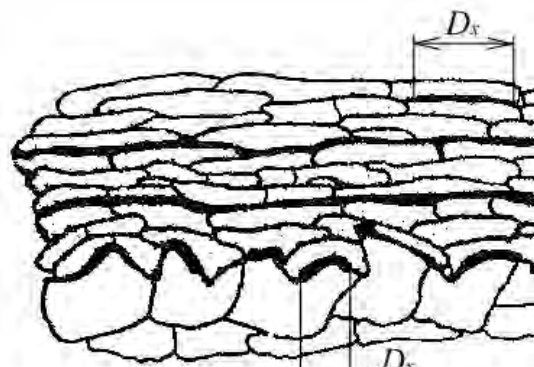
Контактні процеси при ударі, деформації, затвердінні і охолодженні частинок, а також процеси їх фізико-хімічної взаємодії з розпорошуваним газом і

навколишнім середовищем при русі від розпилювача до основи визначають структуру і властивості покриття.

У реальному покритті можна виділити ряд структурних елементів, які мають кордони розділу з певними властивостями (рис.1.4).

В частинках напиляного матеріалу через швидкоплинність процесу кристалізації можуть зберегтися високотемпературні фази і розчинені при високих температурах газу.

Незважаючи на невеликий час взаємодії напиляних частинок з газами (10^{-3} с) їх матеріал може поглинати газу в кількостях, що перевищують межі їх розчинності.



При затвердінні частинок ці газу частково виділяються з утворенням відкритих і закритих пор. Поверхня частинок, як правило, покривається плівкою оксидів, яка залишається на їхніх межах в покритті.

Тому в напиляному матеріалі з'єднання частинок, крім механічного зчеплення, відбувається і через оксиди.

У місцях руйнування оксидних плівок відбувається сплавом металевих частинок. При напиленні металів в контрольованій атмосфері, що включає їх окислення, в процесі формування покриттів відбувається оплавлення напиляних частинок.

Мала тривалість затвердіння (10^{-5} ... 10^{-7} с) призводить до фіксації метастабільних структур в покритті, в тому числі аморфних.

Значний вплив на будову покриття має метод напилення і параметри газотермічного напилення.

Таким чином, встановлено [15], що найбільший вплив на експлуатаційні характеристики тонких покриттів здійснюють: хімічний склад і будова матеріалу основи та покриття, ефективна енергія активації процесів, які контролюють формування кристалітів, час затвердіння покриття, а також

наступні технологічні параметри: температура нанесення покриття, величина струму, тиск і витрата розпилювального газу, діаметр і форма сопла (при нанесення покриттів розпилюванням), швидкість нанесення покриття тощо.

1.2 Методи вимірювання і контроль товщини покриттів

Точне вимірювання товщини покриття в процесі формування є важливим і принциповим для виробів точного приладобудування. Серед відомих методів вимірювання і контролю товщини покриттів в процесі їх отримання слід звернути увагу на методи, що базуються на явищі електромагнітної індукції, оптичні методи та резонансний метод тощо.

Контроль товщини покриттів в процесі їх формування Як приклад розглянемо вихрострумний спосіб вимірювання товщини покриття в процесі його нанесення на внутрішню поверхню циліндричних виробів на спеціалізованому комплексі, рис.1.5.

Виріб закріплюється в патроні спеціалізованого комплексу. Частота обертання виробу 3...7 об/хв. Подача напиляного матеріалу, регулювання величини струму і тиску повітря здійснюється на блоці управління.

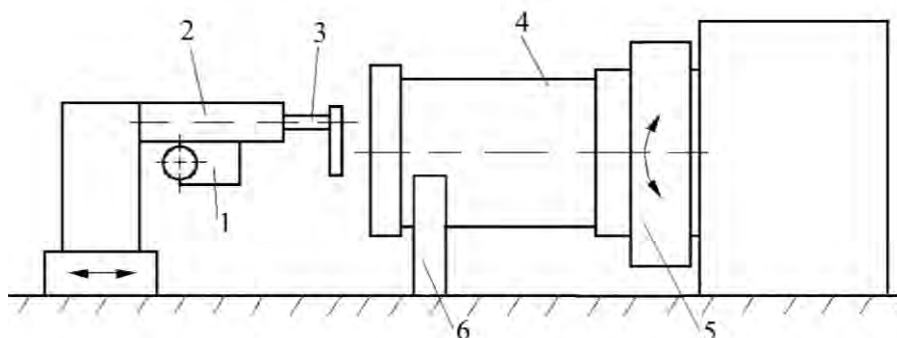


Рисунок 1.5 – Структура спеціалізованого комплексу для нанесення покриття на внутрішню поверхню циліндричних виробів: 1 – металізатор; 2 – штанга; 3 – маніпулятор; 4 – виріб; 5 – шпindel з патроном; 6 – люнет

Повний час нанесення покриття в залежності від значення технологічної температури T становить до 36 год.

Покриття наноситься ділянками (поясами) довжиною близько 1 мм по осі виробу при його обертанні і зворотно-поступальному переміщенні штанги з роботом. Процес нанесення покриття не повинен перериватися більш ніж на 10 хв для забезпечення адгезії шарів і виключення їх розтріскування.

Цей допустимий інтервал часу переривання процесу напилення металу може бути використаний для контролю технологічної температури T з можливістю подальшого нанесення додаткових шарів при необхідності без порушення властивостей покриття.

Крім того, необхідно проводити вихідний контроль товщини покриття на всій поверхні із заданою дискретністю. Для вимірювання технологічної температури T оптимальним є використання вихрострумowego фазового методу (ГОСТ 18353-79, ГОСТ 8.502-84).

За допомогою цього методу вимірювання проводять для покриттів товщиною 1...3 мкм за умови магнітної та електропровідності, як матеріалу покриття, так і матеріалу підкладки [16].

Структурна схема трансформаторного трьохобмоткового вихрострумowego фазового перетворювача, що використовується як опорний сигнал напруги на компенсаційній обмотці, зображена на рис.1.6.

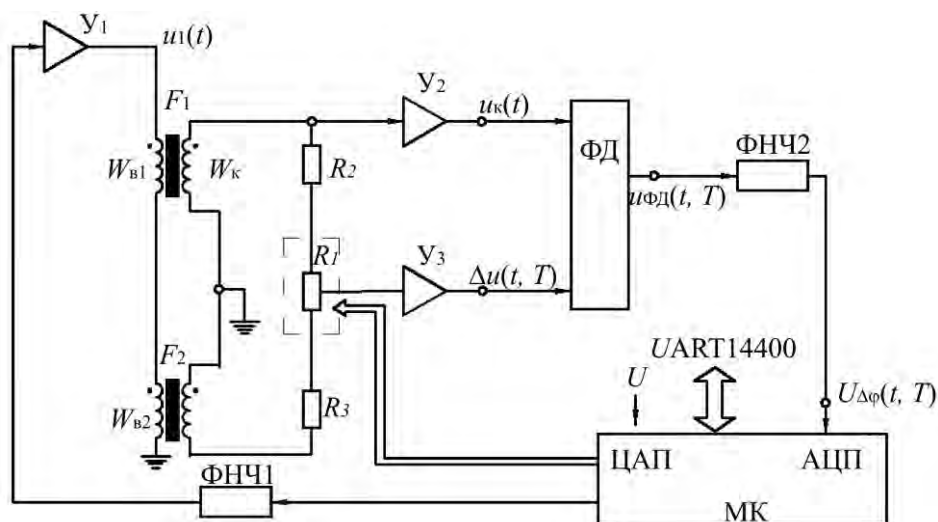


Рисунок 1.6 – Структурна схема вихрострумowego фазового перетворювача:

Y_1 - Y_3 – підсилювачі; ФД – фазовий детектор; ФНЧ1, ФНЧ2 – фільтри низької частоти;

W_{B1} , W_{B2} – обмотки збудження; W_K та W_e – диференційно включені компенсаційна і вимірювальна обмотки; МК – мікроконтролер; R_l – керований цифровий балансувальний

потенціометр; F_1, F_2 – феритові броньові сердечники

Обмотка W_e живиться синусоїдальною напругою $u_1(t)$ частотою f . Посилена різниця напруг $\Delta u(t, T)$ надходить на фазовий детектор ФД. Опорним сигналом для фазового детектора служить $u_K(t)$ з виходу компенсаційної обмотки W_K . Напруга $U_{\Delta\phi}(t, T)$ на виході фільтра низької частоти пропорційна різниці фаз $\Delta\phi$ між напругою $u_K(t)$ і різницею напруг $\Delta u(t, T)$.

Балансування обмоток перетворювача проводиться з використанням цифрового потенціометра, який керується мікроконтролером [17].

Для аналізу характеристик вимірювального перетворювача використовують узагальнений інформативний параметр [18]:

$$\beta = R\sqrt{2\pi f\sigma_c\mu_c\mu_0},$$

де R – еквівалентний радіус обмотки збудження; f – частота струму збудження; σ_c – інтегральна електропровідність покриття; μ_c – відносна магнітна проникність покриття; μ_0 – магнітна постійна.

Для забезпечення необхідної чутливості при вимірах необхідно мати наступний діапазон варіації узагальненого параметра $\beta = 2 \dots 10$ [19, 20].

При цьому глибина проникнення δ електромагнітного поля:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f\sigma_c\mu_c\mu_0}}.$$

де f – частота струму збудження; σ_c – інтегральна електропровідність покриття; μ_c – відносна магнітна проникність покриття; μ_0 – магнітна постійна.

Максимальна вимірювана товщина покриття [ISO 21968-2005]:

$$T_{max} = (0,6-0,8)\delta.$$

Розрахунки для нікелевого покриття показали, що виконання зазначених умов (інтегральна електропровідність покриття – $\sigma_c = 1,5$, відносна магнітна проникність покриття – $\mu_c = 20$, і максимальної вимірюваної товщина покриття $T_{max} = 3$) забезпечується при частоті струму збудження $f = 1$ кГц і еквівалентному радіусі обмотки збудження $R = 19$ мм.

Контроль технологічної температури T повинен проводитися після нанесення кожної чергової ділянки покриття і при вихідному контролі (після нанесення покриття на всю внутрішню поверхню виробу).

Час контролю наступної ділянки не повинен перевищувати 10 хв, оскільки тільки в цьому випадку при необхідності можна нанести додаткові шари покриття без його подальшого порушення цілісності (розшарування або розтріскування) [21].

При електродугових методах нанесення покриття швидкість розплавлення і подальшого охолодження металу покриття дуже висока, в результаті цього градієнт температури призводить до появи в покритті значних напружень.

Механічні напруження, в свою чергу, змінюють фізичні параметри покриття, в тому числі і магнітні властивості матеріалу покриття [22-24].

Дослідження підтвердили, що в процесі релаксації параметрів покриття в ньому виникають внутрішні напруження, що призводять до зміни μ_c – від $\mu_{c\min}$ (відповідної моменту відразу після нанесення покриття) до $\mu_{c\max}$ (приблизно (приблизно через 24 години після нанесення покриття) [25].

У загальному випадку максимальне значення відносної магнітної проникності покриття:

$$\mu_{c\max} = \frac{\mu_{c\min}}{1 - \alpha\lambda_0 P},$$

де α – постійний коефіцієнт; λ_0 – початкова магнітострикція феромагнітного матеріалу покриття; P – механічне навантаження в покритті, що виникає внаслідок механічного напруження.

Таким чином, умови проведення вимірювань при технологічному контролі в межах ділянки при нанесенні покриття і при вихідному контролі по ділянках після нанесення всього покриття будуть істотно відрізнятися через різні значення μ_c , що може викликати неприпустиму похибку вимірювання [26].

Залежність відносної напруги $U_i^* = \frac{U_i}{|U_0|}$ від інформативного параметру та

параметру перешкод представлена на рис.1.7.

На рис.1.7 лінія 1 (годограф $U_i^*(T)$) показує вплив T (точка A відповідає $T = 0$, точка $C - T = T_{max}$, а точка $D - T = \infty$).

Лінії 2 і 3 (годограф $U_i^*(h)$) демонструють відокремлення від впливу зазору h між перетворювачем і поверхнею виробу на результат вимірювання (при зміні h інформативний параметр $\Delta\phi$ не змінюється).

Лінії $B'BB''$ і $C'CC''$ ілюструють вплив варіації μ_c в діапазоні від значення (відповідного точкам B'' і C'') до μ_{cmax} (відповідного точкам B' і C') [27].

На рис.1.8 представлені залежності $\Delta\phi(T)$ при вимірах відразу після нанесення покриття та через 12 год (практично після закінчення часу релаксації).

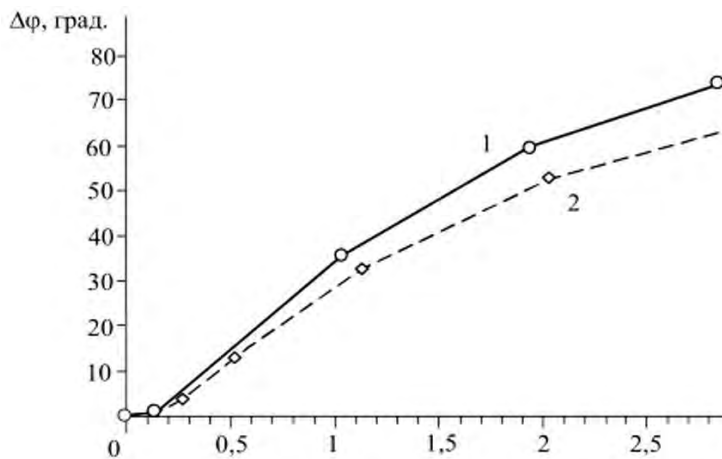
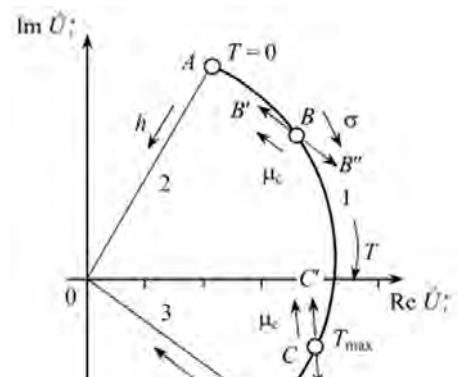


Рисунок 1.8 – Залежність фазового зсуву від товщини покриття: при вимірах відразу після нанесення покриття (1) та через 12 год (2)



Якщо не враховувати цю зміну в процесі релаксації, то похибка вимірювань може доходити до ± 1 мкм, в залежності від того, як виконувалася градування перетворювача при його виготовленні.

Для оцінки зміни магнітних характеристик покриття до складу приладу повинен бути введений другий вихрострумовий вимірювальний перетворювач, у якого $\delta < T_{min} = 1$ мм при значеннях магнітної індукції $B = 2 \dots 4$ Тл. При цьому можна стверджувати, що у цього перетворювача параметр $\Delta\phi_2$ буде залежати

тільки від μ_c при сталості σ_c [28].

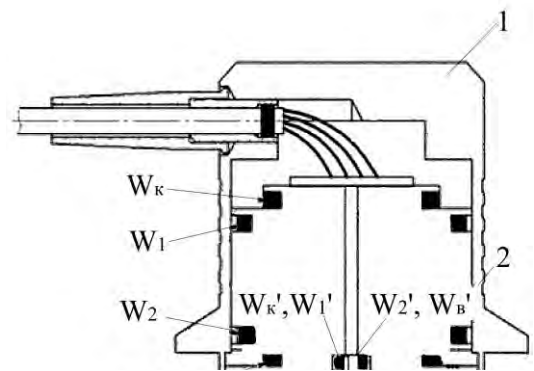
Виконані розрахунки і експерименти показали, що оптимальними для цього перетворювача будуть наступні параметри: частота струму збудження $f = 16$ кГц, еквівалентний радіус обмотки збудження $R_1 = 3$ мм.

Конструкція обмоток суміщеного двоканального вимірювального перетворювача представлена на рис.1.9.

Компенсаційні та вимірювальні обмотки вихрострумове перетворювача мають феритові напівброневі осереддя, що підвищує чутливість [29].

Для градуювання і перевірки працездатності перетворювача використовували натурну міру товщини, що представляє собою плоскопаралельну прямокутну основу з високоміцного чавуну розмірами 150×150 мм і товщиною 70 мм, на одну з поверхонь якої нанесено чотири сектори покриття різної товщини.

Режими і траєкторії руху металізатора при нанесенні цих покриттів максимально наближені до технологічних при нанесенні покриття на корпус контейнера. Товщина покриття на секторах вимірювалася методом прямих вимірювань.



Залежність $\Delta\varphi(T, t)$ для першого і другого $\Delta\varphi_2(\mu_c, t)$ перетворювача знімали на тимчасовому інтервалі 24 год (від моменту закінчення нанесення до повної релаксації параметрів покриття).

При цьому в кожній точці контролю спочатку вимірюються $\Delta\varphi_2$ та $\Delta\varphi$, після чого з використанням $\Delta\varphi(T, t)$, що відповідає вимірним значенням $\Delta\varphi_2$, обчислювали T .

Випробування, що проводилися на суміщеному перетворювачі – товщиномірі покриттів «Константа К6С» показали, що прилад забезпечує похибку вимірювання $\Delta T \geq \pm 0,03 T$ в діапазоні товщини покриття від 1 до 3 мкм в процесі його нанесення і при вихідному контролі (відразу після закінчення

нанесення покриття на всю поверхню виробу), пригнічуючи вплив варіації його магнітних властивостей.

За іншим способом, товщина плівок в процесі осадження може бути виміряна також методом кварцового резонатора, що дозволяє підібрати потрібну швидкість конденсації ($\sim 0,1 \dots 1$ нм/с) [27].

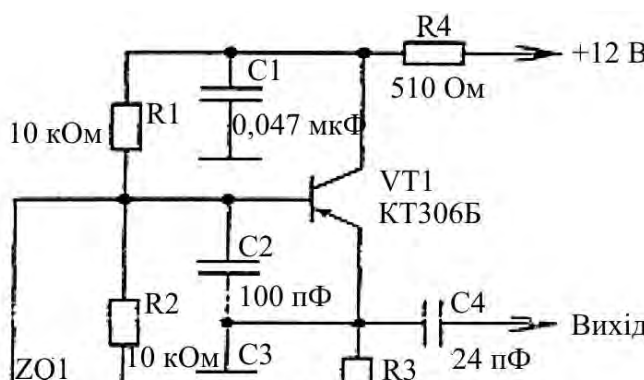
В кварцовому резонаторі в якості датчика товщини використовують кварцову пластинку РГ-08 з резонансною частотою 10 МГц, що входить до схеми генератора, яка є досить простою і працює стабільно (рис. 1.10).

Для генератора використовують стабілізоване джерело живлення. Частоту вихідного сигналу вимірюють за допомогою частотоміру ЧЗ-34А.

Товщина сформованого покриття визначається за формулою:

$$d = \frac{N_g \rho_g}{\rho_f f_g^2} (f_g - f),$$

де $N_g = \text{const}$ ($1,668 \cdot 10^5$ Гц·см) – частотна константа, яка залежить від



кристалографічної орієнтації кварцової пластинки, фізичний зміст якої – половина швидкості хвиль, які розповсюджуються в напрямку коливань резонатора, тобто паралельно напруженості змінного електричного поля; ρ_g , ρ_f –

питома густина кварцу та плівки, що напильється, відповідно, г/см^3 ; f_g , f – резонансні частоти кварцової пластини (Гц) перед та після напильовання, відповідно.

Методи вимірювання «істинної» товщини покриттів.

Під "істинною" товщиною плівки слід розуміти величину:

$$\bar{d} = \frac{1}{S} \iint d_{y,z} dy dz,$$

де $d(y, z)$ – висота зовнішньої межі металевих меж, S – площа поверхні шару.

Існує ряд методів для вимірювання товщини тонких плівок:

- метод оптичної інтерферометрії;
- електричні;
- гравіметричні методи;
- методи з індикаторною голкою тощо.

Електричні методи включають вимірювання електроопору плівки R двох- або чотирьохзондовим методом і обчислення товщини d за відповідними формулами з урахуванням питомого опору r .

Для двохзондового методу:

$$d = \frac{R \cdot l}{\rho \cdot a},$$

де R – електричний опір плівки, Ом; l , a – відповідно, довжина та ширина зовнішньої межі металевої плівки, м, ρ – питомий опір матеріалу плівки, Ом·м.

Електричні і гравіметричні методи прості, проте, вимагають знання в першому випадку питомого опору, в другому – щільності плівки.

Методи оптичної інтерферометрії використовують явище інтерференції світла. Як приклад наведемо принцип утворення інтерференційних смуг в інтерферометрі Майкельсона застосованому в промисловому інтерферометрі МІІІ-4.

Прилад МІІІ-4 дозволяє вимірювати рельєф поверхні в межах від 1 до 0,03 мкм. При установці на прилад плоского відбиваючого зразка на його зображенні утворюються інтерференційні смуги (рис. 1.11)

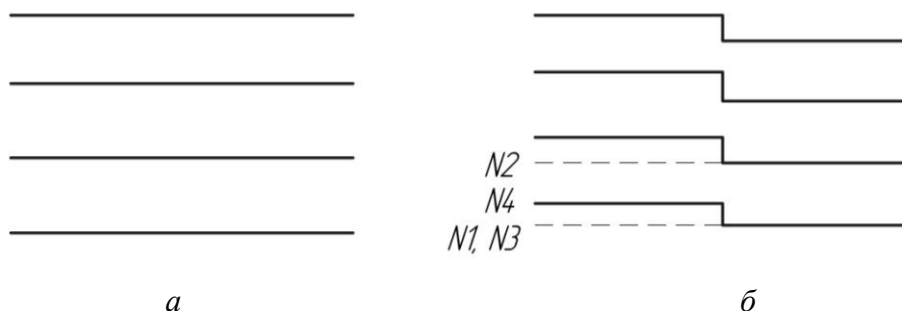


Рисунок 1.11 – Схематичне зображення інтерференційної картини плоскої поверхні плівки (а) та межі плівки на підкладинці (б)

Якщо на підкладинці сформувати сходинку плівка-підкладинка, то інтерференційна картина зміниться (рис.1.11.б).

По цій картинці користуючись окуляром-мікрометром можна визначити товщину плівки:

$$d = \frac{0,27 N_3 - N_4}{N_1 - N_2},$$

де N_1, N_2, N_3, N_4 – відліки окуляра-мікрометра.

Таким чином, визначення «істинної» товщини тонкого покриття представляє серйозні методичні труднощі, в першу чергу через те, що поняття "товщина" стосовно тонких шарів втрачає свою визначеність в силу розвиненого рельєфу поверхонь.

Неруйнівні методи контролю товщини покриттів. Основні методи неруйнівного контролю товщини покриття визначаються стандартом [30].

Найчастіше використовують: магнітний, акустичний, вихрострумний, радіаційний, термоелектричний, оптичний, електричний, тепловий, радіохвильовий та інші.

Магнітний метод контролю оснований на оцінці характеристик взаємодії магнітної системи з контрольованим виробом. З використанням магнітних методів здійснюють контроль діелектричних і електропровідних покриттів на феромагнітних виробках.

Серед магнітних методів найчастіше використовують: магнітоіндукційний, магнітоіндуктивний, магнітостатичний, магнітний пондеромоторний.

Магнітоіндукційний метод оснований на визначенні зміни магнітної ділянки ланцюга (первинний перетворювач – феромагнітна контрольована деталь), залежного від товщини покриття, як правило за величиною амплітуди,

що наводиться у вимірювальній котушці первинного перетворювача, збудлива котушка якого живиться струмом низької частоти.

Магнітоіндуктивний метод оснований на зміні індуктивного опору обмотки первинного перетворювача, що збуджується за допомогою змінної напруги, залежно від товщини феромагнітного покриття на феромагнітній основі. Як правило, застосовують низькі частоти 50...1000 Гц.

Зміна товщини покриття викликає зміну індуктивності і активного опору котушки перетворювача.

До недоліків цього методу слід віднести залежність результатів контролю від електромагнітних і феромагнітних характеристик матеріалу основи, а також низьку чутливість при контролі покриттів великої товщини.

Магнітостатичний метод оснований на вимірі товщини покриттів за допомогою магніточутливих елементів: датчики Хола, магніторезисторів.

Магнітне поле створюється за допомогою постійних магнітів або електромагнітів, що живляться постійним струмом.

Датчики поміщаються в розрив магнітного ланцюга і вимірюють зміну індукції магнітного поля, обумовлену зміною товщини покриття.

Недоліками такого методу – є залежність показників від температури і феромагнітних характеристик матеріалу основи.

Магнітний пондеромоторний метод оснований на вимірі сили відриву, пружини, що виникає при розтягуванні, прикріпленої до постійного магніту, який розташовується на поверхні діелектричного покриття.

У момент рівності сили тяжіння магніту до виробу і сили розтягування пружини. Довжина розтягування пружини у цей момент обернено пропорційна до товщини покриття.

Недоліком цього методу є низька чутливість і залежність показань від форми магніту і поверхні виробу.

Ультразвуковий метод контролю товщини покриттів оснований на взаємодії ультразвукових коливань з межами розділу матеріалів з різними акустичними властивостями.

Можуть застосовуватися як імпульсні, так і безперервні ультразвукові коливання. Використовуються подовжні, зсувні і поверхневі хвилі. Метод має широкий діапазон вимірів товщини покриттів.

Проте застосовують цей метод рідко з причини досить складної інтерпретації результатів контролю, що обумовлено складною картиною результуючого акустичного поля.

Істотно ускладнює контроль створення акустичного контакту через шар спеціальної рідини.

Радіаційний метод контролю товщини покриттів оснований на реєстрації і аналізі іонізуючого випромінювання після його взаємодії з покриттям і основою виробу.

Як правило, реєструють зміну інтенсивності потоку зворотного розсіяння бета-випромінювання залежно від товщини контрольованого покриття.

При бета-розпаді частина випромінювання, потрапляючи на речовину, поглинається ним, а інша частина, відбиваючись, розсіюється.

Перевагами цього методу є: дистанційність, зручність застосування в автоматизованих системах контролю, довговічність джерела випромінювання.

Істотними недоліками є: малий діапазон вимірюваної товщини, небезпека для персоналу, необхідність складного тарування тощо.

Оптичний метод контролю товщини покриттів оснований на реєстрації параметрів оптичного випромінювання, що взаємодіє з покриттям і матеріалом виробу.

Оптичний метод має високу роздільну здатність і чутливість. Він дозволяє автоматизувати обробку отримуваних зображень. Найчастіше використовують поляризаційний, інтерферометричний, фазовий та інші методи.

Оптичні методи застосовують для вимірювання товщини покриттів, що мають хороші оптичні властивості, нанесені на добре підготовлену поверхню.

Покриття можуть бути прозорими (лакові, скляні, пластикові), напівпрозорими (епоксидні і слюдяні) і непрозорими.

Більшість оптичних методів через складність розрахунків і вживаної дорогої апаратури використовують тільки в лабораторних умовах для вибіркового контролю або для проведення дослідницьких робіт.

Недоліками оптичних методів є залежність результатів контролю від правильного вибору геометричних, спектральних, світлотехнічних і тимчасових характеристик умов освітлення і спостереження об'єкту контролю.

Ємнісний метод оснований на взаємодії електричного поля між електродом і електропровідним виробом за наявності неелектропровідного покриття між ними.

Фізичною інформативною величиною є ємність отриманого конденсатора.

У разі контролю плоскої деталі ємність C такого конденсатора визначається з виразу:

$$C = \frac{\varepsilon S}{4\pi h},$$

де ε – діелектрична проникність матеріалу підкладки; S – площа електроду ємнісного перетворювача; h – товщина покриття на поверхні виробу.

Для конкретної конструкції ємнісного перетворювача товщину покриття можна визначати з виразу:

$$h = k \frac{\varepsilon}{C},$$

де $k = \frac{S}{4\pi}$ – коефіцієнт, постійний для цього перетворювача.

Якщо діелектрична постійна матеріалу покриття відома, то товщину покриття можна визначити з виразу:

$$h = \frac{k_1}{C},$$

де $k_1 = \frac{S}{4\pi}$ – постійний коефіцієнт.

До переваг ємнісного методу слід віднести відносну простоту реалізації при контролі плоских виробів.

До недоліків ємнісного методу слід віднести залежність результатів контролю від шорсткості поверхні виробу, малий діапазон контрольованої товщини.

Істотні складнощі при контролі виникають у разі наявності кривизни контрольованої поверхні.

Тепловий метод оснований на реєстрації поширення теплових полів в покритті. При однакових властивостях матеріалу покриття і умовах контролю, чим більше товщина покриття, тим більше час падіння температури на контрольованій ділянці, спеціальним пристроєм, що нагрівається.

Недоліками цього методу є тривалість кожного циклу контролю і застосовність тільки до матеріалів покриття, що витримують нагрів.

Вихрострумові методи неруйнівного контролю товщини покриттів оснований на аналізі взаємодії власного електромагнітного поля вихрострумового перетворювача з електромагнітним полем вихрових струмів, що наводяться в контрольованому об'єкті, яке залежить від електрофізичних і геометричних параметрів основного металу, а також характеристик покриття.

Перевагами вихрострумового методу контролю, в порівнянні з іншими, є висока продуктивність, відсутність впливу на результати контролю вологості, тиску, забрудненість поверхні, простота конструкцій вихрострумових перетворювачів, відсутність впливу на екологію довкілля і на оператора.

Його можна використати для контролю практично будь-яких електропровідних або електропровідних і феромагнітних виробів: листів, труб, посудин, металоконструкцій, устаткування та інших, у тому числі з покриттями, що захищають їх від дії зовнішніх чинників, без їх видалення.

Принцип роботи вихрострумового методу контролю товщини покриття можна пояснити за допомогою рисунка 1.12.

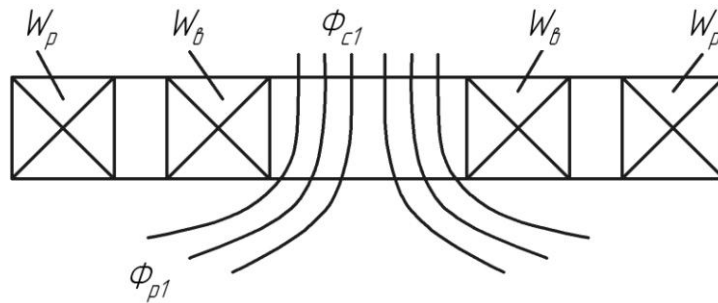


Рисунок 1.12 – Спрощена модель трансформаторного вихрострумowego перетворювача з двома співісними котушками (без виробу в зоні контролю): W_b , W_p – котушки, що збуджує та реєструє; Φ_{c1} , Φ_{p1} – магнітний потік самоіндукції та взаємоіндукції.

Одна з котушок W_b буде такою, що збуджує, а W_p – такою, що реєструє. Котушка збудження живиться змінним струмом.

Тоді витки котушки збудження W_b зчеплені з магнітним потоком самоіндукції Φ_{c1} , а витки реєструвальної котушки W_p , з магнітним потоком взаємної індукції Φ_{p1} , яку можна визначити з виразу:

$$\Phi_{p1} = \Phi_{c1} - \Phi_n,$$

де Φ_n – потік розсіяння.

Амплітуда магнітного потоку самоіндукції Φ_{c1} у разі круглої котушки збудження можна виразити як

$$\Phi_{c1} = L_b I_b,$$

де L_b – індуктивність котушки збудження; I_b – амплітуда струму в котушці.

Відповідно:

$$L_b = \frac{\mu_0 W_b^2 S_b}{l},$$

де μ_0 – абсолютна магнітна постійна; W_b – число витків в котушці збудження перетворювача; S_b – площа еквівалентного витка котушки збудження; l – середня довжина магнітних ліній контуру.

Тоді амплітуда магнітного потоку самоіндукції:

$$\Phi_{c1} = \frac{M \cdot I_b}{W_p},$$

де M – коефіцієнт взаємної індукції між котушкою, що збуджує, та реєструвальною котушкою; I_e – струм збудження, А; W_p – число витків в обмотці.

Коефіцієнт взаємної індукції між котушкою, що збуджує та реєструвальною котушкою визначається таким чином:

$$M = K \cdot L_p \cdot \sqrt{L_e}$$

де L_p – індуктивність реєструвальної обмотки; K – коефіцієнт зв'язку, залежний від геометрії і взаємного розташування котушок вихрострумowego перетворювача.

Отже, можна стверджувати, що коефіцієнт зв'язку обернено пропорційний до потоку розсіяння.

Істотним недоліком описаного варіанту перетворювача є те, що при взаємодії з об'єктом контролю амплітуда і фаза реєстрованого сигналу відносно мала.

Так приріст амплітуди сигналу не перевищує 3...10%, а фази – 1...3 градуси.

При цьому чутливість до товщини покриття може бути сумарна з величиною електромагнітних завад, а виділення корисного приросту сигналу стає проблематичним.

Збільшити чутливість контролю товщини діелектричних покриттів можливо за рахунок застосування частотного методу вимірювання. Для його реалізації застосовується, як правило, одна котушка індуктивності, включена в резонансний контур генератора.

При зміні товщини покриття змінюється індуктивність котушки перетворювача і його активний опір. Відповідно змінюється і частота коливань, величину якої досить легко виміряти з високою точністю.

Оскільки резонансна частота залежатиме від електропровідності і магнітної проникності матеріалу виробу, то необхідно вибирати узагальнений параметр у діапазоні 60...200.

До переваг частотного методу слід віднести можливість виготовлення вихрострумового перетворювача з високою частотою генерації. І найголовніше – простота конструкції перетворювача і схем включення.

Головним недоліком є істотна залежність результатів контролю від локальних електрофізичних характеристик матеріалу виробу.

Одним з методів істотного збільшення чутливості до товщини покриття є використання способів компенсації збудливого напруження. Як правило, компенсацію проводять за умови відсутності виробу в зоні контролю, тобто при значеннях товщини виробу, що прагне до нескінченності.

Найбільш відомим вихрострумовим перетворювачем, що реалізовує диференціальний метод, є чотирьохобмотувальний трансформаторний датчик.

Його результуюче напруження нелінійно залежатиме від товщини покриття. Найбільшу чутливість такий метод має при малих величинах товщини покриттів.

До недоліків такого методу відноситься істотна залежність амплітуди інформаційного сигналу від електромагнітних властивостей матеріалу виробу.

Для часткової компенсації впливу електропровідності виробу параметри перетворювача і напруження збудження вибирають такими, щоб узагальнений параметр за величиною був значним, як правило, на рівні 60.

Для зменшення впливу чинників, що заважають застосовують фазовий метод вихрострумового контролю товщини неелектропровідних покриттів.

У такому варіанті вимірювання, що компенсується при калібруванні, є фаза інформаційного сигналу.

Цей метод дає можливість компенсувати частковий вплив зміни електропровідності ферромагнітних матеріалів виробу. При контролі електропровідних і ферромагнітних матеріалів, а таких матеріалів переважна більшість, точність контролю буде недостатньою.

Більш складним варіантом методу вихрострумового контролю товщини покриття є амплітудно-фазовий контроль.

В цьому випадку інформативними параметрами є амплітуда і фаза реєстрованого сигналу.

Його реалізація істотно складніша за раніше описані і, як правило, застосовується при контролі багат шарових покриттів виготовлених з електропровідних і (чи) феромагнітних матеріалів.

Таким чином, можна виділити три основні методи, які доцільно використати для контролю товщини покриттів:

1. Амплітудний метод, оснований на вимірі амплітуди напруження перетворювача (застосовується для вимірювання товщини неелектропровідних покриттів на електропровідній і (чи) неферомагнітній основі);
2. Фазовий метод, оснований на зміні фази сигналу перетворювача (універсальний метод);
3. Амплітудно-фазовий метод, оснований на реєстрації фази і амплітуди напруги перетворювача (дозволяє частково відокремитись від впливу чинників, що заважають).

Недоліками вихрострумів методів є необхідність виготовлення з високою точністю декількох котушок вихрострумів перетворювачів, а також складність функціональних перетворень для визначення первинних інформативних параметрів.

Відомим методом підвищення чутливості вихрострумів перетворювачів є використання феритових сердечників. Проте їх застосування дає істотний позитивний ефект тільки при стабільних температурах середовища, в яких використовується перетворювач.

Крім того, в перетворювачах з феритовими сердечниками створюване поле зосереджене в малому об'ємі і, отже, результати контролю залежатимуть від локальних неоднорідностей електрофізичних властивостей матеріалу об'єкту контролю.

Тому доцільно створювати датчики без феритових або аналогічних сердечників.

Ще одним перспективним методом підвищення чутливості перетворювачів для контролю – є використання просторового розташування електромагнітних полів збудження відносно реєструвальної котушки трансформаторного вихрострумowego перетворювача.

Таке технічне рішення дозволяє, в будь-якому разі, при дефектоскопії виробів, помітно ослабити вплив магнітної проникності і електропровідності матеріалу на результати контролю.

При цьому вихрострумний перетворювач не вимагає високоточного виготовлення, не має феромагнітних сердечників, охоплює при контролі досить велику площу поверхні, що виключає вагомий вплив локальних неоднорідностей властивостей поверхні виробу.

Вихрострумні перетворювачі для контролю товщини покриттів і методи їх підключення.

Різноманітність завдань контролю припускає декілька можливих виконань первинних перетворювачів, яких можна розділити за наступними основними ознаками:

- за взаємним розташуванням котушок і об'єкта контролю (накладні; прохідні; екранні; комбіновані);
- за кількістю і призначенням котушок (однокотушкові; трансформаторні; диференціальні; абсолютні);
- за наявності і типу сердечника (з неферомагнітним сердечником; з феритовим сердечником);
- за наявності та типу зовнішнього екрану (неекрановані; екрановані феритовим екраном; сталевим розрізним екраном; сталевим нерозрізним екраном; нерозрізним неферомагнітним екраном);
- за схемою підключення обмоток та їх балансуванням (небалансовані; балансовані витками; балансовані додатковими феритовими сердечниками; балансовані електричним способом).

Трансформаторні перетворювачі як правило включають за диференціальною схемою. При цьому можливі реалізації схем порівняння із стандартним зразком і схем "самопорівняння".

Проте у ряді випадків реєструвальну обмотку включають послідовно з регулятором амплітуди і фази напруги, необхідної для компенсації.

При цьому компенсатор виконує функцію зразкового датчика.

Коли робочим перетворювачем контролюють стандартний зразок, то компенсатором встановлюється необхідна напруга компенсації.

Така схема дозволяє усунути нестабільність, пов'язану з розігріванням стандартного зразка вихровими струмами.

За допомогою диференціальних вихрострумових перетворювачів можна різко підвищити відношення корисний сигнал-перешкоджаючий сигнал в дефектоскопії.

При цьому обмотки перетворювача розміщують так, щоб їх сигнали виходили від близько розміщених ділянок контролю одного об'єкту.

Такий підхід дозволяє зменшити вплив плавних змін електрофізичних і геометричних параметрів виробу.

Для вирішення широкого кола завдань дефектоскопії різних металевих об'єктів застосовують накладні вихрострумові перетворювачі.

Накладними вихрострумовими перетворювачами контролюють, в основному, об'єкти з плоскими поверхнями і об'єкти складної форми.

Вони застосовуються, коли необхідно забезпечити локальну і високу чутливість контролю.

Накладні вихрострумові перетворювачі розміщують поблизу поверхні об'єкту контролю.

Вони мають одну або декілька обмоток. Їх осі розташовують нормально до поверхні об'єкту контролю, тобто прикладають торцем до об'єкту контролю, де приведені основні конструкції накладних вихрострумових перетворювачів.

Найчастіше для контролю використовують накладні перетворювачі. Вони можуть мати декілька вимірювальних обмоток з різним розташуванням їх відносно осі збудливої обмотки, тобто комбіновані.

Вимірювальні обмотки такого трансформаторного перетворювача можуть відрізнятися радіусами, просторовим розташуванням, відстанню до збудливої обмотки, числом витків, формою витків (рис.1.13).

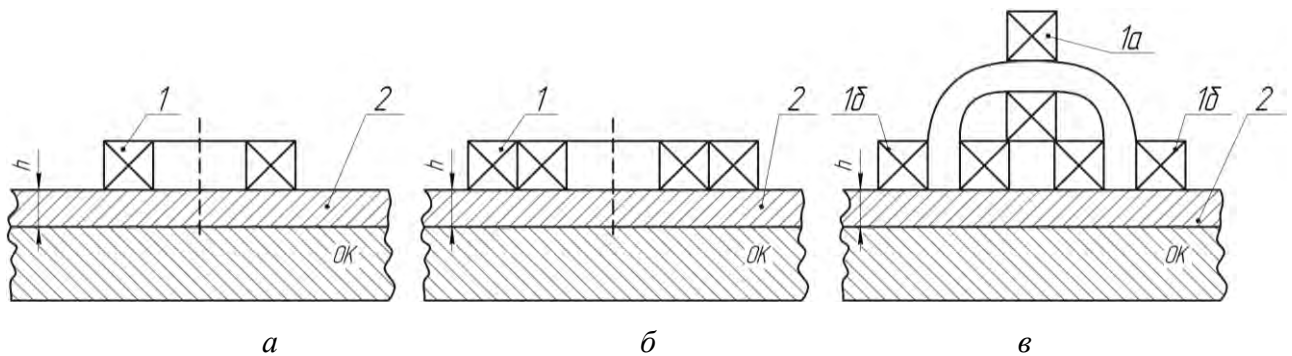


Рисунок 1.13 – Спрощені конструкції первинних вихрострумівих накладних перетворювачів для вимірювального контролю товщини покриттів: однообмотковий (а); вохобмотковий (б); багатообмотковий (в): 1 – вихрострумівий перетворювач; 2 – покриття; ОК – об'єкт контролю; 1а – обмотка реєстрації; 1б – збудлива обмотка

Схеми включення трансформаторних перетворювачів, також відомих як вихроструміві перетворювачі типу "передача-прийом", представлені на рисунках.1.14, 1.15.

Виводи приймальної котушки сполучені з схемою посилення і детектування. Вихідними параметрами є амплітуда і фаза. Така схема знайшла велике поширення, оскільки забезпечує дотримання амплітуди струму збудження у великому частотному діапазоні без перебудови елементів вихрострумівого перетворювача.

Схеми включення складніших трансформаторних вихрострумівих перетворювачів представлені на рис.1.15.

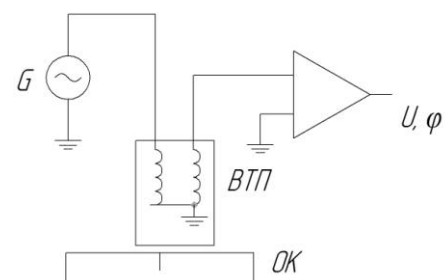


Рисунок 1.14 – Схема включення трансформаторного вихрострумівого перетворювача: G – генератор; ВТП – вихрострумівий пере-творювач; ОК – об_єкт контролю

Такі вихрострумові перетворювачі мають більше двох обмоток і дозволяють отримувати більше інформативних сигналів порівняно з розглянутими вище. Як впливає з розглянутих способів включення перетворювачів, найбільш поширеними являються мостова схема і схема з трансформаторним перетворювачем.

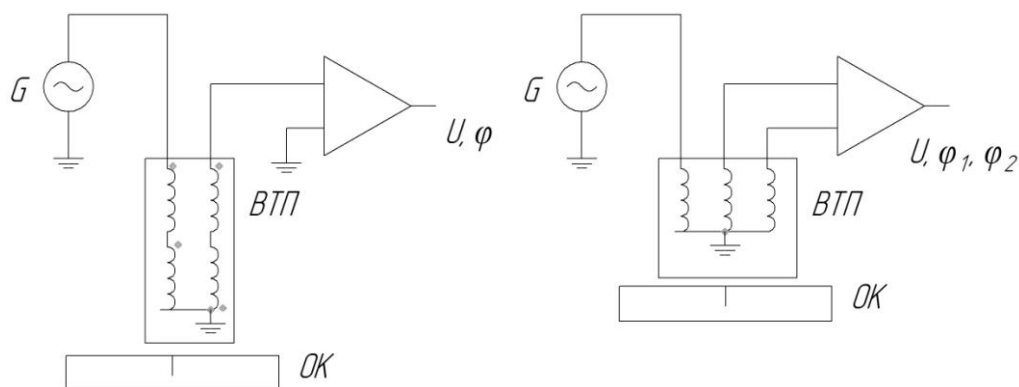


Рисунок 1.15 – Схеми включення диференціальних трансформаторних вихрострумових перетворювачів: G – генератор; ВТП – вихрострумовий перетворювач; ОК – об’єкт контролю

Посилення. Схеми з трансформаторними вихрострумовими перетворювачами більш чутливі, особливо якщо налаштовані на певну частоту.

Це пов'язано з коефіцієнтом трансформації, який задається співвідношенням кількості витків збуджуючої і вимірювальної обмоток.

Частотний діапазон. У мостовій схемі потрібне балансування, а це можливо лише у вузькому частотному діапазоні.

Трансформаторна схема може працювати у великому діапазоні частот, який обмежений лише можливістю створення струму збудження.

Дрейф. Дрейф вихрострумового перетворювача головним чином викликаний температурними змінами в котушках або сердечниках (при їх використанні).

Це може бути викликано навколишніми умовами або струмом генератора. Найменший дрейф має трансформаторний перетворювач.

З урахуванням вищевикладеного можна констатувати, що для забезпечення якісного контролю товщини діелектричних покриттів на

електропровідних виробках і об'єктах доцільно використати трансформаторні вихроструміві перетворювачі без сердечників.

Схеми включення таких перетворювачів повинні компенсувати вплив збудливого напруження на інформаційний сигнал. Діапазон вимірюваної товщини має бути значним.

Вплив локальних змін електрофізичних властивостей матеріалу виробу на інформаційні сигнали має бути мінімальним.

Природно, що застосування вихрострумівих приладів для контролю товщини покриттів повинне забезпечувати точність і достовірність вимірів.

Вони забезпечуються відповідним метрологічним забезпеченням, який являє собою встановлення і застосування наукових організаційних основ, технічних засобів, правил і норм, необхідних для досягнення єдності і точності контролю товщини покриттів.

Таким чином, вихрострумівий метод є одним з перспективних методів контролю товщини покриття, який дозволяє вирішувати широкий клас практичних завдань, у тому числі і таких, коли число параметрів досліджуваного об'єкту достатньо велике, що є важливим і принциповим для виробів приладобудування

1.3 Оптичні методи визначення параметрів покриттів в процесі отримання

Температура підкладинки, енергія розряду та іонізованих частинок, склад газової суміші, робочий тиск та інші параметри, значною мірою впливають на структурний склад та електронну конфігурацію атомів, що формують плівку.

У свою чергу, особливості структурної будови осаджуваних плівок визначають значення показника заломлення, коефіцієнта поглинання та оптичної ширини забороненої зони E_g .

Практичне застосування тонких плівок як багатофункціональних оптичних покриттів у точному приладобудуванні вимагає не тільки встановлення залежності між параметрами синтезу та структурою осаджуваних

плівок, а й дослідження впливу на структуру і, відповідно, оптичні властивості плівок зовнішніх деструктивних факторів.

Серед зовнішніх деструктивних факторів найбільшого впливу набули такі: шкідливі атмосферні домішки (SO_2 , CO , H_2S тощо), різкий перепад температур, сольовий туман та інші.

Наприклад, оптичні характеристики покриттів, що осаджувались із плазми ВЧ-розряду, визначались за допомогою кількох методів: на основі інтерференційних смуг в спектрах відбивання світла у видимому та ІЧ-діапазонах, методом оптичної еліпсометрії та з аналізу краю оптичного поглинання в ультрафіолетовому та видимому спектральному діапазоні.

Оптичний метод базується на реєструванні параметрів оптичного випромінювання, що взаємодіє з контролюючою деталлю, при цьому його використовують для контролю покриття з коефіцієнтом відбивання не менше 0.3.

З інтерференційної картини в спектрах відбивання чи пропускання як в видимому, так і в ІЧ-діапазоні досить чітко можна визначити значення добутку показника заломлення (n) на товщину (d), рис.1.16 [31-34].

При проходженні (або відбиванні) світла крізь плоскопаралельні шари товщиною близькою до довжини світла, виникають інтерференційні смуги.

Математично для нормального падіння світла залежність прозорості (T) від довжини хвилі, показника заломлення та товщини визначається за формулою:

$$T = \frac{1 - R_{12}^2}{1 + R_{12}^2 - 2R_{12} \cos \delta},$$

де $\delta = \frac{4\pi nd}{\lambda}$ та $R_{12} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, d – товщина, n – показник заломлення тонкоплівкового шару.

Відбивання (R) від поверхні покриття можна знайти за законом збереження енергії:

$$R = 1 - T.$$

З попередніх формул випливає, що в спектрах прозорості при довжинах хвилі:

$$\lambda_{\max} = \frac{4nd}{m},$$

при $m = 2, 4, 6 \dots$ спостерігаються максимуми, а при довжинах хвилі:

$$\lambda_{\min} = \frac{4nd}{m}, \text{ -- } m = 1, 3, 5 \dots \text{ спостерігаються мінімуми.}$$

В спектрах відбивання від тонких вільних плівок умови максимумів приймають вигляд:

$$2nd = \frac{m\lambda_{\max}}{2}, \text{ при } m = 2, 4, 6 \dots$$

а мінімумів:

$$2nd = \frac{m\lambda_{\min}}{2}, \text{ при } m = 1, 3, 5 \dots$$

Для системи «плівка – підкладинка» закономірності спектру прозорості залишаються тими ж, що і для вільної плівки, якщо $n_1 < n_2 > n_3$.

У випадку $n_1 < n_2 < n_3$, коли матеріал підкладинки має оптичну густину більшу за плівку, максимуми та мінімуми в спектрах прозорості мають зсув на $\lambda/2$ по відношенню до випадку вільної плівки, що зумовлено відмінністю фазових стрибків на межі середовищ.

Саме з умов інтерференційних максимумів та мінімумів визначали добуток nd по спектрах відбивання від плівки на підкладинці до видимої частини спектру, а також по спектрах прозорості та відбивання в ІЧ-діапазоні.

Слід відзначити, якщо показник заломлення n залежить від довжини хвилі, то з інтерференційних смуг неможливо визначити n для кожної довжини хвилі, проте частіше приймають $n = \text{const}$, тоді на підставі довжин хвиль, що відповідають сусіднім екстремумам в спектрах прозорості чи відбивання, легко вирахувати значення n при відомій товщині плівки, чи, навпаки, вирахувати товщину плівки при відомому значення n .

Метод інтерференційних смуг вимагає попереднього знання значення одного з параметрів в добутку nd .

Для незалежного отримання значень оптичних характеристик плівок використовується метод оптичної еліпсометрії.

Оптичною еліпсометрією прийнято називати оптичний метод, який дозволяє кількісно характеризувати різні процеси на межі розділу двох середовищ, включаючи перебудову атомної структури цієї границі, хімічні реакції на цій границі, явища адсорбції і десорбції різних атомів і молекул, епітаксіальний ріст, утворення перехідних шарів тощо.

Метод оптичної еліпсометрії має високу чутливість до досить слабких ефектів, що мають місце на границі розділу середовищ.

При правильному виборі інтенсивності й довжини хвилі світлового променя еліпсометричні методи не руйнують контрольовану систему.

Визначення ширини забороненої зони напівпровідникових плівок для фотометричних виробів можливе з аналізу спектрів прозорості в УФ- та видимому діапазонах. Область оптичного поглинання з короткохвильової сторони обмежена поглинанням при переході електронів із валентної зони в зону провідності. Ця короткохвильова границя пропускання називається краєм поглинання і відповідає оптичній ширині забороненої зони.

Уявлення про зону будову аморфного тіла, обґрунтовані на збереженні ближнього порядку, а не на періодичності кристалічної ґратки, викладені в роботах [35-37].

Аналіз досліджень [38] показав, що поглинання таких плівок апроксимується залежністю Тауца. Згідно теорії Тауца [39] в області $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ оптичне поглинання зумовлене переходами електронів із делокалізованих станів у валентній зоні в делокалізовані стани в зоні провідності.

Частотна залежність коефіцієнта поглинання при цьому має вигляд:

$$\alpha_{h\nu} = A \frac{h\nu - E_c - E_v}{h\nu}^2,$$

де A – константа, h – стала Планка; ν – частота випромінювання; E_c – край зони провідності, E_v – край валентної зони [40].

Підсумовуючи вищезазначене, проведено аналіз оптичних методів визначення параметрів покриттів в процесі їх отримання.

Серед таких методів найбільшого поширення набули методи інтерферометрії у відбитому світлі, оптичної еліпсометрії, спектрофотометрії при оптичному поглинанні в ультрафіолетовому та видимому діапазонах і які дозволяють визначати оптичні (коефіцієнти заломлення, віддзеркалення та поглинання, оптичну прозорість), механічні (товщину покриття, механічні напруження в покритті та на границі між покриттям та підкладкою) та електронні (оптичну ширину забороненої зони) характеристики покриттів.

Таким чином, у розділі присвяченому оцінці технологічних параметрів та експлуатаційних характеристик покриттів описуються загальні відомості про методи та засоби визначення параметрів функціональних покриттів в процесі їх формування.

Встановлено, що найбільший вплив на експлуатаційні характеристики тонких покриттів, що формуються на виробх точного приладобудування здійснюють такі фактори, як: хімічний склад і будова матеріалу основи та покриття, ефективна енергія активації процесів, які контролюють формування кристалітів, час формування покриття, а також технологічні параметри: температура нанесення покриття, величина струму, тиск, витрата розпилювального газу, діаметр і форма сопла (при методах нанесення покриттів розпилюванням), швидкість нанесення покриття тощо.

Показано, що серед відомих методів визначення параметрів покриттів в процесі їх формування, особлива увага приділяється методам в основі якого лежить використання електромагнітної індукції, оптичним – спектрофотометричним, еліпсометричним та іншим методам, а також методу вільних коливань із залученням кварцового резонатору, які є достатньо простими в своїй реалізації та мають широке поширення в сучасних методах отримання тонких функціональних покриттів, а саме: для визначення їх товщини та однорідності нанесення.

Проведено аналіз оптичних методів визначення параметрів покриттів та

показано, що методи інтерферометрії у відбитому світлі, оптичної еліпсометрії, спектрофотометрії тощо, набули найбільшого поширення, як такі, що дозволяють визначати оптичні (коефіцієнти заломлення, віддзеркалення та поглинання, оптичну прозорість), механічні (товщину покриття, механічні напруження в покритті та на границі між покриттям та підкладкою) та електронні (оптичну ширину забороненої зони) характеристики тонких покриттів в процесі їх отримання.

Особливу увагу приділено методу оптичної еліпсометрії – методу вимірювання, оснований на аналізі зміни стану поляризації монохроматичного поляризованого світла, відбитого від досліджуваного об'єкта при косому падінні світлового променя.

Еліпсометрія застосовується зазвичай для вимірювання товщини і показника заломлення тонких плівок, а також оптичних констант поверхні різних матеріалів і має високу чутливість до досить слабких ефектів, які спостерігаються на границі розділу середовищ.

Проте встановлено, що використання даного методу при вивченні кристалічних покриттів досить складне через залежність таких покриттів від орієнтації вектора щодо оптичних осей і поширення світла.

Список використаних джерел до розділу 1

1. Костюк Г. И. Физико-технические основы нанесения покрытий, ионной имплантации и ионного легирования, лазерной обработки и упрочнения, комбинированных технологий [Текст] / Г. И. Костюк // Харьков: изд -во АИНУ, 2002. – 1030 с.
2. Ляшенко Б.А. Дискретное модифицирование поверхностного слоя деталей машин и инструментов [Текст] / Б. А. Ляшенко, Н. В. Новиков, С. А. Клименко – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2017. – 264 с.
3. Бондаренко М.А. Изучение механизма образования переходной зоны в поверхностном слое пьезокерамических изделий нанотехники / М. А. Бондаренко, В. С. Антонюк, В. А. Ващенко, Ю. Ю. Бондаренко,

- П. В. Петлеваный // Наноинженерия. М. Машиностроение. 2011. - №6 – С. 25 – 29.
4. Сергеев, В. В. Восстановление коленчатых валов отечественных и зарубежных дизельных двигателей электродуговой металлизацией [Текст] / В. В. Сергеев, Ю. Л. Спиридонов, И. И. Фарахшин // Сварочное производство. – 2004. – № 2. – С. 44-26.
 5. Роянов, В. А. Плавление электродов при электродуговой металлизации [Текст] / В. А. Роянов // Сварочное производство. – 1990. – №2. – С. 35-37.
 6. Поляк, М. С. Технология упрочнения [Текст] / М. С. Поляк. – М.: Машиностроение, 1995. – В 2-х тт., – Т.1. – 832 с.
 7. Матвейшин, Е. Н. Нанесение слоев с высокой прочностью сцепления методами электродуговой металлизации [Текст] / Е. Н. Матвейшин // Автоматическая сварка. – 2000. – № 8. – С. 20-22.
 8. Коробов, Ю. С. Структура и свойства стальных покрытий, нанесенных методом активированной дуговой металлизацией [Текст] / Ю. С. Коробов, А. М. Полякова, И. Л. Яковлева, А. С. Прядко // Сварочное производство. – 1997. – № 1. – С. 4-6.
 9. Витязь, П. А. Структура и свойства покрытий из стали 40Х13, полученных с использованием различных методов газотермического напыления [Текст] / П. А. Витязь, М. А. Белоцерковский, В. А. Кукареко [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2002. – Т.5, № 1. – С. 15-22.
 10. Похмурский, В. И. Опыт применения порошковой проволоки ФМИ-2 для электрометаллизационного нанесения восстановительных покрытий [Текст] / В. И. Похмурский, И. И. Сидорак, М. М. Студент // Автоматическая сварка. – 2002. – №2. – С. 3-4.
 11. Белоцерковский, М. А. Активированное напыление покрытий комплексом «ТЕРКО» [Текст] / М. А. Белоцерковский, В. Э. Барановский // Газотермическое напыление в промышленности. – 1993. – С. 74-77.

12. Восстановлению деталей машин: Справочник [Текст] / под ред. В. П. Иванова. – М.: Машиностроение. – 2003. – 672 с.
13. Ерохин, А. А. Основы сварки плавлением [Текст] / А. А. Ерохин. – М.: Машиностроение. – 1973. – 448 с.
14. Ярошевич, В. К. Электроконтактное упрочнение [Текст] / В. К. Ярошевич, Я. С. Генкин, В. А. Верещагин. – Минск: Наука и техника. – 1982. – 256 с.
15. Витязь, П. А. Упрочнение газотермических покрытий [Текст] / П. А. Витязь, Р. О. Азизов, М. А. Белоцерковский. – Минск: Бестпринт. – 2004. – 192 с.
16. Бабаджанов, Л. С. Метрологическое обеспечение измерений толщины покрытий [Текст] / Л. С. Бабаджанов, М. Л. Бабаджанова. – М.: Издательство стандартов. – 2004. – 264 с.
17. Дорофеев, А. Л. Теория и промышленное применение метода вихревых токов [Текст] / А. Л. Дорофеев. – М.: Машиностроение. – 1969. – 96 с.
18. Дорофеев, А. Л. Электромагнитная дефектоскопия [Текст] / А. Л. Дорофеев, Ю. Г. Казаманов. – М.: Машиностроение. – 1980. – 232 с.
19. Davis, J. Mathematic formulas and references for nondestructive tasting – Eddy Current [Text] / J. Davis, M. King. – Las Vegas, NV, USA: Art Room Corporation, 2001. – 136 p.
20. Hansen, J. Back to basics: The eddy current inspection [Text] / J. Hansen // Insight. – 2004. – Vol. 46, iss. 5. – P. 24-28.
21. Константинов, В. В. Материаловедение для гальваников [Текст] / В. В. Константинов. – М.: Высшая школа. – 1989. – 80 с.
22. Неразрушающий контроль. Вихретоковый контроль: Справочник: В 7-ми тт. [Текст] / под ред. В. В. Клюева. – М.: Машиностроение. – 2003. – Т. 2, Кн. 2. – 347 с.
23. Потапов, А. И. Неразрушающие методы и средства контроля толщины покрытий и изделий [Текст] / А. И. Потапов, В. А. Сясько. – С-Пб: Гуманистика. – 2009. – 904 с.

24. Buvat, F. Eddy current modeling of ferrite-cored probes [Text] / F. Buvat // Review of Progress in QNDE. – 2005. – Vol.24. – P. 463-470.
25. Syasko, V. A. Eddy current thickness monitoring of aerospace technics coatings and constructions [Text] / V. A. Syasko, I. V. Pilatova, A. E. Ivkin // 18th World Conference on Nondestructive Testing. (Durban, South Africa, 16-20 April 2012). – 2012. – P.13.
26. Blitz, J. Electrical and Magnetic Methods of Nondestructive Testing [Text] / J. Blitz. – London: Chapman and Hall, 1997. – 261 p.
27. Syasko, V. A. Optimization of structure and operation algorithms for electromagnetic plated coatings thickness meters with the use of digital tech. [Text] / V. A. Syasko, A. S. Bulatov, I. S. Pivovarov // 17th World Conference on Nondestructive Testing. (Shanghai, China, 25-28 October 2008). – 2008. – P.5.
28. Ohshima, K. Research on numerical analyses modeling of SCC on eddy current testing [Text] / K. Ohshima, M. Hashimoto // Journal of the JSAEM. – 2002. – Iss. 10. – P. 384-388.
29. Сясько, В. А. Обеспечение достоверности результатов измерений толщины металлических покрытий магнитными и вихретоковыми методами в условиях машиностроительных производств [Текст] / В. А. Сясько, А. Е. Ивкин // Метрология. – 2011. – № 2. – С. 3-12.
30. Бондаренко, М. О. Підвищення точності визначення товщини тонких плівок в процесі їх отримання [Текст] / М. О. Бондаренко, П. І. Куриленко, О. В. Котляр, Н. І. Божко // Датчики, прилади та системи – 2008: IV Міжнар. наук.-техн. конф. (м.Черкаси-м.Гурзуф, 12-17 вересня 2008 р.). – 2008. – С.155-156.
31. Уханов, Ю. И. Оптические свойства полупроводников [Текст] / Ю. И. Уханов. – М.: Наука. – 1977. – 368 с.
32. Ландсберг, Г. С. Оптика [Текст] / Г. С. Ландсберг. – М.: Наука. – 1976. – 926 с.
33. Сивухин, Д. В. Общий курс физики. Оптика [Текст] / Д. В. Сивухин. – М.: Наука. – 1985. – 751 с.

34. Егорова, Г. А. Эллипсометрия субтонких прозрачных пленок [Текст] / Г. А. Егорова, Н. С. Иванов, Е. В. Потапов, А. В. Раков // Оптика и спектроскопия. – 1974. – Т. 36. – С. 773-781.
35. Мотт, Н. Ф. Электронные процессы в некристаллических телах [Текст] / Н. Ф. Мотт, Е. А. Дэвис. – М.: Мир. – 1982. – Т.1. – 368 с.
36. Дубровська, Г. М. Приклади застосування фізичних методів дослідження структури поверхні [Текст] / Г. М. Дубровська, Н. І. Божко, М. О. Бондаренко [та ін.] // Сільхет: Удоун Офсет Принтерс. – 2007. – 248 с.
37. Антонюк, В. С. Покриття у приладобудуванні [Текст] / В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, Ю. Ю. Бондаренко, Ю. І. Коваленко, М. О. Бондаренко [та ін.]. – К.: НТУУ «КПІ», 2016. – 360 с.
38. Дорошенко, А. А. Оптическое поглощение аморфных углеродных пленок, осажденных из углеводородной плазмы высокочастотного разряда [Текст] / А. А. Дорошенко, А. М. Куцай, В. А. Семенович, А. Г. Гонтарь [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 1995. – № 1. – С. 3-8.
39. Tauc, J. Optical Properties of Non-Crystalline Solids in Optical properties of solids [Text] / J. Tauc, F. Abeles. – Amsterdam: North Holland Pnbl. – 1970. – 723 p.
40. Аморфные полупроводники [Текст] / под ред. М. Бродски. – М.: Мир. – 1982. – 419 с.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ШОРСТКОСТІ ТА СТАНУ ПОВЕРХНІ ПОКРИТТІВ

Серед показників якості покриттів особливе значення мають параметри шорсткості їх поверхні, що є однією з найважливіших експлуатаційних характеристик. Профіль, мікронерівності та стан поверхні покриттів відіграє важливу роль в забезпеченні якості виробів машино та приладобудування, досягненні заданих експлуатаційних і функціональних показників [1-3].

Від мікрогеометричних параметрів покриття істотно залежить зносостійкість рухомих сполучень ковзання і кочення, сила тертя, герметичність з'єднань, властивості тонких плівок і медичних імплантатів, опір обтіканню рідинами і газами, точність вимірювальних приладів, корозійні властивості та зовнішній вигляд виробів тощо.

Так, наприклад, профіль, мікронерівності та стан поверхні покриттів поверхні відіграють особливу роль при виготовленні деталей оптики (дзеркал, лінз, призм, дифракційних решіток) і оптоелектроніки (фотоприймачів елементів, оптопар тощо) [2].

З іншого боку, при реалізації більшості інноваційних технологічних процесів формування виробів із заданими властивостями виникають завдання, пов'язані з кількісною та якісною оцінкою геометричних параметрів рельєфу і шорсткості поверхні в нанометровому діапазоні [3].

Загалом в розділі доводиться, що розглянуті методи є перспективними, а залучення нових методичних підходів та сучасних засобів випробування та проведення вимірювального експерименту виводить дані методи на новий якісний рівень.

Тому, застосування методів контролю шорсткості та стану поверхні покриттів на елементах виробів є одним із обов'язкових завдань контролю якості та точності виготовлення таких покриттів у приладобудуванні.

2.1 Профілографія

Складність забезпечення єдності вимірювань параметрів рельєфу і мікронерівностей поверхні плівок в нанометровому діапазоні обумовлена недостатньою вивченістю специфіки вимірювань, пов'язаних з урахуванням процесів взаємодії вимірювального інструменту з досліджуваними поверхнями.

Особливо актуальні достовірні кількісні оцінки величин і параметрів твердих тіл, що мають відношення до 3D-розмірностей рельєфу і шорсткості поверхні в нанометровому діапазоні.

При цьому, поряд з сучасними механічними та оптичними методами, що працюють в контактному і безконтактному режимах, набувають поширення більш продуктивні і перспективні методи контактної та безконтактної профілометрії [4-6].

Значення параметрів поверхні, що забезпечують достатні експлуатаційні характеристики, регулюються шляхом проведення технологічних операцій обробки, наприклад – шліфування.

Якість "підготовленої" поверхні контролюється за допомогою приладів для вимірювання шорсткості, серед яких можна виділити профілометри та профілографи, що реалізують контактний метод вимірювання.

Слід відмітити той факт, що різниця в будові та принципі дії цих засобів вимірювання невелика. Відмінність полягає лише в способі представлення результатів.

Профілометр відображає величину параметра, що характеризує шорсткість, на спеціальній шкалі або індикаторі, а профілограф "видає" результати після закінчення процесу вимірювання у вигляді графіка (профілограми), який є кривою лінією, що потребує розшифровки.

Профілометр. Профілометр є приладом для вимірювання шорсткості контактним методом: по оцінюваній поверхні переміщається голка, що відхиляється у вертикальній площині в місцях нерівностей, повторюючи контур вимірюваного контуру, рис. 2.1.

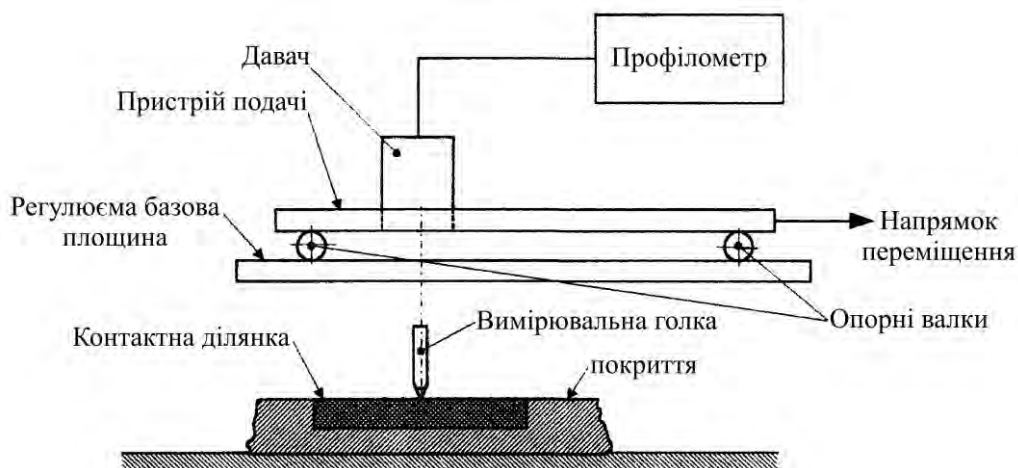


Рисунок 2.1 – Схема визначення профілю поверхні покриття за допомогою профілометра

Принцип роботи профілометра контактного типу ґрунтується на горизонтальному переміщені тримача з алмазною голкою із забезпеченням контакту голки з вимірюваною поверхнею [7]. Відслідковуючи профіль алмазна голка разом з тримачем зазнає коливань перпендикулярно до контрольованої поверхні відслідковуючи нерівності на ній. Траєкторія переміщення, що описується голкою характеризує профіль досліджуваної поверхні (рис. 2.2).

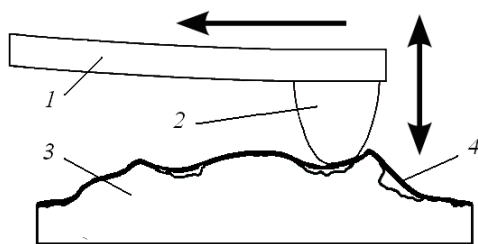


Рисунок 2.2 – Схема роботи профілометра контактного типу: 1 – тримач; 2 – алмазна голка; 3 – вимірювана поверхня. 4 – траєкторія, що описується алмазною голкою

Ці відхилення викликають збудження електрорушійної сили і, відповідно, малих струмів. Вони підсилюються і реєструються за допомогою гальванометра, показання якого виводяться у вигляді цифрово-графічної інформації і дозволяють судити про характер досліджуваної поверхні – висоту мікронерівностей.

Проте нерідко для оцінки шорсткості обирається не висота, а інший параметр шорсткості.

Профілометром можна вимірювати плоскі, циліндричні зовнішні і циліндричні внутрішні поверхні при діаметрі не менше 6 мм. Профілометри, що працюють за щуповим методом можуть вимірювати висоту нерівностей в діапазоні від 0,125 до 20 мкм.

Принцип дії профілометра. Генератором сигналу в профілометрі є тонко заточена – найчастіше алмазна – голка. Вона переміщається по нормалі до поверхні, шорсткість якої оцінюється. Отриманий механічний сигнал перетвориться в струм за допомогою перетворювача, який може бути п'єзоелектричним, ємнісним або індуктивним.

Сигнал поступає на електронний підсилювач, а за тим інтегрується і візуалізується – таким чином, на екрані приладу видно вже усереднений параметр, який характеризує поверхневі нерівності на ділянці певної довжини не лише кількісно, але і якісно. Залежно від виду траси інтеграції виділяють

декілька типів профілометрів.

З постійною трасою інтеграції. У таких приладах траса інтеграції по довжині дорівнює трасі контакту голки приладу з поверхнею. Результат вимірів в даному випадку доступний тільки після завершення процедури.

З ковзаючою трасою інтеграції. У приладах цього типу траса інтеграції у декілька разів коротша за трасу контакту голки приладу з поверхнею, а відлік показань виконується паралельно з переміщенням голки по поверхні.

У окрему групу виділяють профілометри з мехатронним перетворювачем, що вимірюють параметри Ra – середнього арифметичного значення відхилення профілю. Визначення параметрів шорсткості поверхні проводиться за системою середньої лінії згідно з номенклатурою і діапазонами значень, передбаченими ДСТУ 2413-94 [8].

Багато приладів оснащують аналізатором, що дозволяє по гармонійних складових сигналу судити про нерівності поверхні.

Профілометри, що працюють за щуповим методом можуть вимірювати висоту нерівностей в діапазоні від 0,125 до 20 мкм. Сучасні оптичні (інтерференційні та лазерні) профілометри забезпечують чутливість до зміни профілю поверхні до 1 нм.

Профілометри випускаються стаціонарного і переносного типів.

Похибка вимірювання, що проводяться профілометрами не перевищує $\pm 25\%$, а в останніх моделях приладів зменшена до $\pm 10\%$.

Профілограф. Профілограф, також як і профілометр, служить для контролю параметрів шорсткості поверхні, проте, результати вимірів представляється у вигляді кривої, яка характеризує хвилястість і шорсткість. Обробку кривої – профілограми – проводять графоаналітичним методом.

Принцип дії профілографа. Прилад складається з трьох основних блоків.

Перший – вимірювальний, який включає голку, її привід і вимірювальний столик – дозволяє отримати сигнал, на основі якого, в наслідок, буде побудована що характеризує мікронерівності крива.

Другий – електронний – блок дозволяє посилити і перетворити сигнал,

який поступає в третій блок, – записуючий пристрій, викреслюючи профілограму у збільшеному масштабі на металізованому папері, світлочутливому папері або спеціальній плівці.

Принцип дії профілографа практично не відрізняється від принципу дії профілометра – голка переміщається по нормалі до досліджуваної поверхні; від неї на перетворювач, а потім на електронний підсилювач поступає сигнал, який, проте, не відбивається на екрані, а відображається графічно.

Профілограма записується у збільшеному масштабі (збільшення по горизонталі до 10^5 раз, по вертикалі $4 \cdot 10^2 \dots 2 \cdot 10^5$ раз) – це робить її розшифровку набагато зручнішою.

Профілограф-профілометр. Для оцінки шорсткості і хвилястості поверхні також використовують комбіновані прилади – профілографи-профілометри.

Вони дозволяють одночасно проводити запис параметрів мікронерівностей поверхні на носій – електротермічний папір або інше, і спостерігати за результатами проведення вимірів в режимі реального часу – за допомогою приладу візуалізації, який може бути аналоговим або цифровим.

Сучасні вимірювальні прилади шорсткості поверхні оснащені рідкокристалічними моніторами, мають максимальний діапазон виміру – 350 мкм (від -200 мкм до $+150$ мкм) і відповідають нормам Міжнародної Організації по Стандартизації DIN EN ISO 3274 [9].

Для вимірювань з високою точністю, в таких приладах використовуються удосконалені методики, а також автоматичне динамічне калібрування та деякі особливості конструкції, що усувають вплив частинок бруду і масла на результат вимірювань.

USB інтерфейс дозволяє підключити прилад безпосередньо до персонального комп'ютеру.

Це дозволяє проводити вимірювання профілів з допомогою персонального комп'ютеру для більш якісної обробки результатів.

Загалом, дія профілографа-профілометра основана на відслідковуванні

поверхні заточеною голкою з малим радіусом закруглення і перетворенні її коливань в електричний сигнал індуктивним або іншим методом.

2.2 Оптична мікроскопія

Мікроскоп, як оптичний прилад. Роздільна здатність мікроскопа.
Мікроскоп (від грецької μικρός — маленький і ζκοπέω — дивлюся) — це оптичний прилад призначений для отримання сильно збільшеного зображення дуже маленького об'єкту, що вивчається, невидимого неозброєним оком.

За допомогою мікроскопа можна розглянути дрібні деталі будови об'єкту, розміри яких лежать за межами роздільної здатності ока [10]. Людське око є природною оптичною системою, яка характеризується певним дозволом.

Дозволом оптичної системи називається найменша відстань між елементами спостережуваного об'єкту, при якому ці елементи ще можуть бути відрізані один від одного (під елементами об'єкту розуміють точки або лінії).

Якщо об'єкт видалений на так звану відстань найкращого бачення, яка складає 250 мм, то для нормального людського ока мінімальний дозвіл складає приблизно 0,1 мм, це приблизно відповідає товщині людського волосся, яка у більшості людей — близько 0,2 мм.

Розміри об'єктів, таких як рослинні і тваринні клітини, дрібні кристали, деталі мікроструктури металів і сплавів і тому подібне, значно менше 0,1 мм.

Такі об'єкти прийнято називати мікрооб'єкти [11]. Для спостереження і вивчення подібних об'єктів і призначені мікроскопи різних типів. За допомогою мікроскопа визначають форму, розміри, будову і багато інших характеристик мікрооб'єктів.

Оптичний мікроскоп дає можливість розрізняти структури з відстанню між елементами до 0,20 мкм, тобто роздільна здатність такого мікроскопа складає близько 0,20 мкм або 200 нм.

Коли говорять про роздільну здатність мікроскопа, мають на увазі, також як і під роздільною здатністю людського ока, роздільне зображення двох

близько розташованих об'єктів. Проте, треба розуміти, що роздільна здатність і збільшення – це не одне і теж [12].

Наприклад, якщо за допомогою систем візуалізації отримати зі світлового мікроскопа фотографії двох ліній, розташованих на відстані менше 0,20 мкм (тобто менш роздільної здатності мікроскопа), так, як би ми не збільшували зображення, лінії все одно зливатимуться в одну. Тобто ми зможемо отримати велике збільшення, але не поліпшимо його дозвіл.

Загальне збільшення мікроскопа дорівнює добутку лінійного збільшення об'єктиву на кутове збільшення окуляра. Значення збільшень гравіюються на оправках об'єктивів і окулярів.

Розглянемо мікроскоп плоского поля (не стереоскопічний). Це біологічні мікроскопи, металографічні, поляризаційні.

Зазвичай об'єктиви такого мікроскопа мають збільшення від $\times 4$ до $\times 100$ (позначення « $\times 4$ » означає «чотири крат»), а окуляри – від 5 до 16. Тому загальне збільшення оптичного мікроскопа лежить в межах від $\times 20$ до $\times 1600$.

Технічно можливо розробити та застосувати в мікроскопі об'єктиви і окуляри, які дадуть загальне збільшення, що значно перевищує $\times 1600$ (наприклад, існують окуляри зі збільшенням $\times 20$, які в парі з об'єктивом $\times 100$ дадуть збільшення $\times 2000$). Проте це недоцільно.

Великі збільшення не є самоціллю оптичної мікроскопії.

Призначення мікроскопа полягає в тому, щоб забезпечити розрізнення як можна дрібніших елементів структури препарату, тобто в максимальному використанні роздільної здатності мікроскопа.

А вона має межу, обумовлену хвиловими властивостями світла. Таким чином, розрізняють корисне і некорисне збільшення мікроскопа.

Корисне збільшення – це коли можна виявити нові деталі будови об'єкту, а некорисне – це збільшення, при якому, збільшуючи об'єкт в сотні і більше разів, не можна виявити нових деталей будови об'єкту.

Роздільна здатність оптичних приладів (так само її називають дозвільна сила) характеризує здатність цих приладів давати роздільні зображення двох

близьких одна до однієї точок об'єкта.

Найменша лінійна або кутова відстань між двома точками, починаючи з якої їх зображення зливаються, називається лінійною або кутовою межею дозволу. Існування межі роздільної здатності впливає на вибір збільшень, які ми отримуємо за допомогою мікроскопа.

Збільшення до $\times 1250$ називають корисними, оскільки при них ми розрізняємо усі елементи структури об'єкту. При цьому можливості мікроскопа по роздільній здатності вичерпуються.

Це збільшення отримуємо при використанні об'єктиву $\times 100$, працюючого з масляною імерсією, і окуляра $\times 12,5$ (корисне збільшення окулярів лежить від $\times 7,5$ до $\times 12,5$). При збільшеннях понад $\times 1250$ не виявляються ніякі нові деталі структури досліджуваного об'єкта.

Проте іноді такі збільшення використовують в мікрофотографії, при проектуванні зображень на екран і в деяких інших випадках.

Класифікація світлових мікроскопів і сфери їх застосування. По будові оптичної схеми розрізняють прямі (об'єктиви, насадка і окуляри розташовані над об'єктом) і інвертовані (об'єкт знаходиться над оптичною системою, що формує зображення) мікроскопи [13]. Також розрізняють мікроскопи плоского поля (що дають двомірне зображення) і стереоскопічні мікроскопи (об'ємне – тривимірне зображення) [14].

За способом освітлення розділяють мікроскопи світла (зображення формується світлом, що проходить через об'єкт), що проходить, і відбитого світла (зображення формується світлом, відбитим від поверхні об'єкта).

Мікроскопи можна розділити також по методах дослідження [12]:

- світлого поля (на світлому фоні виділяється темніший об'єкт);
- темного поля (на темному фоні виділяється світлий об'єкт або його крайові структури);
- фазового контрасту (на світло-сірому фоні спостерігається темно-сірий рельєфний об'єкт);
- люмінесценції (на темному фоні виділяються об'єкти, або частини об'єкта, що

світяться);

- поляризованого світла (спостерігається яскраво забарвлене в різні кольори або відтінки зображення об'єкта).

Можна виділити такі області застосування світлових мікроскопів [14]:

- біологічні мікроскопи для лабораторних біологічних і медичних досліджень прозорих об'єктів. Доступні режими світлого і темного поля, фазовий контраст, поляризоване і люмінесцентне світло;

- стереоскопічні мікроскопи в лабораторіях і на різних виробництвах для отримання збільшених зображень об'єктів під час проведення робочих операцій
- доступні режими світлого і темного поля;

- металографічні мікроскопи в наукових і промислових лабораторіях для дослідження непрозорих об'єктів. Робота у відбитому світлі. Доступні режими світлого і темного поля, фазовий контраст, поляризоване світло;

- поляризаційні мікроскопи в наукових і дослідницьких лабораторіях для спеціалізованих досліджень в поляризованому світлі. Можлива робота у відбитому світлі, що проходить. Доступні режими світлого і темного поля.

Об'єктиви і окуляри для мікроскопів. Об'єктив мікроскопа – мікрооб'єктив є складною оптичною системою, що утворює збільшене зображення об'єкту, і є основною і найбільш відповідальною частиною мікроскопа.

Мікрооб'єктив створює дійсне перевернуте зображення, яке розглядається через окуляр.

Об'єктиви розрізняються за оптичними характеристиками і конструкцією:

- за силою виправлення хроматичної аберації: ахромати, апохромати та інші;
- з виправленою кривизною зображення – планахромати;
- по довжині тубуса мікроскопа – 160 мм для світла, що проходить, 190 мм для відбитого світла, нескінченність – для світла, що проходить і відбитого;
- за властивостями імерсії: сухі системи (без імерсії) і імерсійні системи.

Об'єктиви апохромати відрізняються від ахроматів мірою виправлення хроматичної аберації. Завдяки більш досконалому усуненню дефектів

зображення, пов'язаних з хроматичною аберацією, якість зображення, що отримують при спостереженні кольорових об'єктів (забарвлені зрізи, мікроорганізми тощо), особливо при великих збільшеннях, вища при використанні апохроматів.

Апохромати, а також ахромати великого збільшення застосовуються спільно з компенсаційними окулярами. На оправі апохроматів зазвичай є гравірування «АРО».

У ахроматів і апохроматів, особливо великого збільшення, залишається не виправленою кривизна поля зображення. При візуальному спостереженні окуляр служить для розгляду збільшеного зображення предмета, що дається об'єктивом. В цьому випадку він виконує роль лупи.

Для нормального людського ока зображення, утворене об'єктивом, поєднується з передньою фокальною площиною окуляра і тоді промені виходять з окуляра паралельним пучком, даючи зображення предмета на нескінченності.

Відповідним фокусуванням усього мікроскопа можна отримати зображення за окуляром на відстані найкращого зору. Окуляри широко застосовують як проєкційні системи при мікрофотографії для передачі дійсного зображення на екран або який-небудь інший приймач вивчення.

Основними характеристиками будь-якого мікроскопа є роздільна здатність і контраст. Роздільна здатність – це мінімальна відстань, на якій знаходяться дві точки, що демонструються мікроскопом окремо.

Дозвіл людського ока в режимі найкращого бачення дорівнює 0,2 мм. Контраст зображення – це відмінність яскравості зображення і фону.

Якщо ця відмінність складає менше 3...4 %, то його неможливо уловити ні оком, ні фотопластиною; тоді зображення залишиться невидимим, навіть якщо мікроскоп дозволяє його деталі.

На контраст впливають як властивості об'єкту, які змінюють світловий потік в порівнянні з фоном, так і здібності оптики уловити виникаючі

відмінності у властивостях променя. Можливості світлового мікроскопа обмежені хвилевою природою світла. Фізичні властивості світла – колір (довжина хвилі), яскравість (амплітуда хвилі), фаза, щільність і напрям поширення хвилі змінюються залежно від властивостей об'єкта.

Ці відмінності і використовують в сучасних мікроскопах для створення контрасту. Збільшення мікроскопа визначається, як добуток збільшення об'єктиву на збільшення окуляра. У типових дослідницьких мікроскопів збільшення окуляра дорівнює $\times 10$, а збільшення об'єктивів – $\times 10$, $\times 45$ і $\times 100$.

Відповідно, збільшення такого мікроскопа складає від $\times 100$ до $\times 1000$.

Деякі з мікроскопів мають збільшення до $\times 2000$. Ще більш високе збільшення не має сенсу, оскільки при цьому роздільна здатність не покращується.

Навпаки, якість зображення погіршується. Числова апертура використовується для виразу роздільної здатності оптичної системи або світлосили об'єктиву.

Світлосила об'єктиву – інтенсивність світла, що доводиться на одиницю площі зображення, приблизно дорівнює квадрату NA . Величина NA складає приблизно 0,95 для хорошого об'єктиву.

Мікроскоп зазвичай розраховують так, щоб його повне збільшення складало близько $1000 NA$.

Якщо між об'єктивом і зразком ввести рідину (олію або, що буває рідший, дистильовану воду), то вийде "імерсійний" об'єктив з величиною NA , що досягає 1,4, і з відповідним поліпшенням дозволу.

Методи світлової мікроскопії (освітлення і спостереження). Методи мікроскопії обираються (і забезпечуються конструктивно) залежно від характеру і властивостей об'єктів, що вивчаються, оскільки останні, як відзначалося вище, впливають на контрастність зображення [15].

Метод світлого поля і його різновид. Метод світлого поля у світлі, що проходить, застосовується при вивченні прозорих препаратів з включеними в них абсорбуючими (що поглинають світло) частками і деталями.

Це можуть бути, наприклад, тонкі забарвлені зрізи тваринних і рослинних тканин, тонкі шліфи мінералів і т.д.

У разі відсутності препарату пучок світла з конденсора, проходячи через об'єктив, дає поблизу фокальної площини окуляра рівномірно освітлене поле.

За наявності в препараті абсорбуючого елемента відбувається часткове поглинання і часткове розсіювання світла, що падає на нього, що і обумовлює появу зображення.

Можливе застосування методу і при спостереженні об'єктів, що не абсорбують, але лише у тому випадку, якщо вони розсіюють освітлювальний пучок настільки сильно, що значна частина його не потрапляє в об'єктив.

Метод косого освітлення – різновид попереднього методу. Відмінність між ними полягає в тому, що світло на об'єкт направляють під великим кутом до напрямку спостереження. Іноді це допомагає виявити "рельєфність" об'єкту за рахунок утворення тіней.

Метод світлого поля у відбитому світлі застосовується при дослідженні непрозорих об'єктів, що відбивають світло, наприклад шліфів металів або руд. Освітлення препарату (від освітлювача і напівпрозорого дзеркала) робиться згори, через об'єктив, який одночасно грає роль конденсора.

У зображенні, що створюється в площині об'єктивом спільно з тубусною лінзою, структура препарату помітна через відмінності у відбиваючій здатності її елементів; на світлому полі виділяються також неоднорідності, розсіювальне світло, що падає на них.

Метод темного поля і його різновиду. Метод темного поля у світлі (Dark – field microscopy), що проходить, використовується для отримання зображень прозорих об'єктів, які не абсорбують і не можуть бути видні, якщо застосувати метод світлого поля.

Найчастіше це складні органічні покриття. Світло від освітлювача і дзеркала спрямовується на препарат конденсором спеціальної конструкції – так званім конденсором темного поля.

Після виходу з конденсора основної частини променів світла, що не

змінює свого напрямку при проходженні через прозорий препарат, утворює пучок у вигляді порожнистого конуса і не потрапляє в об'єктив (який знаходиться усередині цього конуса).

Зображення в мікроскопі формується за допомогою лише невеликої частини променів, розсіяних мікрочастками препарату, що знаходяться на предметному склі, всередині конуса і що пройшли через об'єктив.

Темнопольова мікроскопія оснований на ефекті Тиндалля (Tyndall effect), відомим прикладом якого служить виявлення порошинок в повітрі при освітленні їх вузьким променем сонячного світла.

У полі зору на темному фоні видно світлі зображення елементів структури препарату, що відрізняються від довкілля показником заломлення.

У великих часток видно тільки світлі краї, розсіювальні промені світла. Використовуючи цей метод, не можна визначити по виду зображення, прозорі частки або непрозорі, більший або менший показник заломлення вони мають в порівнянні з довкіллям.

Проведення темнопольового дослідження. Предметні стекла мають бути не товщі 1,1...1,2 мм, покривні 0,17 мм, без подряпин і забруднень.

При приготуванні препарату слід уникати наявності бульбашок і великих часток (ці дефекти будуть видні такими, що яскраво святяться і не дозволять спостерігати препарат).

Для темнопольової застосовують потужніші освітлювачі і максимальне напруження лампи.

Налаштування темнопольового освітлення в основному полягає в наступному:

- встановлюють світло по Келеру;
- замінюють світлопольовий конденсор темнопольовим;
- на верхню лінзу конденсора наносять імерсійну олію або дистильовану воду;
- піднімають конденсор до зіткнення з нижньою поверхнею предметного скла;
- об'єктив малого збільшення фокусують на препарат;
- за допомогою центрувальних гвинтів переводять в центр поля зору світлу

пляму (що іноді має затемнену центральну ділянку);

- піднімаючи і опускаючи конденсор, домагаються зникнення затемненої центральної ділянки і отримання рівномірно освітленої світлої плями.

Якщо цього зробити не вдається, то потрібно перевірити товщину предметного скла (зазвичай таке явище спостерігається при використанні занадто товстих предметних стекол – конус світла фокусується в товщі скла). Після правильного налаштування світла встановлюють об'єktiv потрібного збільшення і досліджують препарат.

В основі методу ультрамікроскопії лежить той же принцип – препарати в ультрамікроскопах освітлюються перпендикулярно на пряму спостереження [16].

В цьому методі можна виявити (але не "спостерігати" у буквальному розумінні слова) надзвичайно дрібні частки, розміри яких лежать далеко за межами роздільної здатності найбільш сильних мікроскопів.

За допомогою імерсійних ультрамікроскопів вдається зареєструвати присутність в препараті з часток розміром до $2 \cdot 10^{-9}$ м.

Але форму і точні розміри за допомогою цього методу визначити неможливо. Їх зображення представляються спостерігачеві у вигляді дифракційних плям, розміри яких залежать не від розмірів і форми самих часток, а від апертури об'єктиву і збільшення мікроскопа.

Оскільки подібні частки розсіюють дуже мало світла, то для їх освітлення потрібно надзвичайно сильні джерела світла, наприклад вугільна електрична дуга. Ультрамікроскопи застосовуються в основному в колоїдній хімії.

Метод фазового контрасту. Метод фазового контрасту його різновид – так званий метод "аноптального" контрасту призначені для отримання зображень прозорих і безбарвних об'єктів, невидимих при спостереженні по методу світлого поля. До таких відносяться, наприклад, живі незабарвлені тваринні тканини.

Суть методу в тому, що навіть при дуже малих відмінностях в показниках заломлення різних елементів препарату світлова хвиля, що проходить через

них, зазнає різної зміни по фазі (приймає такий собі фазовий рельєф).

Не сприймані безпосередньо ні оком, ні фотопластиною, ці фазові зміни за допомогою спеціального оптичного пристрою перетворюються в зміни амплітуди світлової хвилі, тобто у зміни яскравості ("амплітудний рельєф"), які вже помітні оком або фіксуються на фоточутливому шарі.

Іншими словами, в отримуваному видимому зображенні розподіл яскравості (амплітуд) відтворює фазовий рельєф.

Отримуване таким чином зображення називається фазово-контрастним.

Фазово-контрастний пристрій може бути встановлений на будь-якому світловому мікроскопі і складається з:

- набору об'єктивів із спеціальними фазовим пластинками;
- конденсора з диском, що обертається. У ньому встановлені кільцеві діафрагми, що відповідають фазовим пластинкам в кожному з об'єктивів;
- допоміжного телескопа для налаштування фазового контрасту.

Налаштування фазового контрасту полягає в наступному:

- замінюють об'єктиви і конденсор мікроскопа на фазові (позначені, як Ph);
- встановлюють об'єктив малого збільшення. Отвір в диску конденсора має бути без кільцевої діафрагми (позначеною цифрою "0");
- настроюють світло по Келеру;
- вибирають фазовий об'єктив відповідного збільшення і фокусують його на препарат;
- повертають диск конденсора і встановлюють кільцеву діафрагму, що відповідає об'єктиву;
- виймають з тубуса окуляр і вставляють на його місце допоміжний телескоп.

Настроюють його так, щоб були різко видні фазова пластинка (у вигляді темного кільця) і кільцева діафрагма (у вигляді світлого кільця того ж діаметра). За допомогою регулювальних гвинтів на конденсорі поєднують ці кільця. Виймають допоміжний телескоп і знову встановлюють окуляр.

Завдяки застосуванню цього способу мікроскопії контраст живих

незабарвлених мікроорганізмів різко збільшується і вони виглядають темними на світлому фоні (позитивний фазовий контраст) або світлими на темному фоні (негативний фазовий контраст).

Фазово-контрастна мікроскопія застосовується також для вивчення клітин культури тканини, спостереження дії різних вірусів на клітини тощо.

В цих випадках часто застосовують біологічні мікроскопи із зворотним розташуванням оптики – інвертовані мікроскопи.

У таких мікроскопів об'єктиви розташовані знизу, а конденсор – згори.

Поляризаційна мікроскопія. Поляризаційна мікроскопія – це метод спостереження в поляризованому світлі для мікроскопічного дослідження препаратів, що включають оптично анізотропні елементи (чи що цілком складаються з таких елементів).

Такими є багато мінералів, зерна в шліфах сплавів, деякі тварини і рослинні тканини тощо.

Оптичні властивості анізотропних мікрооб'єктів різні в неоднакових напрямках і проявляються залежно від орієнтації цих об'єктів відносно напрямку спостереження і площини поляризації світла, що падає на них. Спостереження можна проводити як у світлі, що проходить, так і у відбитому.

Світло, що випромінюється освітлювачем, пропускають через поляризатор.

Отримане поляризоване світло змінюється при подальшому проходженні світла через препарат (чи відображенні від нього).

Ці зміни вивчаються за допомогою аналізатора і різних оптичних компенсаторів.

Аналізуючи такі зміни, можна судити про основні оптичні характеристики анізотропних мікрооб'єктів: силі подвійного променезаломлення, кількості оптичних осей і їх орієнтації, обертанні площини поляризації, дихроїзмі.

Метод інтерференційного контрасту. Метод інтерференційного контрасту (інтерференційна мікроскопія) полягає в тому, що кожен промінь

роздвоюється, входячи в мікроскоп.

Один з отриманих променів спрямовується крізь спостережену частку, інший – повз неї по тій же або додатковій оптичній гілці мікроскопа.

У окулярній частині мікроскопа обидва промені знову з'єднуються і інтерферують між собою. Один з променів, проходячи через об'єкт, запізнюється по фазі (додає різниці ходу в порівнянні з другим променем). Величина цього запізнювання вимірюється компенсатором.

Можна сказати, що метод інтерференційного контрасту схожий з методом фазового контрасту – вони обоє основані на інтерференції променів, що пройшли через мікрочастинку.

Як і фазово-контрастна мікроскопія, цей метод дає можливість спостерігати прозорі і безбарвні об'єкти, але їх зображення можуть бути і різноколірними (інтерференційні кольори).

Обидва методи придатні для вивчення живих тканин і клітин і застосовуються у багатьох випадках саме з цією метою.

Головна відмінність інтерференційної мікроскопії від методу фазового контрасту – це можливість вимірювати відношеннями ходу, що вносяться мікрооб'єктами. Метод інтерференційного контрасту часто застосовують спільно з іншими методами мікроскопії, зокрема із спостереженням в поляризованому світлі.

Його застосування у поєднанні з мікроскопією в ультрафіолетових променях дозволяє, наприклад, визначити зміст нуклеїнових кислот в загальній сухій масі об'єкту.

До інтерференційної мікроскопії відносяться також методи використання мікроінтерферометрів.

Метод дослідження у світлі люмінесценції. Метод дослідження у світлі люмінесценції (люмінесцентна мікроскопія, або флуоресцентна мікроскопія) полягає в спостереженні під мікроскопом зелено-помаранчевого світіння мікрооб'єктів, яке виникає при їх освітленні синьо-фіолетовим світлом або, не видимим оком, ультрафіолетовими променями.

У оптичну схему мікроскопа вводяться два світлофільтри. Один з них поміщають перед конденсором. Він пропускає від джерела-освітлювача випромінювання тільки ті довжини хвиль, які збуджують люмінесценцію або самого об'єкту (власна люмінесценція), або спеціальних барвників, введених в препарат і поглинених його частками (вторинна люмінесценція).

Другий світлофільтр, який встановлений після об'єктиву, пропускає до ока спостерігача (чи на фоточутливий шар) тільки світло люмінесценції.

У люмінесцентній мікроскопії використовують освітлення препаратів як згори (через об'єктив, який в цьому випадку служить і конденсором), так і знизу, через звичайний конденсор.

Спостереження при освітленні згори іноді називають "люмінесцентною мікроскопією у відбитому світлі" (цей термін умовний – збудження світіння препарату не є простим відображенням світла).

Його часто використовують спільно із спостереженням по фазово-контрастному методу у світлі, що проходить.

Метод знайшов широке застосування в мікробіології, вірусології, гістології, цитології, в харчовій промисловості, при дослідженні ґрунтів, в мікрохімічному аналізі, в дефектоскопії. Таке різноманіття застосувань пояснюється дуже високою колірною чутливістю ока і високою контрастністю зображення об'єкту на темному нелюмінесцентному фоні.

Крім того, інформація про склад і властивості досліджуваних речовин, яку можна отримати, знаючи інтенсивність і спектральний склад їх люмінесцентного випромінювання, має величезну цінність.

2.3 Електронна мікроскопія

У квантовій механіці електрон може розглядатися в якості хвилі, на яку, у свою чергу, можна впливати електричними або магнітними лінзами (у повній аналогії із законами звичної геометричної оптики).

На цьому оснований принцип дії електронних мікроскопів, що

дозволяють значно розширити можливості дослідження речовини на мікроскопічному рівні (за рахунок збільшення роздільної здатності на порядки) [16].

У електронному мікроскопі замість світла використовуються електрони, що є випромінюванням зі значно короткою довжиною хвилі (приблизно у 50 тис. раз менше за світлову).

У таких пристроях замість скляних лінз, природно, застосовуються електронні лінзи (тобто поля відповідної конфігурації).

Електронні пучки не можуть поширюватися без розсіювання навіть в газових середовищах, тому усередині електронного мікроскопа, уздовж усієї траєкторії електронів, повинен підтримуватися високий вакуум (тиск до 10^{-6} мм.рт.ст. або 10^{-4} Па).

Електронні мікроскопи розділяються на два великі класи за методикою застосування [17]: електронні мікроскопи, що працюють на просвітлення (ПЕМ) і скануючі електронні мікроскопи (СЕМ) або по-іншому растрові (РЕМ).

Основна відмінність між ними полягає в тому, що в електронних мікроскопах, які працюють на просвітлення, електронний пучок пропускається через дуже тонкі шари досліджуваної речовини, з товщиною менше 1 мкм (як би "просвічував" ці шари наскрізь), а в скануючих мікроскопах електронний пучок послідовно відбивається від маленьких ділянок поверхні (структура поверхні і її характерні особливості можуть бути визначені при цьому реєстрацією відбитих електронів або вторинних електронів, що виникають при взаємодії пучка з поверхнею).

Електронний мікроскоп, що працює на просвітлення. Конструкція ПЕМ схожа на схему оптичного мікроскопа (рис. 2.3), тільки замість променів світла використовуються електрони (тобто хвилі, що їм відповідають).

У такого мікроскопа джерело світла замінене так званою електронною гарматою (джерелом електронів).

Джерелом електронів зазвичай служить катод, що нагрівається, з вольфраму або гексабориду лантану.

Катод електрично-ізолюваний від іншої частини приладу, і електрони прискорюються сильним електричним полем.

Металевий катод 2 випускає електрони, які збираються в пучок за допомогою фокусувального електроду 3 і отримують енергію під дією сильного електричного поля в просторі між катодом і анодом 1.

Для створення цього поля до електродів прикладається висока напруга – 100 кВ і більше. Пучок електронів, що виходить з електронної гармати, за допомогою лінзи-конденсора 4 спрямовується на даний об'єкт, який розсіює, відбиває і поглинає електрони.

Вони фокусуються лінзою-об'єктивом 5, яка створює проміжне зображення об'єкту 7.

Проекційна лінза 6 знову збирає електрони і створює друге, ще більше збільшене зображення об'єкту на люмінесцентному екрані, на якому під дією електронів створюється зображення, що світиться.

За допомогою поміщеної під екраном фотопластини отримують фотографію даного об'єкту.

Електронна оптика. Електронне зображення формується електричними і

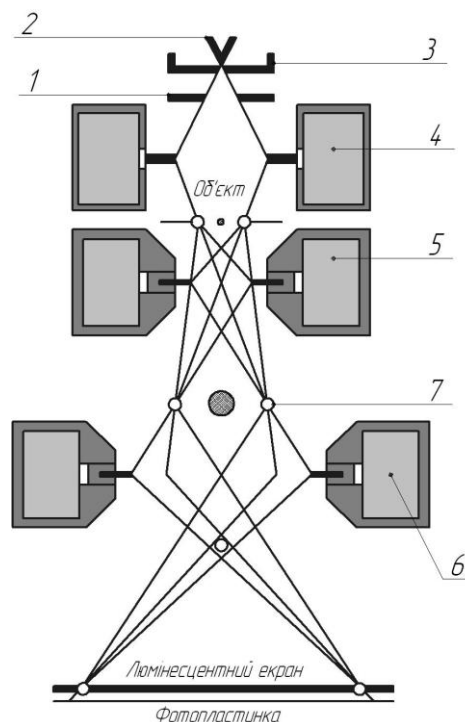


Рисунок 2.3 – Схема електронного мікроскопу, що працює на просвітлення (ПЕМ): 1 – анод; 2 – катод; 3 – фокусувальний електрод; 4 – лінза-конденсор; 5 – лінза-об'єктив; 6 – проекційна лінза; 7 – проміжне зображення

магнітними полями приблизно так само, як світлове – оптичними лінзами [18].

Принцип дії магнітної лінзи пояснюється схемою (рис. 2.4). Магнітне поле, що створюється витками котушки, по якій проходить струм, діє як збиральна лінза, фокусну відстань якої можна змінювати, змінюючи струм.

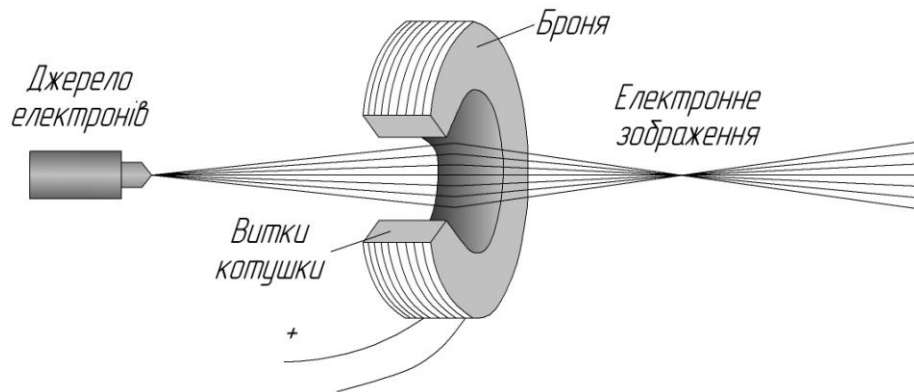


Рисунок 2.4 – Схема дії магнітної лінзи

Оскільки оптична сила такої лінзи, тобто здатність фокусувати електрони, залежить від напруженості магнітного поля поблизу осі, для її збільшення бажано сконцентрувати магнітне поле в мінімально можливому об'ємі.

Практично це досягається тим, що котушку майже повністю закривають магнітною "бронєю" із спеціального нікель-кобальтового сплаву, залишаючи лише вузький проміжок в її внутрішній частині.

Створюване таким чином магнітне поле може бути в 10...100 тис. раз сильнішим, ніж магнітне поле Землі на земній поверхні.

Збільшення, яке можна отримати в сучасних ПЕМ, складає до 1 млн., (при збільшенні в мільйон разів грейпфрут зростає до розмірів Землі).

Досліджуваний об'єкт зазвичай поміщають на дуже дрібну сітку, що вкладається в спеціальний утримувач. Утримувач можна, механічним або електричним способом, плавно переміщати вгору-вниз і вправо-вліво

Зображення. Контраст в ПЕМ обумовлений розсіянням електронів при проходженні електронного пучка через зразок. Якщо зразок досить тонкий, то доля розсіяних електронів невелика.

При проходженні електронів через зразок одні з них розсіюються при зіткненні з ядрами атомів зразка, інші – при зіткненні з електронами атомної оболонки, а треті проходять, не зазнаючи розсіяння.

Міра розсіяння в кожній області зразка залежить від товщини зразка в цій області, його щільності і середньої атомної маси (числа протонів) в цій точці.

Електрони, що виходять із зразка з кутовим відхиленням, що перевищує деяку межу, вже не можуть повернутися в пучок, що несе зображення, а тому сильно розсіювальні ділянки підвищеної щільності, збільшеної товщини, місця розташування важких атомів виглядають на зображенні як темні зони на світлому фоні.

Таке зображення називається світлопольовим, оскільки навколишнє поле світліше за об'єкт. Але можна зробити так, щоб відхиляюча електрична система пропускала в діафрагму об'єктиву тільки ті або інші з розсіяних електронів. Слабо розсіювальний об'єкт буває необхідно розглядати в режимі темного поля. Тоді зразок виглядає світлим на темному полі [19].

Остаточне збільшене електронне зображення перетвориться у видиме за допомогою люмінесцентного екрану, який світиться під дією електронного бомбардування.

Це зображення, зазвичай слабо контрастне, тому його розглядають через бінокулярний світловий мікроскоп. При тій же яскравості такий мікроскоп зі збільшенням $\times 10$ може створювати на сітківці ока зображення, в 10 раз більше, ніж при спостереженні неозброєним оком.

Іноді для підвищення яскравості слабого зображення застосовується люмінофорний екран з електронно-оптичним перетворювачем.

В цьому випадку остаточне зображення може бути виведене на звичайний телевізійний або комп'ютерний екран. Відеозапис застосовується для реєстрації динамічних зображень, наприклад, при протіканні хімічної реакції.

Найчастіше остаточне зображення реєструється на фотоплівці або фотопластині. Фотопластина дозволяє отримати чіткіше зображення, ніж спостережуване простим оком або записане у відеоформаті, оскільки

фотоматеріали, взагалі кажучи, ефективніше реєструються.

Призначення методики РЕМ і МРСА. Для вирішення багатьох інженерно-технологічних задач, особливо з матеріалознавства, необхідно досліджувати і пояснити явища, що проходять на мікронному і субмікронному рівнях.

У зв'язку з необхідністю поліпшення властивостей розроблених нових матеріалів, необхідні відомості про зв'язок складу матеріалу і тонкої структури з технологічними властивостями, які можуть бути отримані лише із застосуванням нових методів аналізу і дослідження.

Растровий електронний мікроскоп РЕМ-100у з рентгенівським мікроаналізатором дозволяє спостерігати і вивчати структуру поверхні неоднорідних органічних і неорганічних матеріалів, досліджувати мікрорельєф, розподіл хімічного складу по об'єкту.

Об'єктами дослідження можуть бути метали, неметали (порошки, скло, солі) композиційні матеріали, мінерали, мікросхеми тощо.

За допомогою електронної мікроскопії можна отримати інформацію про структуру сплавів без приготування мікрошліфу, про зміну фазового складу сплавів в процесі деформації або інших впливів.

Інформативність метода РЕМ збільшується при одночасному проведенні локального хімічного аналізу за допомогою приставок рентгенівського спектрографа хвильової або енергетичної дисперсії.

Методика растрової або скануючої електронної мікроскопії (РЕМ і МРСА) є одною із сучасних методик фізико-хімічного аналізу, що застосовується в таких областях, як матеріалознавство, фізика твердого тіла, процеси обробки, мікроелектроніка, порошкова металургія і хімічна технологія.

Основними задачами, що вирішуються за допомогою РЕМ, є наступні:

1. Вивчення структури гетерофазних матеріалів, властивості яких в більшості визначаються розмірами, розподілення і природою дуже дисперсних надлишкових фаз різного складу.

2. Вивчення структури поверхні руйнування (метод електронної фрактографії) із встановлення характеру руйнування і впливу різних фаз, в

тому числі неметалічних включень на зароджувані тріщини.

3. Вивчення дефектності поверхні, що виникає в процесі виготовлення матеріалу, і з метою встановлення причин і їх усунення.

4. Дослідження структури проміжних шарів між композиціями, а також між основою (підкладкою) і покриттям.

5. Дослідження процесів деформації, рекристалізації, зв'язку структури матриці з дисперсними фазами в дисперсно-зміцнених матеріалах.

6. Створення нових каталізаторів із заданими властивостями поверхні (топографія і розміри пор носія і підложки), нових адсорбентів для очистки промислових викидів.

7. Вимірювання лінійних розмірів елементів мікроструктур в мікроелектронному виробництві.

Використання методики дозволить вирішити поставлені задачі при умові правильного препарування (підготовки) об'єктів та інтерпретації зображень.

Сутність методу растрової електронної мікроскопії. Растровий електронний мікроскоп (РЕМ-100) – це прилад, в основу роботи якого покладений телевізійний принцип розгортки тонкого пучка електронів на поверхні досліджуваного об'єкта, рис. 2.6.

Електронний мікроскоп РЕМ-100 застосовується при дослідженні непрозорих для електронів об'єктів. Поверхня зразка сканується (пробігається) дуже тонким (50...100 Å) електронним пучком – зондом створеним трьома електронними лінзами. Електронна пляма, рухаючись по поверхні об'єкту, утворює на ній систему строк – растр.

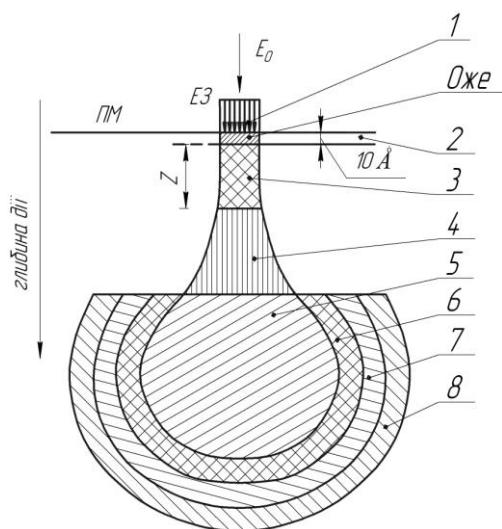


Рисунок 2.6 – Схема взаємодії електронів первинного пучка з матеріалом об'єкта:

Z – глибина виникнення вторинних електронів, що залежить від атомного номера елемента; 1 – первинний пучок електронів; 2 – оже – електрони; 3 – вторинні електрони (5...50 нм); 4 – відбиті електрони; 5 – первинне характеристичне рентгенівське випромінювання; 6, 7, 8 – гальмівне, флуоресцентне, відбите рентгенівське випромінювання (зворотно розсіяне)

розсіювання і дифузія електронів має форму краплі.

У випадку високих Z (>30) розсіювання електронів проходить в поверхневих шарах і при цьому збільшується число відбитих електронів, а конфігурація об'єму повного розсіювання наближається до напівсферичної.

Основною перевагою РЕМ є висока інформативність, обумовлена тим, що будь-яке із виникаючих випромінювань може реєструватись відповідними приладами, які перетворюють випромінювання в електричні сигнали.

Наприклад, у випадку реєстрації вторинних електронів після підсилення ці сигнали надходять на керуючий електрод електронно – променевої трубки, в якій розгортка пучка здійснюється синхронно з рухом електронного зонду по поверхні досліджуваного об'єкта.

Звідси і назва – скануючий або растровий мікроскоп. Попадаючи на досліджувану поверхню, електрони частково поглинаються, відбиваються, розсіюються, вибивають вторинні електрони, викликають рентгенівське випромінювання (рис. 2.5).

Характер взаємодії поверхні з електронним зондом залежить від її рельєфу в місці попадання променя і від атомного номеру елементів, що входять в склад досліджуваної поверхні об'єкта. Так, діаметр області рентгенівського збудження є функцією E_0 (прискорююча напруга), а конфігурація – функцією Z (атомного номера).

Для об'єктів з низьким і середнім Z проникання і розсіювання електронів проходить на великій глибині, тому

Роздільна здатність – це найменша відстань між двома деталями об'єкту, роздільно зображеними на сканограмі, вона визначається видом сигналу і в першу чергу діаметром електронного зонду і складає 30...200 Å.

Тому необхідно суміщати з поверхнею зразка дуже сильно зменшене електронно-оптичне зображення найтонкішого місця пучка – кросовера.

Зазвичай пучок в кросовері має діаметр 0,1 мм, а оптимальний розмір його зображення на поверхні зразка 10^{-6} мм, тобто зменшення повинно досягати 100 000 раз.

Таке зменшення здійснюється спеціальною системою електронних лінз і регулюється «яскравістю» електронного пучка, тобто його густиною струму (струмами лінз). Електрони в пучку можуть «розтовкуватися», діаметр його при цьому збільшується, що дуже не бажано.

Послабити цей ефект можна або надзвичайно сильними фокусуючими полями лінз або збільшенням енергії електронів. Мати дуже «яскравий» пучок особливо важливо в тих випадках, коли для отримання зображення використовуються вторинні електрони.

Наприклад, при струмі первинних електронів близько 10^{-6} Å, струм вторинних електронів має порядок 10^{-12} Å.

Для посилення таких слабких сигналів вторинні електрони спочатку направляються на кристал – сцинтилятор, який відповідає за прихід кожного електрону спалахом світла.

Світло надходить на фотопомножувач і після нього вже підсилюється електронною схемою (рис. 2.7).

Робота з Y-модуляцією. При Y-модуляції пучок на екрані електронно-променевої трубки (ЕПТ) відхиляється у вертикальному положенні (Y) від нульового положення на величину, пропорційну інтенсивності сигналу.

Y-модуляція доцільна для знаходження малих рівнів контрасту, тріщин, різноманітних нерівностей, зломів.

Режим Y-модуляції надзвичайно корисний для діагностичної роботи.

Сканування вздовж строки можна використати для віддзеркалення малих змін сигналу, які можна легко виявити в режимі Y -модуляції, але які було б важко розрізнити у звичайному режимі отримання зображення.

Вимоги до об'єктів і підготовка їх поверхні для дослідження методом РЕМ. Одна із найбільших переваг растрової електронної мікроскопії полягає у

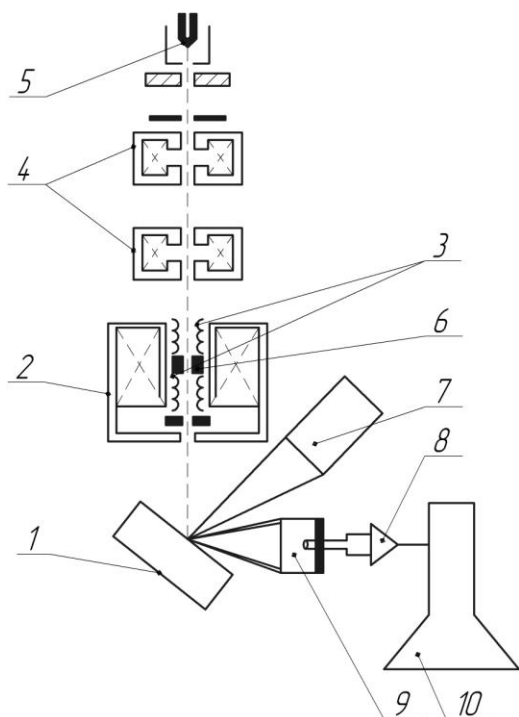


Рисунок 2.7 – Схема електронного мікроскопу РЕМ-100: 1 – зразок; 2 – чотири електромагнітні лінзи; 3 – котушка відхиляюча; 4 – катод; 5 – стигматор; 6 – детектор рентгенівського випромінювання; 7 – підсилювач фотопомножувача; 8 – детектор вторинних електронів; 9 – електронно-променева трубка

можливості досліджувати поверхню зразків в режимі вторинних електронів без попередньої підготовки (металічні об'єкти).

Товщина зразків практично не має значення і визначається розмірами столику – тримача об'єкту ($h=6$ мм). Об'єкт можна розміщувати під будь-яким кутом до електричного пучка. Для металічних і металокерамічних масивних об'єктів для отримання картини топографічного контрасту єдина необхідна підготовка зразка полягає в детальному обезжирюванні.

Методи очистки поверхні порошоків – конгломератів полягає у промивці розчинниками (спиртом, бензином) і обезжирюванні при ультразвуковій очистці, поверхні

мінералів – механічній очистці, хімічному травленні.

Ці методи слід використовувати так, щоб нанести найменше пошкодження поверхні зразка.

У випадку дослідження непровідних матеріалів, наприклад, силікатів, оксидів, або неметалічних включень в металічному зразку, електрони можуть збиратися на їх поверхні, коли є перешкода стіканню зарядів, а їх накопичення

призводить до створення області просторового заряду і засвічування плівки при фотографуванні.

В такому випадку використовують додаткове напилювання на ВУП-5 тонкої плівки (товщиною 10...20 мкм) металу.

При дослідженні в режимі МРСА необхідно мати дійсно плоску поверхню зразків у всіх випадках крокового сканування електронного зонду для отримання достовірних результатів по концентраційному розподіленню елементів.

У випадку нахильної і нерівної поверхні зразка виникає викривлене зображення. При дослідженні частинок і волокон в композиційних матеріалах слід використовувати методику підготовки і препарування для ультрадисперсних частинок.

Частинки конгломератів попередньо диспергуються в розчині за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А при режимах, що вказані в табл.2.1.

Таблиця 2.1 – Режимы очистки на УЗДН-А об'єктів для РЕМ

Об'єкт	Рідина	Частота, хв.	Чутливість (по шкалі)	
			Інтенс.	Синхр.
Порошок шламу Fe – Fe _x O _y	CCl ₄	2	5	3
Порошок Pb – Pb _x O _y	бутиловий спирт	3	6	3
Порошок WC – W ₂ C	етиловий спирт	4	4	3
Композит WC – MNM _x	етиловий спирт	5	4	3
К-108 (скло) з Me _x O _y - покриттям	етиловий спирт	2	5	3

При дослідженні порошоків на металевий столик – підкладинку наноситься шар аквадаги (вуглецевої пасти) або звичайного лаку, на який через 2...3 сек. наносять кісточкою порошок.

Якщо наносити порошок надто рано, він почне занурюватись в лак і змішуватись, утворюючи "рідке покриття" на частинках, які стають непридатними для дослідження.

Надлишкові частинки здуваються зі столика гумовою грушею.

У випадку використання звичайного лаку, щоб виключити ефект зарядки в РЕМ, частинки разом зі столиком напилюється тонким шаром вуглецю або металу (Cu, Ag, Al, Cr).

При дослідженні порошків і атестації розмірів їх частинок більш точно, рекомендується таким же способом наносити їх на мікросітку з відомим періодом решітки, наприклад, 25 мкм.

У табл.2.2 і 2.3 приведені дані розмірів області сканування в залежності від збільшення мікроскопу і розмір елемента зображення в залежності від збільшення.

Таблиця 2.2 – Скануюча область в залежності від збільшення РЕМ

Збільшення	Область сканування на зразку
×10	1 см ²
×100	1 мм ²
×1000	100 мкм ²
×10000	10 мкм ²
×100000	1 мкм ²

Таблиця 2.3 – Розмір елемента зображення в залежності від збільшення

Збільшення	Розмір елемента зображення, мкм
×10	10
×100	1
×1000	0,1 (1000 Å)
×10000	0,01 (100 Å)
×100000	0,001 (0,001 Å)

Особливості проведення мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА).

Властивості різних матеріалів, в тому числі металевих, залежать не тільки від структури, але й від однорідності складу.

Для проведення хімічного аналізу на елементи від бору до урану в мікрооб'єктах (3...10 мкм) різних об'єктів, як металевих так і неметалевих, застосовуються приставки для рентгеноспектрального аналізу і кристали.

Основний принцип кількісного рентгеноспектрального аналізу полягає в тому, що потік електронів, що створений електронною пушкою і який має визначену довжину хвилі, взаємодіє з мікрооб'єктами по поверхні об'єкту, викликає характеристичне рентгенівське випромінювання.

Його довжина властива тільки одному окремому елементу, що входить в склад того чи іншого локальної ділянки об'єкту. Вимірюючи інтенсивність характеристичного випромінювання і порівнюючи її з інтенсивністю випромінювання від еталону, що містить відому кількість цього ж елемента, можна розрахувати його концентрацію у досліджуваному об'єкті.

Конструктивно в систему рентгеноспектрального аналізу входять складові частини:

- нахилений рентгенівський спектрометр;
- пристрій підсилення, встановлений на рентгенівському спектрометрі;
- система реєстрації рентгенівського випромінювання;
- балон з газовою сумішшю (90% Ar і 10% CH₄);
- спектрометр, оснащений кристалами – аналізаторами: РЕТ (пентаерітритол C₅H₁₂O₄), літій фтористим (LiF), стеаратом свинцю [CH₃(CH₂)₁₆COO]₂Pb тощо.

Досліджуваний об'єкт, тримач кристалу і рентгенівський лічильник спектрометра розміщені на крузі фокусування (круг Роуланда) радіусом 160 мм. Рентгенівський лічильник представляє собою проточний пропорційний лічильник двохкамерного типу. Конструктивно система реєстрації рентгенівського випромінювання складається із шафи реєстрації і блоку реєстрації типу БР-1.

Система реєстрації рентгенівського випромінювання забезпечує:

- первинну обробку і реєстрацію імпульсної інформації, що надходить з приймача рентгенівського випромінювання через попередній підсилювач;
- високовольтне живлення рентгенівського випромінювання (рентгенівський лічильник);
- запис інтенсивності спектральних ліній;
- вимірювання струму електронного зонду на об'єкті.

Види інформації, що отримуються за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу. За допомогою МРСА отримують інформацію про кількісне і якісне розподілення елементів.

Кількісна інформація міститься перш за все в растрових зображеннях, і дозволяє судити про те, в якій області менше а в якій більше визначаючого елемента (скупчення білих або сірих ділянок, рис. 2.8 а, б).

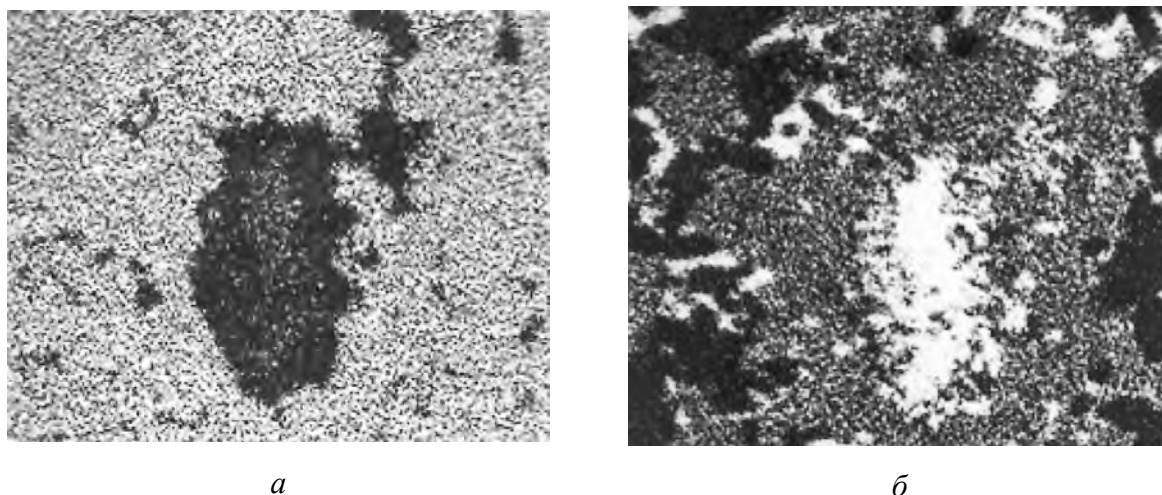


Рисунок 2.8 – Характеристичне рентгенівське зображення: розподілення $Ni_{K\alpha}$ в покритті на сталі 45 (а); розподілення $Mo_{K\alpha}$, $Cr_{K\alpha}$, $Ti_{K\alpha}$ в покритті на сталі 45 (б)

Найбільш надійна інформація про кількісний розподіл елементів може бути отримана при кроковому скануванні зразка з вимірюванням інтенсивності аналітичних ліній в кожній точці.

Ці інтенсивності порівнюються з інтенсивністю на відповідних стандартних зразках, потім після необхідних розрахунків визначається концентрація елементів в кожній точці.

Якісний МРСА проводиться за допомогою кристал-дифракційного спектрометра при налаштуванні його на максимуми аналітичних ліній окремих елементів.

Якщо необхідно визначити наявність елемента, що присутній в пробі в малій кількості, проводиться замір інтенсивності випромінювання на куті, що відповідає максимуму аналітичної лінії.

В машино- та приладобудуванні МРСА застосовується при проведенні досліджень, направлених на розробку нових і вдосконалення існуючих технологічних процесів, а також в сучасних нанотехнологічних процесах.

Поверхні об'єктів напилених іонно-плазмовим методом композиційних матеріалів у вторинних електронах наведено на рис. 2.9–2.12.

На рис. 2.9–2.11 наведено результати дослідження в режимі “вторинних електронів” поверхні порошків Ni-Al і самофлюсуючого сплаву ПГСП-3, а також покриттів на підкладках сталь G08Кп і сталь 45, відповідно.

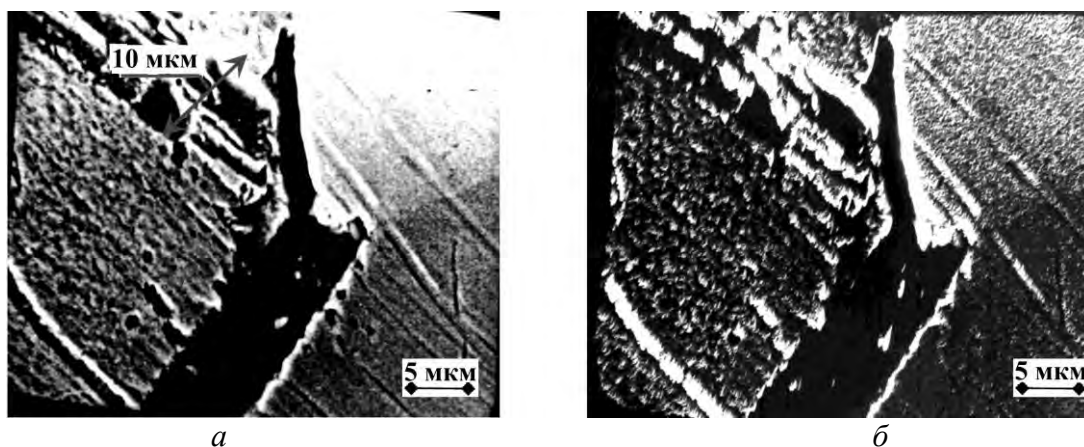


Рисунок 2.9 – Електронно-мікроскопічні зображення поверхні дифузійних шарів Fe-Ni-Cr: топографія, $\times 1650$ (а); Y – модуляція, $\times 1650$ (б).

З отриманих зображень на РЕМ-100 можна визначити розмір частинок, їх морфологію, розподілення по розмірах, характер взаємодії фаз на поверхні, наявність дефектів і пор, тобто якість покриття.

Вивчення мікрорельєфу з отриманих сканограм у вторинних електронах поверхні дозволяє атестувати якість покриття. За зображеннями (рис. 2.7.а, б) поверхні основи (Fe–Армко) і електролітичного покриття Ni-Cr, отриманого з наступним спеціальним високошвидкісним охолодженням, виявлений дифузійний шар товщиною до 10 мкм (рис. 2.9.а) і перехідні шари Fe-Ni та Cr-Fe (1,5...2 мкм), які забезпечують адгезійну міцність формуючого покриття.

На рисунках 2.10–2.11 показано приклади дослідження структури і морфології покриттів в залежності від технологічних умов їх нанесення.

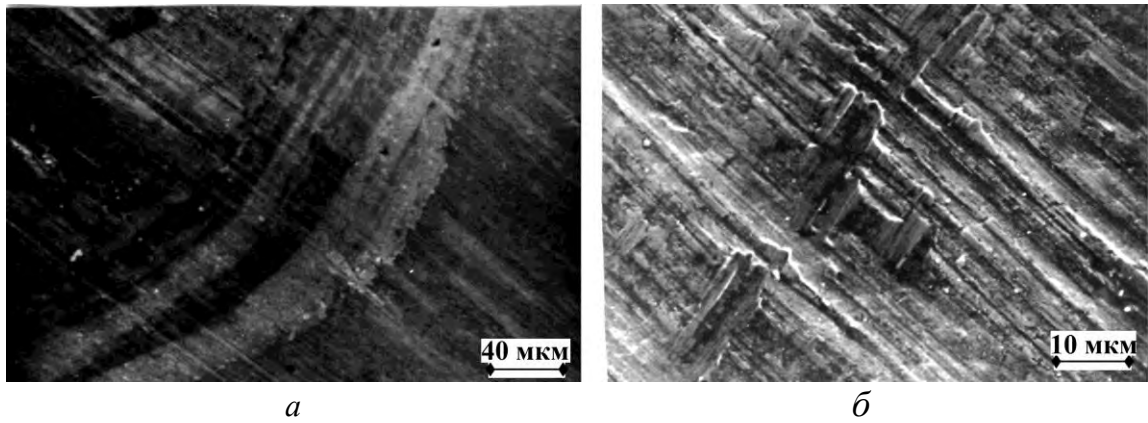


Рисунок 2.10 – Електронно-мікроскопічні зображення поверхні з Ni-Al – покриттям на сталі 08 Кп : $\times 120$ (а); $\times 500$ (б).

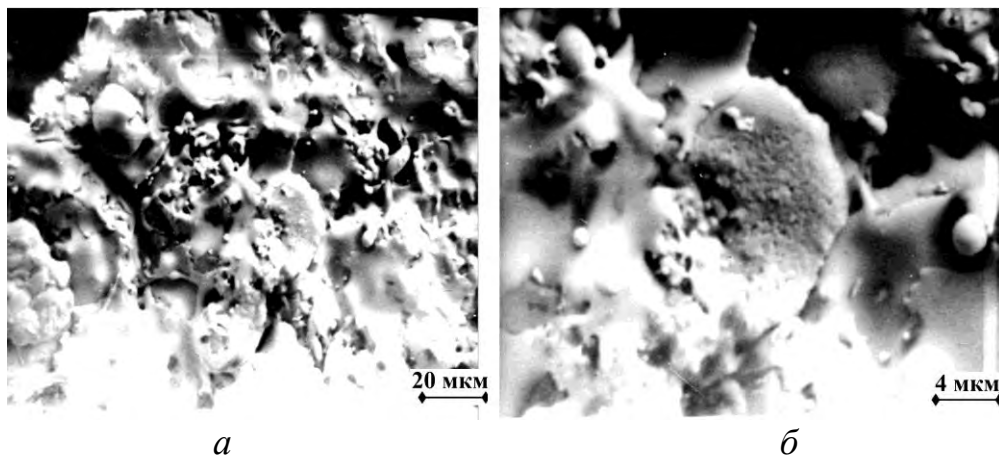


Рисунок 2.11 – Електронно-мікроскопічні зображення поверхні покриття із порошку ПГСР при збільшеннях: $\times 200$ (а); $\times 1000$ (б).

Видимі борозни на поверхні вказують на погану якість металографічного шліфу, що добре виявляються на РЕМ-100 завдяки достатньої глибини різкості.

Результати дослідження, методом растрової електронної мікроскопії, порошоків, що використовуються для отримання плазмових покриттів показано на рисунку 2.12.

За зображеннями поверхні з нанесеними термореагуючими порошками (рис. 2.12.а, б, в) Ni-Al можна відмітити, що ці частинки неправильної форми, розмір їх складає 20...50 мкм і на їх поверхні прикріплені більш менші частинки Ni-Al розміром 1,5...2 мкм.

За зображеннями поверхні порошоків самофлюсуючого сплаву ПГСР-3 можна судити про сферичну форму частинок з поруватою структурою поверхні. (рис 2.13.а, б, в, г). Розмір пор $\sim 0,5$ мкм. Розмір сфер – 40 мкм і менше.

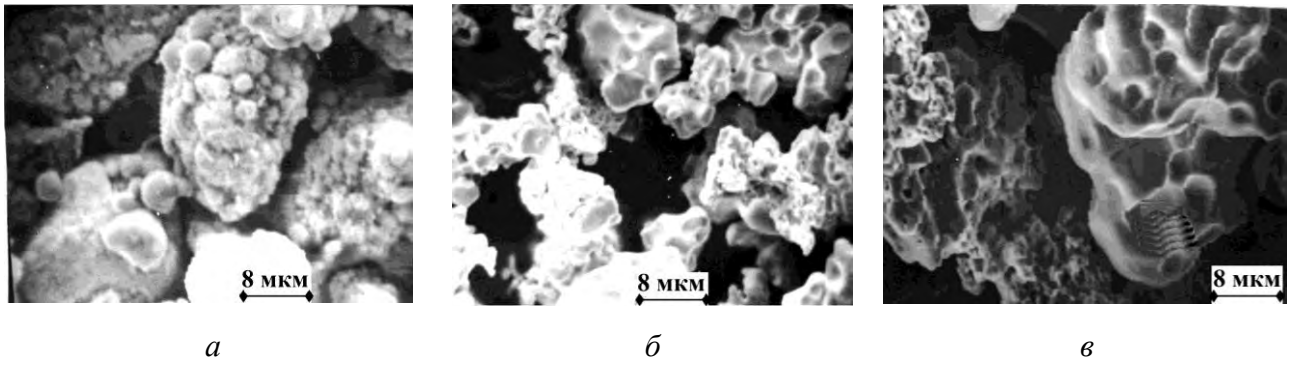


Рисунок 2.12 – Електронно-мікроскопічні зображення, отримані на РЕМ-100, поверхні порошку ПН85Ю15 (Ni-Al), що використовуються для отримання плазмових покриттів (а-в) при збільшеннях: $\times 1000$ (а), $\times 500$ (б), $\times 1000$ (в).

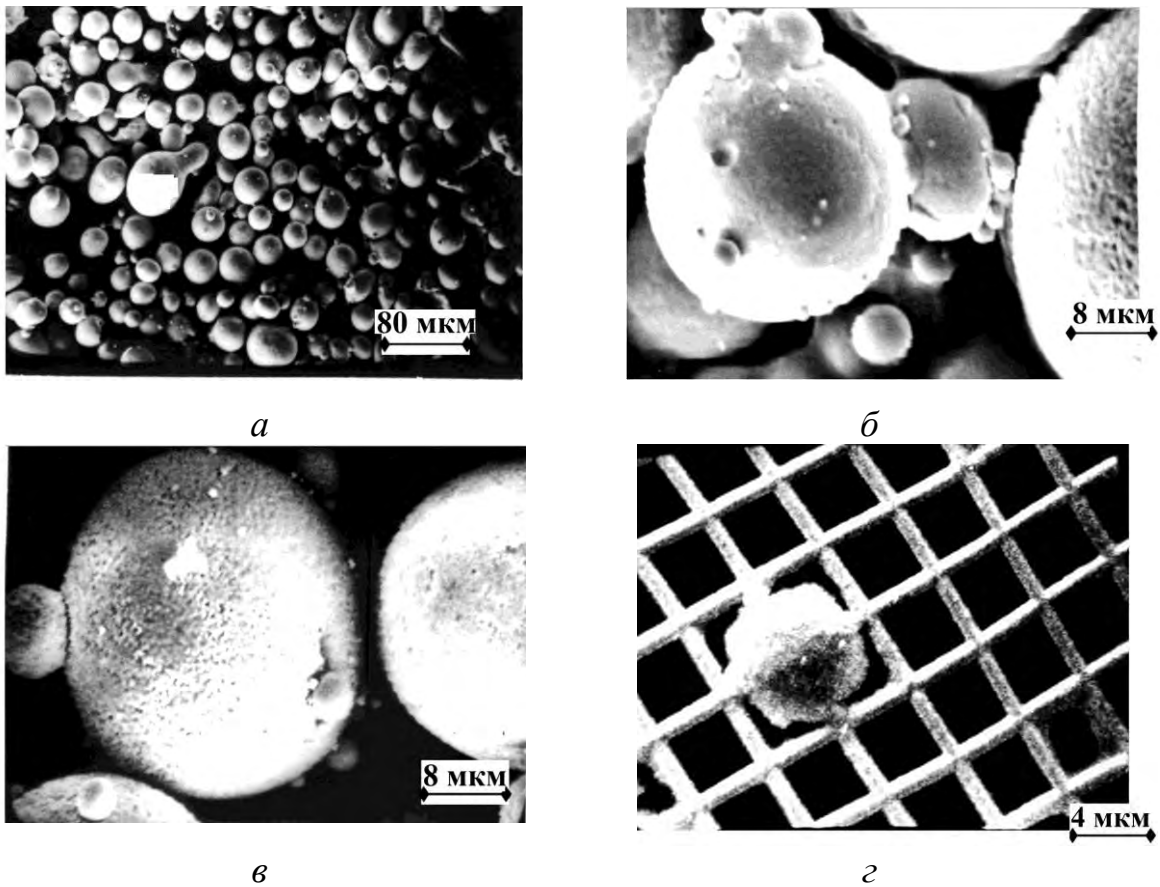


Рисунок 2.13 – Електронно-мікроскопічні зображення отримані на РЕМ-100, поверхні порошку, ПГСП-3 (сплав Ni, Cr, Si, B, Fe): $\times 100$ (а), $\times 1000$ (б), $\times 1000$ (в) та порошку Fe-Fe_xO_y, на решітці $\times 2000$ (г)

Як приклад, розглянемо результати дослідження методом РЕМ для: 2-х компонентного покриття на підкладинці зі скла ($\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CuO}$ у співвідношенні в суміші 1:10 (зразок I) та 3-х компонентне покриття на підкладинці зі скла ($\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{BaCO}_3 + \text{CuO}$ у співвідношенні в суміші 1:5:5 (зразок II).

Зразки отримані на вакуумному посту ВУП-5 методом резистивного термічного напилювання.

Дослідження отриманих зразків проводили на автоемісійному скануючому електронному мікроскопі «ZEISS ULTRA-55» (Німеччина).

Мікроскоп має більшу роздільну здатність, окрім того він може застосовуватися і для отримання додаткової інформації щодо матеріалу й структури об'єкта.

На рисунках 2.14, 2.15 та в таблиці 2.4 представлені результати дослідження.

З отриманих зображень поверхні видно, що покриття рівне, однорідне, але на одному з зображень видно «візерунки», що вказує на певну впорядкованість оксидних елементів в поверхні покриття.

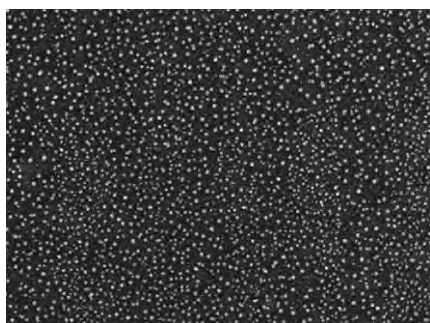


Рисунок 2.14 – Зразок I, топографія на основі CuO з домішкою La_2O_3 $\times 30000$, «ZEISS ULTRA-55»

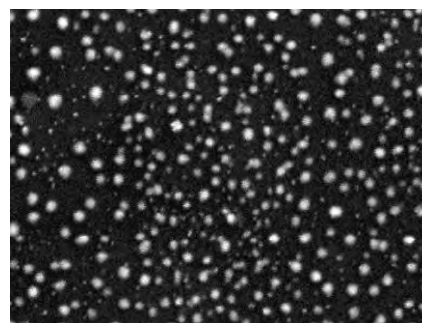


Рисунок 2.15 – Зразок II, топографія на основі $\text{BaO} + \text{CuO}$, $\times 50000$, «ZEISS ULTRA-55»

Таблиця 2.4 – Розподіл елементів в покритті*

Елемент	Ваговий вміст, %	Елемент	Ваговий вміст, %	Елемент	Ваговий вміст, %
C	7...4	Cu	17...28	Ba	0...3
Si	18...23	O	31		

Примітка: * – Відносна похибка 15 %.

При цьому, спектр енергетичної дисперсії елементів у покритті (рис. 2.16, 2.17; таблицях 2.5, 2.6), доводив, що покриття оксидні з найбільшим вмістом кисню $\approx 33\%$, а вміст лантану в обох зразках перевищує 3%.

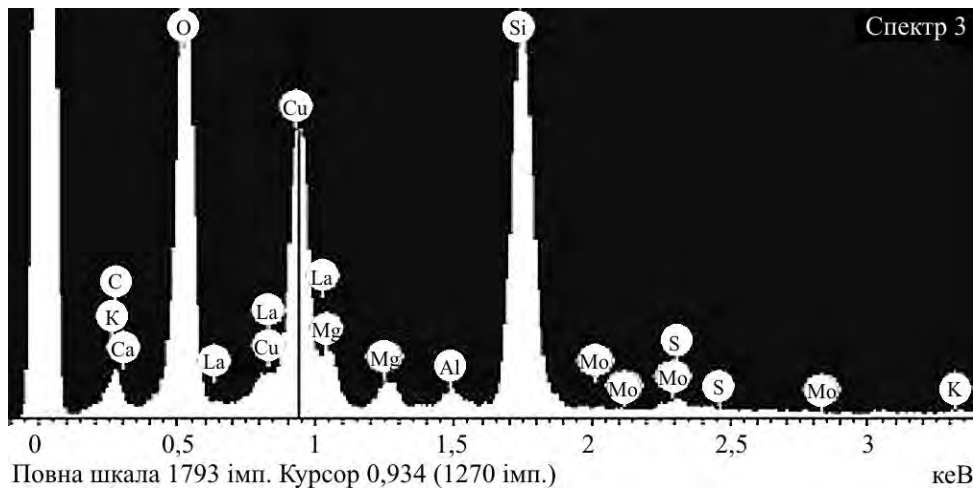


Рисунок 2.16 – Зразок I, спектр енергетичної дисперсії елементів у двокомпонентному покритті на основі CuO з домішкою La_2O_3

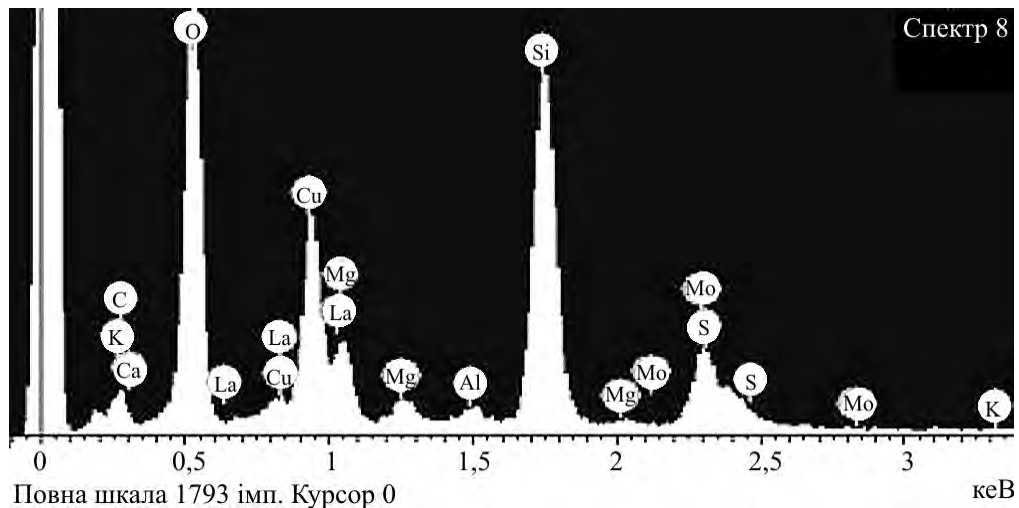


Рисунок 2.17 – Зразок II, спектр енергетичної дисперсії елементів у трьохкомпонентному покритті на основі $\text{BaO}+\text{CuO}$

Таблиця 2.5 – Результати аналізу спектру енергетичної дисперсії елементів у двокомпонентному покритті на основі CuO з домішкою La_2O_3

Елемент	Ваговий %	Атомний %	Елемент	Ваговий %	Атомний %
C K	7,39	15,21	K K	0,39	0,25
O K	31,48	48,60	Ca K	2,40	1,48
Na K	2,78	2,99	Cu L	28,02	10,89
Mg K	1,32	1,34	Mo L	2,71	0,70
Al K	0,57	0,53	Ba L	3,08	0,55
Si K	19,86	17,46	La L	0,00	0,00
S K	0,00	0,00	Всього:	100,00	

Таблиця 2.6 – Результати аналізу спектру енергетичної дисперсії елементів у трьохкомпонентному покритті на основі ВаО+CuО

Елемент	Ваговий %	Атомний %	Елемент	Ваговий %	Атомний %
C K	8,07	16,37	K K	0,13	0,08
O K	33,28	50,66	Ca K	1,90	1,15
Na K	3,77	4,00	Cu L	20,02	7,67
Mg K	0,97	0,97	Mo L	13,92	3,53
Al K	0,49	0,44	Ba L	0,00	0,00
Si K	17,44	15,12	La L	0,00	0,00
S K	0,00	0,00	Всього:	100,00	

Методика комп'ютерного мікрофотометрування електронно-мікроскопічних фотографічних зображень тонких плівок.

Загальні відомості по фотометруванню. Одним із недоліків структурних досліджень аморфних речовин методами електронної мікроскопії до 90-х років минулого століття вважався якісний характер експериментальних результатів.

Це зумовлено тим, що основними носіями структурної інформації на той час були фотоплівки і фотопластинки.

В лабораторіях електронної мікроскопії накопичилися великі масиви таких носіїв, важлива інформація з яких вилучена не більше ніж на половину.

За останні 10 – 15 років в галузі досліджень аморфних речовин досягнуті значні успіхи: пояснюється природа і сутність аморфного стану; чіткіше проявляються принципи формування їх структури; з'являються нові моделі побудови аморфних речовин на різних масштабних рівнях (ближній порядок, проміжний порядок, мезоструктура, наноструктура, мікро- та субструктура).

Перегляд та аналіз старих архівованих експериментальних результатів електронно-мікроскопічних досліджень може забезпечити одержання значного об'єму нової інформації про структуру аморфних речовин.

Важливою умовою цього є максимальне збільшення частки кількісної інформації від електронно-мікроскопічних знімків з використанням сучасних комп'ютерних технологій.

Для розв'язання вказаних задач авторами розроблений метод та пристрій для двовимірного «мікрофотометрування» електронно-мікроскопічних зображень шляхом їх комп'ютерного сканування [21], рис. 2.18.

Основу пристрою складає блок одновимірної (ПЗС) матриці з механічною системою її прецизійного лінійного переміщення (1).

Параметрами цього блоку визначається гранична роздільна здатність пристрою.

В даному випадку досягнуто дозвіл до 50 точок/мм в напрямку матриці та до 35 точок/мм в напрямку її переміщення. Зображення для фотометрування (2) закріплюється на спеціальному столику (3).

Верхня площина столика зроблена прозорою і під нею знаходиться система люмінесцентних ламп, яка забезпечує рівномірне по його площі освітлення.

Для підвищення рівномірності освітлення геометричні розміри ламп значно підвищують розміри зображення. Неробоча область столика поза границями зображення затінювалася непрозорими екранами.

Керування роботою пристрою та параметрами фотометрування здійснюється комп'ютером (5) через інтерфейсну плату (4).

Як з'єднання між платою (4) та комп'ютером (5) використаний стандарт USB-порту.

Процес мікрофотометрування характеризується високою роздільною здатністю, про що свідчать результати електронно-мікроскопічного зображення аморфної плівки GeSb_2 (рис. 2.19).

На рис. 2.19.б представлений також «профіль» розподілу потемніння фотографічного

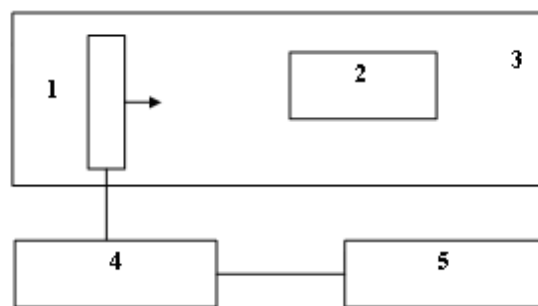


Рисунок 2.18 – Структурна схема пристрою двовимірного «мікрофотометрування» електронно-мікроскопічних фотографічних зображень: 1 – блок одновимірної ПЗС матриці з механічною системою прецизійного лінійного переміщення; 2 – зображення для фотометрування; 3 – столик; 4 – інтерфейсна плата; 5 – ПК

зображення вздовж вибраної прямої на зображенні, який одержано шляхом оцифрування електронно-мікроскопічного зображення.

Результати цифрової обробки свідчать про високу однорідність мікроструктури плівки. Флуктуації її густини у вигляді нанонеоднорідностей не перевищує 1%, а середні їх розміри складають 15 нм.

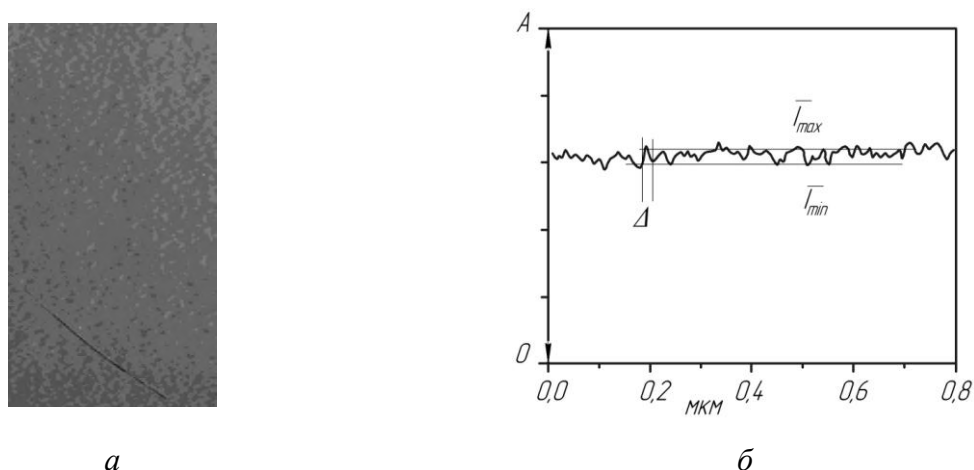


Рисунок 2.19 – Мікрофотометричне електронно-мікроскопічне зображення аморфної плівки GeSb_2 (а) та профіль розподілу контрасту на ньому (б)

Як параметр однорідності наноструктури нам пропонується величина середнього контрасту між «темними» та «світлими» ділянками зображень:

$$K = \frac{\bar{I}_{\max} - \bar{I}_{\min}}{A} 100 \%,$$

де \bar{I}_{\max} – середнє значення інтенсивності піків кривої фотометрування;
 \bar{I}_{\min} – середнє значення інтенсивності «западин» кривої фотометрування;
 A – масштабний коефіцієнт, який відповідає повному діапазону вимірювань інтенсивності кривої фотометрування (в роботі [22] значення коефіцієнта A приймалося $A= 80$ мм) (рис. 2.19.б).

Реальні розміри нанонеоднорідностей визначені як: $D = \Delta \cdot BC$, де Δ – розмір відповідності неоднорідності на кривій фотометрування; B – множник, який об'єднує масштаб фотознімка та фотометрованої кривої; C – масштабний множник, який враховує збільшення електронно-мікроскопічного знімка.

Для одержання реального значення розмірів неоднорідностей та інших особливостей електронно-мікроскопічних зображень L необхідно вимірювати розміри цих особливостей Δ на оцифрованій кривій мікрофотометрованої картини (рис. 2.19.б) та скористатися формулою:

$$L = 0,62 \cdot \frac{\Delta \cdot l_1}{l_2},$$

де l_1 – значення масштабного інтервалу на зображенні; l_2 – довжина масштабного інтервалу на зображенні.

Наприклад, для наведеного на рис. 2.19.а зразка: $l_1 = 0,2$ мкм, $l_2 = 1$ мм.

Результати оцифровування мікрофотометрованих зображень представляються у величинах почорніння, яке вимірюється у відносних величинах. При цьому також враховується фон, який вилучається з величини почорніння в процесі оцифровування.

Неекспонованим ділянкам зображення приписували почорніння, рівне 0%, а повністю затемненим ділянкам – 100%.

Експериментальні дослідження, проведені з різними експозиціями, показали, що лінійна залежність почорніння від експозиційної дози електронного пучка виконується в області P від 20 до 75%.

Саме ця область почорніння використовувалась для одержання кількісної інформації з оцифрованих кривих.

Установка масштабу величини почорніння на мікрофотометрованих кривих здійснювалася за допомогою масштабного множника C , який у даному прикладі дорівнює 1,25% мм.

Тобто, інтервал по вертикалі на оцифрованій кривій в 1 мм відповідає різниці в почорнінні чи величині контрасту на електронно-мікроскопічному зображенні $K=1,25\%$.

На рис. 2.20 наведено електронограму аморфної плівки GeSb_2 , яку отримано шляхом мікрофотометрування відповідної фотопластинки. На цьому ж рисунку представлено дифрактограму, одержану після оцифровування зображення електронограми.

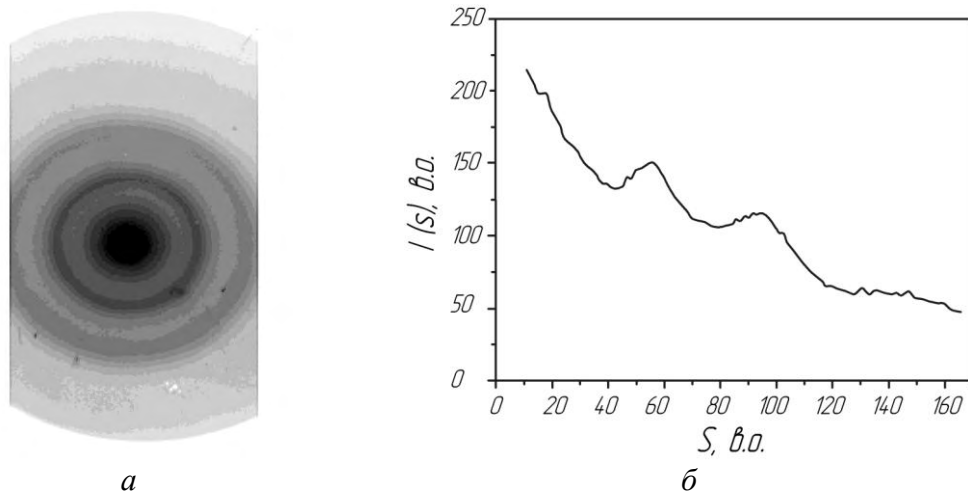


Рисунок 2.18 – Мікрофотометрична електронोगрама аморфної плівки GeSb_2 (а) та її дифрактограма (б), одержана в процесі оцифрування електронोगрама

На дифрактограму нанесено також плавну криву усередненого атомного фактора розсіювання електронів $F^2(s)$ для матеріалу GeSb_2 .

Аналіз графіків $I(s)$ та $F_2(s)$ показав, що процедура мікрофотометрування достатньо точно передає розподіл інтенсивності дифрагованого на аморфній речовині електронного пучка.

Таким чином, мікрофотометрування результатів електронної мікроскопії дозволяє з високим дозволом та контрастністю передати розподіл інтенсивності дифрагованого на аморфній речовині електронного потоку, що, в свою чергу, дозволяє визначати не лише розподіл елементів по поверхні за її хімічним складом, але й отримувати електронोगрама тонких плівок, за якими можна встановити як структуру останніх, так і їхні електронні властивості (наприклад, енергію поверхневої активації).

2.4 Атомно-силова мікроскопія

Серед нових високоточних методик вивчення мікрогеометрії поверхні композиційних матеріалів (КМ) і покриттів, найбільш перспективним методом є метод атомно-силової мікроскопії (АСМ), що має переваги: високу точністю фіксує мікронерівностей поверхні (до одиниць ангстремів) і чутливістю

вимірювальної консолі ($\approx 10^{-8}$ Н), а сам метод відноситься до неруйнуючих методів дослідження не вимагаючи попередньої підготовки матеріалу дослідження і претендує на експресність.

Аналіз мікрогеометрії поверхні покриттів отриманих методом АСМ, як правило, починають з вивчення зображень топограм поверхні, які отримуються зняттям сигналу з п'єзоелектричного чипу на якому на тонкій і довгій консолі закріплений мікрометричний вольфрамовий зонд.

При переміщенні зонду поблизу поверхні досліджуваного зразка, під дією сил притягання (сил Ван-дер-Ваальса) і сил відштовхування (сил Лоренца) проходить вигиб консолі, який призводить до виникнення мілівольтного сигналу на п'єзоелектричному чипі [23, 24].

При цьому важливим в науковому і практичному відношеннях є можливості метода атомно-силової мікроскопії в кількісній оцінці мікрогеометрії поверхні, точної візуалізації топограми як металічних, так і не металічних поверхонь, а також розширення сервісних можливостей – вивчення розподілень мікронерівностей за розмірами, орієнтуванням, висотою.

Методика вивчення мікропрофілю зразків покриттів композиційних матеріалів методом атомно-силової мікроскопії призначена для отримання топограми і дослідження мікрогеометрії поверхні композиційних матеріалів.

Методика вивчення мікрогеометрії поверхні покриттів методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) призначена для дослідження мікрогеометрії поверхні з точністю фіксує мікронерівностей поверхні до $0,2 \text{ \AA}$ і чутливістю консолі до 10^{-8} Н.

Суть методу атомно-силової мікроскопії. Атомно-силова мікроскопія з'явилась як розвиток скануючої тунельної мікроскопії, але закладене в ній принципи дозволяють досліджувати поверхні різних матеріалів – провідників, напівпровідників, а також електричних ізоляторів [25-28].

Метод АСМ полягає в зондуванні поверхні зразка гострою голкою довжиною $1...2 \text{ мкм}$ і діаметром не більше 10 нм . Голка встановлюється на вільному кінці вимірювальної консолі.

Основний принцип роботи АСМ полягає в дії сил міжатомної взаємодії (або сила притягання Ван-дер-Ваальса) зі сторони поверхні зразка на вістрі скануючої голки.

На рис. 2.21 схематично представлена крива залежності міжатомної сили від відстані між вістрями голки і зразка.

Права частина кривої характеризують ситуацію, коли атоми вістря і поверхні розділені великою відстанню.

В міру поступового зближення атоми вістря поступово збільшують силу притягання один до другого.

Сила притягання буде збільшуватися до тих пір, поки атоми не будуть зближені настільки, що їх електронні хмари починають відштовхуватися під дією електростатичних сил.

При поступовому зменшенні міжатомної відстані електростатичне відштовхування експоненційно послаблює силу притягання.

Ці сили зрівнюються при відстані між атомами порядку двох ангстрем, що приблизно складає довжину хімічного зв'язку.

Коли сумарна міжатомна сила стає додатною (відштовхуючою), то це означає, що атоми вступили в контакт.

Відносно контакту між вістрям скануючої голки і поверхнею досліджуваного зразка робота атомно-силового мікроскопу проходить в одному із режимів, відповідно позначеним на рис. 2.21 ділянкам кривої міжатомної взаємодії. Це контактний (статичний) і безконтактний (динамічний) режими, поєднання яких дає режим «tape – mode» [27-32].

При контактному режимі (відомим також як режим відштовхування) вістря скануючої голки АСМ проходить в м'який «фізичний контакт» із зразком.

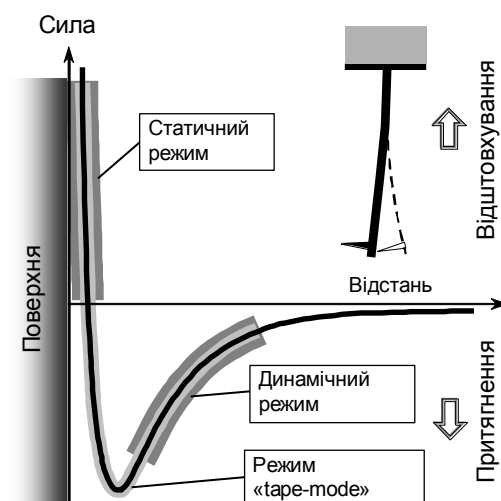


Рисунок 2.21 – Залежність сили міжатомної взаємодії від відстані між вістрям і зразком

Вимірювальна консоль, на вільному кінці якої розміщений зонд, характеризується константою пружності, величина якої повинна бути менше ефективної константи пружності, яка враховує утримання атомів зразка разом.

Нахил кривої на графіку міжатомних сил в області відштовхування, або контакту, досить крутий (рис. 2.21).

Внаслідок цього відштовхуюча сила зрівнює практично любую силу, яка намагається зблизити атоми один з одним. Для АСМ це означає, що якщо вимірювальна консоль притискає вістря голки до поверхні, то швидше зігнеться консоль, ніж наблизиться вістря до атомів зразка, або відбудеться деформація

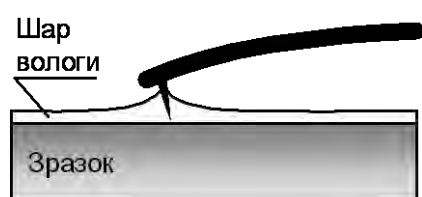


Рисунок 2.22 – Схема виникнення капілярної сили

поверхні зразка.

Для контактного АСМ відштовхуюча міжатомна сила повинна бути зрівноважена іншими зусиллями. Це проходить завдяки наявності двох сил – капілярної і консольної.

Капілярна сила – це дія на вістря скануючої голки зі сторони тонкого шару вологи, зазвичай присутньої на поверхні, що знаходиться в звичайному середовищі.

Капілярна сила виникає, коли адсорбована на поверхні волога починає взаємодіяти із вістрям (рис. 2.22).

Це викликає на вістрі сильну дію сили тяжіння (приблизно 10^{-8} Н), утримуючи його в контакті з поверхнею. Величина капілярної сили залежить від відстані між вістрям і зразком.

Дивлячись на те, що вістря знаходиться в контакті із зразком, капілярна сила повинна бути постійною, оскільки відстань між вістрям і зразком фактично не змінюється. Інша умова, яка дозволяє рахувати капілярну силу постійною, це свідчення про достатню однорідність шару вологи [33].

Фізичні механізми, що відбуваються при роботі вимірювальної консолі подібні до тих, що протікають у стиснутій пружині. Величина і знак (відштовхуюча або тяжіння) «консольної сили» залежить від відхилення консолі і її константи пружності [34].

Сила, що прикладена вимірювальною консоллю контактного режиму АСМ, на відміну від капілярної являється змінною.

Загальне зусилля, яке прикладається зі сторони вістря скануючої голки до зразка, це сума капілярної і консольної сили.

Величина сумарної сили варіюється від 10^{-8} Н (коли вимірювальна консоль відводиться від зразка з таким же зусиллям, як вода притягує вістря до його поверхні) до оптимального робочого діапазону в межах $10^{-7} \dots 10^{-6}$ Н.

В безконтактному режимі, також відомому як режим притягання, АСМ відслідковує сили Ван-дер-Ваальса між вістрям скануючої голки і зразком. Зазор між вістрям і зразком зазвичай складає $5 \dots 10$ нм.

На такій відстані електронні орбіталі атомів вістря скануючої голки починають синхронізувати з електронними орбіталями атомів зразка. В результаті виникає слабке притягання, тому що влюбий момент атоми вістря і зразка поляризуються в одному і тому ж напрямку.

У вільному просторі ці атоми будуть зближуватися до тих пір, поки сильне електростатичне відштовхування, описане вище, не стане переважаючим.

З рисунка 2.21 видно, що в області безконтактної роботи АСМ нахил кривої сил Ван-дер-Ваальса більш пологий, чим при контактній. Такий пологий нахил означає менше відхилення вимірювальної консолі при реакції на зміну величини зазору між вістрям і зразком.

Крім того, в даному випадку необхідно використати більш жорстку консоль, оскільки в протилежному випадку вістря скануючої голки «залипне» на поверхні зразка як тільки наблизиться до неї на достатньо малу відстань, коли почнуть працювати сили притягання.

Але слід враховувати, що жорстка консоль у відповідь на малі сили відштовхування менше чим м'яка, і тому для безконтактного режиму АСМ повинна бути використана більш чутлива схема детектування.

В безконтактному режимі роботи АСМ сумарна сила між вістрям і зразком невелика – зазвичай $\sim 10^{-12}$ Н.

Ця мала сила являється перевагою при дослідженні м'яких і пружних зразків. Є ще одна перевага, яка полягає в тому, що такі зразки, як, наприклад, кремнієві підложки не забруднюються при контакті з вістрям.

При дослідженні жорстких зразків зображення, отримані в контактному і безконтактному режимах, можуть виглядати однаково [23].

Але якщо на поверхні жорсткого зразка лежить, наприклад, декілька моношарів конденсованої вологи, то ці зображення можуть значно розрізнятися. АСМ, працюючий в контакті, буде проникати під шар рідини, відображаючи поверхню зразка, тоді як безконтактний АСМ буде давати зображення поверхні шару вологи (рис. 2.22).

Відносно збудження вимушених коливань вимірювальної консолі АСМ розрізняють два режими – статичний і динамічний.

Якщо коливання модулюються і вимірювальної консолі АСМ, то такий режим називають динамічним, в іншому випадку – статичний.

В статичному режимі сили взаємодії між вістрям голки і поверхнею зразка викликають відхилення вимірювальної консолі, згибаючи її до досягнення статичної рівноваги.

В процесі сканування зразка (при рухові вістря над нерухомим зразком або зразка під нерухомим вістрям) АСМ детектує відхилення консолі, формуючи набір даних про топографію одним із двох методів.

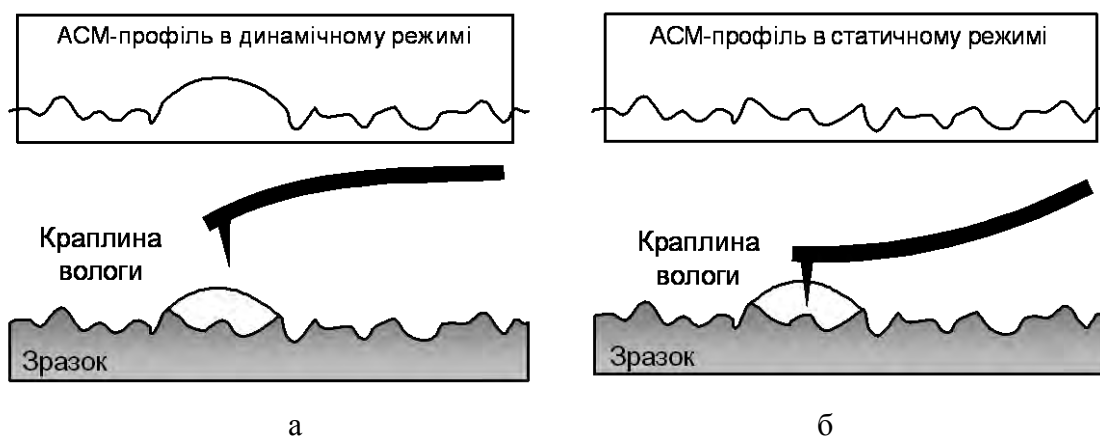


Рисунок 2.22 – АСМ-профілі в динамічному (а) та статичному (б) режимі при наявності на поверхні вологи

В першому режимі, який називається режимом постійної висоти (або режим змінного відхилення), дані про зміну положення консолі у просторі можуть бути безпосередньо використані для формування зразка топографії.

В іншому режимі, який називають режимом постійної сили, відхилення вимірювальної консолі використовується як вхідний параметр для системи зворотного зв'язку, який підтримує величину цього відхилення постійною.

В даному випадку скануючий пристрій рухається вгору і вниз у відповідності з поточними умовами мікрорельєфу поверхні зразка, і на основі даних про ці переміщення формується зображення топографії.

Режим постійної сили зазвичай найбільш розповсюджений у більшості випадків: але швидкість сканування тут обмежена швидкістю реакції системи зворотного зв'язку, де загальна дія, що пред'являється на подібні вістря скануючої голки, добре контролюється. Зображення, отримані в режимі постійної сили, зазвичай легко інтерпретують як зразки топографії.

В динамічному режимі система АСМ модулює механічні коливання вимірювальної консолі на частоті, близькій до резонансної (типіві значення знаходяться в діапазоні 30...300 кГц), з амплітудою в декілька нанометрів.

Величина резонансної частоти залежить від зовнішньої прикладеної сили, і тому в процесі наближення вістря скануючої голки до поверхні зразка вона змінюється, оскільки при цьому змінюється і величина сили Ван-дер-Ваальса.

Відштовхуюча сила стабілізує пружну реакцію консолі і збільшує резонансну частоту, тоді як при дії сили тяжіння спостерігається зворотна картина.

В процесі сканування зразка в динамічному режимі система зворотного зв'язку АСМ рухає скануючий пристрій вгору і вниз, зберігаючи або амплітуду, або резонансну частоту вимірювальної консолі постійною, що дозволяє підтримувати постійним і середню відстань між вістрям і зразком.

Як і при роботі в статичному режимі постійної сили, дані про пошкодження скануючого пристрою використовується для візуалізації топографії.

При такому методі вимірюється і візуалізується поверхня постійного градієнта сил. Чутливість схеми детектування в динамічному режимі забезпечує субангстремну вертикальну різницю на зображеннях.

Для отримання зображень поверхні зразка можна використовувати не тільки дані про переміщення скануючого пристрою («запис по висоті»), а і про зміни в процесі сканування амплітуди або частоти коливань консолі.

У випадку «запису по амплітуді» або «по частоті» виникає можливість візуалізувати розподілення механічних властивостей по поверхні зразка, що дає не менш цінну інформацію, чим дані про його топографію.

Якість результатів, які можна отримати в безконтактному режимі, в значній мірі залежить від використання якісної вимірювальної консолі і скануючої голки [35].

Вимірювальна консоль для безконтактного режиму, як відмічалось, повинна бути значно жорсткіша, чим консоль для контактного АСМ, щоб в процесі коливань вона випадково не доторкнулась поверхні.

Більш того, гостра гілка для безконтактного АСМ навіть більш важлива, чим для контактного: при роботі в безконтактному режимі нахил кривої сил Ван-дер-Ваальса пологий, тому з поверхнею зразка буде взаємодіяти велику кількість атомів вістря.

Умови виконання вимірювань. Згідно технічного опису та інструкції по експлуатації атомно-силового мікроскопу NT-206V робочі умови експлуатації приладу такі:

- умови роботи – відкрите повітря;
- температура навколишнього повітря 22 ± 4 0С;
- відносна вологість повітря (при температурі 220С) не більше 50%;
- атмосферний тиск 760 ± 40 мм.рт.ст.;
- напруга в електронній дузі 220 ± 10 В при частоті струму 50 ± 5 Гц;
- вміст агресивних домішок в повітрі приміщення не повинно перевищувати санітарні норми для «чистої кімнати»;
- додаткова віброізоляція приладу для діапазону частот 4...100 Гц.

Приклад дослідження зразків нанокристалічних плівок SiC [36].

Підготовку до вимірювань мікропрофілю зразків композиційних матеріалів на прикладі нанокристалічної плівки SiC (надалі – SiC) методом атомно-силової мікроскопії відбувається в наступному порядку:

- підготовка зразка до дослідження;
- підготовка атомно-силового мікроскопа до роботи;
- отримання топограми ділянки зразка методом АСМ;
- завершення роботи атомно-силового мікроскопу.

Підготовка зразків до дослідження. Підготовка зразків до дослідження починається з виготовлення тримача, який роблять наклеюванням на одну із сторін металічної шайби діаметром 20 мм двосторонньої клейкої стрічки.

Потім на вільній стороні клейкої стрічки кріпиться зразок, або, у випадку, коли зразок порошкоподібний – розпилюється за допомогою гумової груші.

Залишки порошку, які не приклеїлись ретельно здувають з клейкої стрічки резиною грушею.

Категорично забороняється кріпити клейку стрічку безпосередньо на п'єзосканер приладу.

Підготовка атомно-силового мікроскопу до роботи. Після з'єднання модулів АСМ між собою і їх підключення до ПЕОМ і до електричної дуги, прилад може бути включений, для цього виконуються такі дії:

- включається керуючий комп'ютер (в тому числі і монітор);
- включається блок електроніки управління безпосередньо кнопкою "POWER" на його передній панелі;
- завантажується програма управління АСМ "SurfaceScan";
- активізується панель "Laser" в програмі управління, включається лазер і підсвітлення предметного столика п'єзосканера.

Після цього комплекс готовий до наступного налагодження і роботи.

Вивчення мікрогеометрії на прикладі зразка SiC та оцінка похибок методики. Для обробки і аналізу даних по мікрорельєфу використовується спеціалізована програма Surface Viewer v.6.2, рис. 2.23.

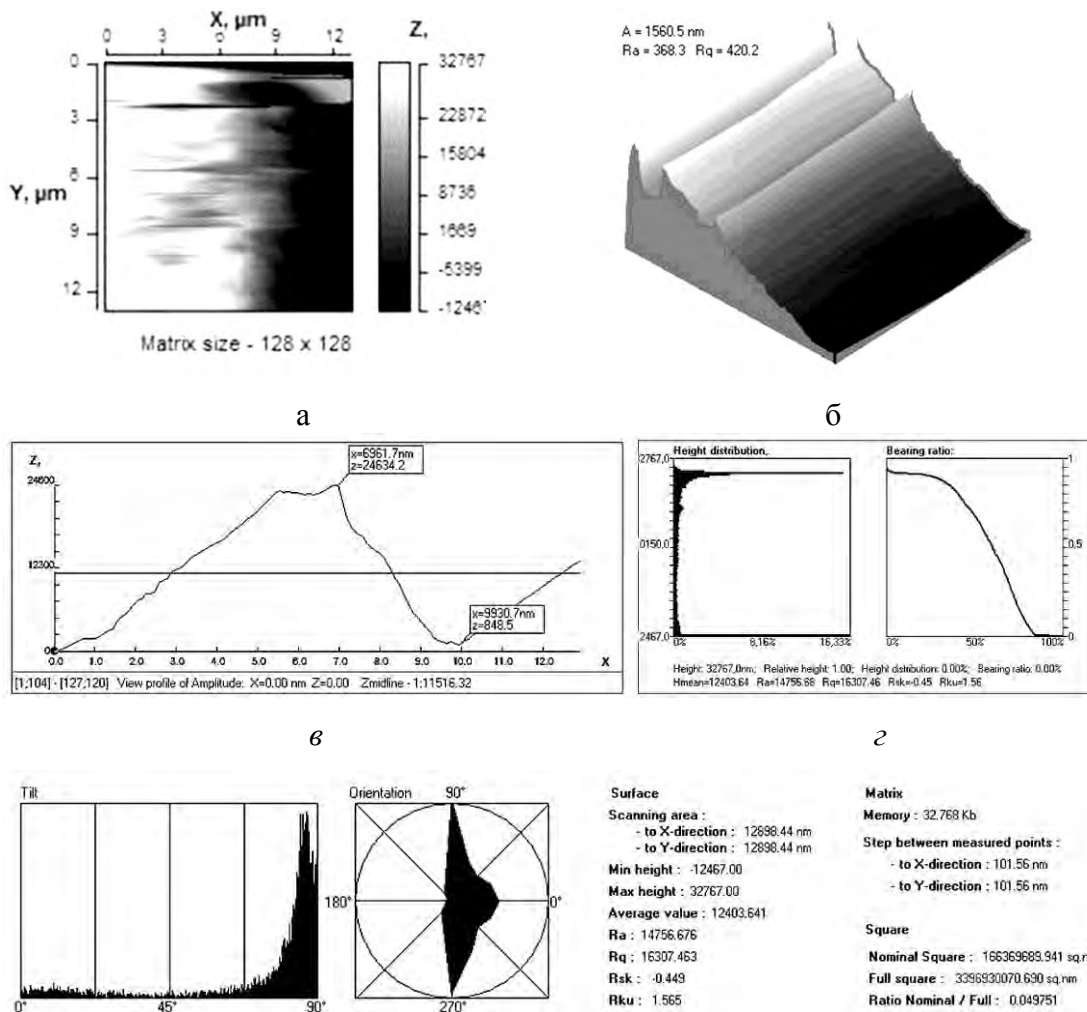


Рисунок 2.23 – Види сервісу, що надаються програмою Surface Viewer v.6.2. (на прикладі зразка SiC): двомірне зображення поверхні (а); трьохмірне зображення поверхні (б); зображення профілю поверхні (в); розподілення висот (г); кутова гістограма (д); інформація про геометричні показники поверхні (е).

Після відкриття зображення отриманого за допомогою АСМ (рис. 2.23.а), користувач має такі види сервісу: трьохмірна візуалізація поверхні (рис. 2.23.б); профілювання поверхні в необхідному січенні (рис. 2.23.в); визначення розподілення висот поверхні (рис. 2.23.г); кутова гістограма (рис. 2.23.д); отримання інформації про геометричні показники поверхні (рис. 2.23.е).

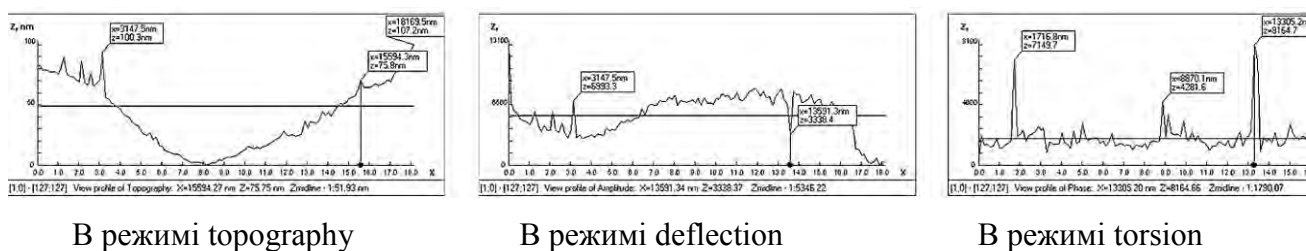
Вивчення мікрогеометрії на прикладі зразка SiC та оцінка похибок методики.

Для обробки і аналізу даних по мікрорельєфу використовується спеціалізована програма Surface Viewer v.6.2.

Обробка та оформлення результатів сканування. Обробка результатів сканування зразка полягає в дослідженні профілю за вибраним направленням площадки, розподілення висот, кутової гістограми та обробка інформації про геометричні показники поверхні.

За допомогою програми Surface Viewer v.6.2. можна побудувати профіль поверхні в необхідному для нас перетині (рис. 2.24).

Після вибору перетину програма, за допомогою випадуючого списку, дозволяє вивести на екран профіль для отриманих даних.



В режимі topography

В режимі deflection

В режимі torsion

Рисунок 2.24 – Профілограма вздовж вісі OX відсканованої ділянки (відступ – 6 мкм) на прикладі зразка SiC

Функція «Show middle line» включає/виключає віддзеркалення середньої лінії профілю.

Функція «Eliminate tilt» інтерактивно видаляє нахил середньої лінії профілю.

Функція «Normalize» інтерактивно нормалізує профіль, що відображається (переміщує горизонтальну лінію початку відліку в нижню точку профілю).

Кнопка «Info» виводить на екран основні характеристики профілю: кількість точок, по яким був побудований профіль, максимальна висота, довжина, площа поверхні, середнє значення, середня висота відхилення, середньоквадратичне відхилення, асиметрія, ексцес.

При необхідності можна зберегти дані профілю в текстовий файл.

Для цього необхідно вибрати пункт меню «SAVE» або відповідну кнопку.

При цьому у файл будуть збережені дані профілю в текстовій формі, а також максимальна висота, фізична довжина поверхні, середнє значення, середня висота відхилення, середньоквадратичне відхилення, асиметрія, ексцес.

Сервіс розподілення висот поверхні (рис. 2.25) має дві діаграми.

Перша діаграма, розміщена зліва показує розподілення висот у відсотках від загального числа висот.

Друга діаграма, яка розміщується з права, показує розподілення суми висот нижче наступної.

Число інтервалів і довжину інтервалу можна встановити на панелі, розміщеної внизу вікна.

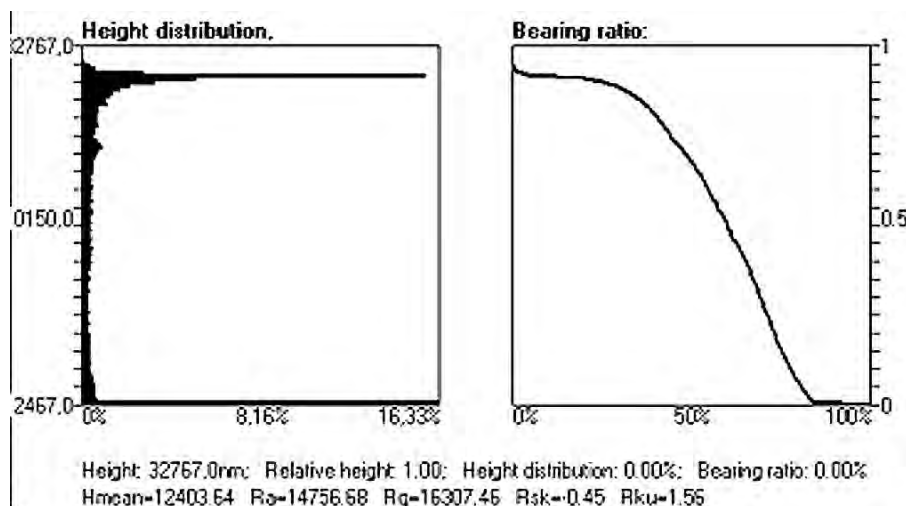


Рисунок 2.25 – Розподілення висот поверхні SiC

Там же можна встановити номер текучої позиції для маркера. Маркер також можна переміщувати мишкою.

Під діаграмами розміщена статусний рядок, який показує текуче положення маркера в абсолютних і відносних одиницях, а також значення діаграми. Нижче вказується середнє значення ($Hmean$), середня висота відхилення (Ra), середньоквадратичне відхилення (Rq), асиметрія (Rku).

При натисненні кнопки «Save Tops» будуть записані усі висоти, розміщені вище значення маркера, інші висоти будуть мати значення маркера, тобто пройде відкидання впадин.

Сервіс «Кутова гістограма» (рис. 2.26) виводить на екран гістограму розподілення кутів нормалей кожної точки поверхні відносно вісі Z , а також полярну діаграму розподілення орієнтацій проєкцій нормалей на площину XY .

Розрахунок проходить для висот вище значення маркера в розміщеному з права вікні. Таким чином, можна, наприклад, аналізувати піки. Під діаграмами виводиться середнє і очікуване значення.

Число інтервалів розбивки редагується на панелі під діаграмою («Number bars» і «Number sectors»).

При необхідності можна зберегти дані діаграм в текстовий файл.

Для цього необхідно вибрати пункт меню «SAVE» або відповідну кнопку меню.

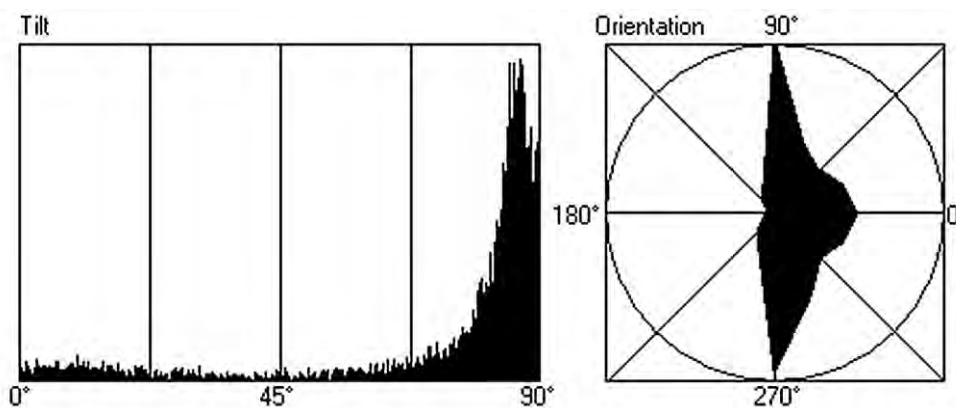


Рисунок 2.26 – Гістограма розподілення кутів нормалей кожної точки поверхні відносно вісі Z зразку SiC

При цьому у файл будуть збережені дані діаграм в текстовій формі, а також середнє і очікуване значення.

Сервіс «Surface Info» – виводить на екран інформацію про поверхню (рис. 2.23.e). При необхідності можна зберегти всі ці дані в текстовий файл. (Для цього необхідно вибрати пункт меню «SAVE» або відповідну кнопку).

Результат вимірювання повинен закінчуватися тим же десятковим розрядом, що і абсолютна похибка вимірювання.

Оцінка похибки методики. Контроль відтворення вимірювань здійснюють по розходженню результатів повторних одиничних сканувань на 3-5 ділянках на різних частинках із однієї партії зразків [37].

Контроль похибок проводять кожний раз перед початком АСМ – дослідження кожного десятого зразка.

Рішення про відтворюваність приймають, якщо виконується умова:

$$\frac{\sum_{i=1}^{3-5} Z_{\max i} - Z_{\min i}}{3-5} \leq 0,01 \cdot D,$$

де Z_{\max} і Z_{\min} – відхилення між найбільшим і найменшим значенням мікрорельєфу на дослідній ділянці; D – норматив оперативного контролю відтворення для двох повторних вимірювань і $P = 0,95$, значення якого для діапазону вимірювань складають [38]:

- для 3 точок на 3 різних зразках складає 56%;
- для 4 точок на 2 різних зразках – 65%; на 4 різних зразках – 75%;
- для 5 точок на 1 зразку – 33%; на 3 різних зразках – 78%; на 5 зразках – 89%.

При незадовільних результатах контролю схожості та відтворенні вимірювань необхідно закінчити, вияснити і усунути причини невідповідності.

Зразками контролю похибок є утвержені в установленому порядку стандартні тест-зразки фірми “Micromasch” або компанії “НТ-МДТ” [30], в якості яких, як правило, виступають прямокутні тест-об’єкти на які літографічною технологією мікроелектроніки наносять періодичні структури певного кроку та висоти.

Атестація тест-об’єктів здійснюється за допомогою методу растрової електронної мікроскопії і дозволяє своєчасно скорегувати як відхилення форми тест-зразка від нормованих значень, так і відхилення форми та розмірів вимірювального зонду АСМ, зменшуючи похибку вимірювання до мінімуму.

Таким чином, у розділі приведено огляд відомих та найбільш поширених в точному приладобудуванні методів випробування структурних та поверхневих особливостей покриттів (профілю, мікронерівностей, тощо), а також наведені приклади методик та обладнання для реалізації таких методів.

Значна увага приділена визначенню профілю, мікронерівностей та стану поверхні покриттів методами профілометрії та мікроскопії.

Визначення профілю, мікронерівностей та стану поверхні покриттів, дозволили встановити, що найбільш ефективними методами є, як відомі класичні методи профілографії та профілометрії, оптичної та електронної мікроскопії, так і сучасний метод атомно-силової мікроскопії. При цьому метод АСМ, з огляду на багатий теоретичний та практичний досвід авторів дозволяє не лише проводити визначення нанорельєфу покриття та діагностування на ньому поверхневих дефектів, але й проводити комплексні дослідження, як стану поверхні, так і її механіко-експлуатаційних характеристик (мікротвердості, зносостійкості, адгезійної міцності, коефіцієнту тертя тощо).

Список використаних джерел до розділу 2

1. Суслов, А. Г. Качество поверхностного слоя деталей машин [Текст] / А.Г. Суслов. – М.: Машиностроение, 2000. – 320 с.
2. Козлов, В. Н. Технология производства световых приборов [Текст] / В.Н. Козлов. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 265 с.
3. Рудзит, Я. А. Шероховатость поверхностей [Текст] / Я.А. Рудзит, Ю.А. Кризберг // Микрогеометрия и эксплуатационные свойства машин. – Зинате, 1983. – С. 55.
4. Whitehouse, D. Handbook of Surface Metrology [Text] / D. Whitehouse. – Bristol, TN, USA: Bristol and Philadelphia Institute of Physics Publishing, 1994. – 988 p.
5. Whitehouse, D. Surface metrology [Text] / D. Whitehouse // Measurement Science Technology. – 1997, iss. 8. – p. 955–972.
6. Leach, R. Introduction to Surface Texture Measurement [Text] / R. Leach // Optical Measurement of Surface Topography. – Berlin, Germany: Springer. – 2011. – p. 1-14.
7. Поліщук, Є. С. Засоби та методи вимірювань неелектричних величин [Текст] / Є.С. Поліщук, М.М. Дорожовець, О.В. Івахів [та ін.]. – Львів: Видавництво «Бескид Біт», 2008. – 618 с.

8. ДСТУ 2413-94 Основні норми взаємозамінності. Шорсткість поверхні. Терміни та визначення [Текст]. – К.: Держстандарт, 1996. – 53 с.
9. Профилметр MarSurf M 400 портативный. Измеритель шероховатости и волнистости поверхности [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://micro-mahr.ru/p26347466-profilometr-marsurf-400.html> (15.07.17).
10. Захватін, В. О. Посібник з мікроскопічної техніки [Текст] / В.О. Захватін. – Львів, 1961. – 71 с.
11. Заказнов, Н. П. Теория оптических систем [Текст] / Н.П. Заказнов, С.И. Кирюшин, В.Н. Кузичев – СПб.: Издательство «Лань», 2008. – 446 с.
12. Кларк, Э. Р. Микроскопические методы исследования материалов [Текст] / Э.Р. Кларк, К.Н. Эберхардт. – М.: Техносфера, 2007. – 375 с.
13. Иванова, Т. А. Проектирование и контроль оптики микроскопов [Текст] / Т.А. Иванова, В.К. Кирилловский. – Л.: Машиностроение, 1984. – 231 с.
14. Суворов, А. Л. Микроскопия в науке и технике [Текст] / А.Л. Суворов. – М.: Наука, 1981. – 136 с.
15. Егорова, О. В. Техническая микроскопия. Практика работы с микроскопами для технических целей [Текст] / О.В. Егорова. – М.: Техносфера, 2007. – 357 с.
16. Антонюк, В. С. Методи та засоби мікроскопії [Текст] / В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, Ю. Ю. Бондаренко, П. В. Петльований, [та ін.]. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2013. – 336 с.
17. Simov, S. Electron microscope study of surface topography by geometrical determination of metric characteristics of surface elements [Text] / S. Simov, S. Simova // J. of Microscopy. – 1985. – V. 137, iss. 1. – pp. 47–55.
18. Полянкевич, А. Н. Электронные микроскопы [Текст] / А.Н. Полянкевич. – Киев, 1976. – 328 с.
19. Хокс, П. Основы электронной оптики [Текст] / П. Хокс, Э. Каспер. – М.: Мир, 1993. – 477 с.

20. Бутенко, Т. І. Вдосконалення методу мас-спектрометричного контролю елементного складу тугоплавких матеріалів [Текст] / Т.І. Бутенко, Р.М. Дідковський, Н.В. Олексієнко, Д.В. Бутенко // Вісник ЧНУ. – 2010. – Вип. 173. – С. 27-35.
21. Игнатович, С. Р. Аппаратурный комплекс для микро- и нанотестирования поверхности материалов и покрытий [Текст] / С.Р. Игнатович, В.Н. Шмаров, И.М. Закиев // Технологические системы. – 2009. – № 5 (49). – С. 72-78.
22. Кучеренко, О. К. Вимірювально-обчислювальний комплекс для контролю якості об'єктів [Текст] / О.К. Кучеренко // Вісті НТУУ «ЖПІ». – 2003. – № 23. – С. 38-45.
23. Антонюк, В. С. Мікроскопія в нанотехнологіях [Текст] / В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, О. В. Верцанова, Ю. Ю. Бондаренко, [та ін.]. – Київ: НТУУ «КПІ», 2014. – 258 с.
24. Надорожняк, Х. О. Метрологічний аналіз та метрологічне забезпечення атомно-силової мікроскопії [Текст] / Х. О. Надорожняк, Л. А. Витвицька, О. С. Литвин, П. М. Литвин, [та ін.] // Методи та прилади контролю якості. – 2011. – № 26. – С. 77-84.
25. Суслов, А. А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) [Текст] / А. А. Суслов, С. А. Чижик // Материалы, Технологии, Инструменты. – 1997. – Т. 2, № 3. – С. 78-89.
26. Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy [Text] / F. J. Giessibl // Reviews of modern physics. – 2003. – Vol.75. – pp. 949-983.
27. Дедкова, Е. Г. Приборы и методы зондовой микроскопии [Текст] / Е. Г. Дедкова. – М.: Можайский полиграфический комбинат, 2011. – 160 с.
28. Birdi, K. S. Scanning Probe Microscopes. Application in Science and Technology [Text] / K. S. Birdi. – Florida, FL, USA: CRC Press LLC, 2003. – 328 p.
29. Bharat, B. Handbook of Nanotechnology [Text] / B. Bharat. – New York, NY, USA: Springer, 2004. – 1258 p.

30. Група компаний НТ-МДТ: Основы СЗМ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ntmdt.ru/spm-basics/view/sfm> (14.01.14).
31. ДСТУ CEN/TR 14748:2015. Неруйнівний контроль. Методологія кваліфікації методів неруйнівного контролю [Текст]. – Київ: Держспоживстандарт України, 2015. – 48 с.
32. Антонюк, В. С. Перспективи використання методу атомно-силової мікроскопії при комплексному контролі елементів приладів точного приладобудування / В. С. Антонюк, Ю. Ю. Бондаренко, М. О. Бондаренко, С. О. Білокін [та ін.] // Перспективні технології та прилади: зб. наук. праць. – 2014. – Вип. 5. – С. 5-9.
33. Билоконь, С. А. Изучение влияния сил адгезии между исследуемой поверхностью и зондом для атомно-силовой микроскопии [Текст] / С.А. Билоконь, М.А. Бондаренко, В.С. Антонюк // Наноинженерия. – М. Машиностроение, 2012. – № 6. – С. 41-48.
34. Рехвиашвили, С. Ш. Новые аспекты в моделировании физических процессов в атомно-силовом микроскопе [Текст]: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.01 / Рехвиашвили Серго Шотович; [Место защиты: Тольяттин. гос. ун-т]. – Нальчик, 2009. – 256 с.
35. Билоконь, С. А. Повышение точности и срока эксплуатации зондов для атомно-силовой микроскопии [Текст] / С.А. Билоконь, О.В. Свиридова, В.С. Антонюк, М.А. Бондаренко [и др.] // Наноинженерия. – М.: Машиностроение, 2013. – № 1. – С. 10-13.
36. Антонюк, В. С. Покриття у приладобудуванні [Текст] / В.С. Антонюк, Г.С. Тимчик, Ю.Ю. Бондаренко [та ін.]. - Київ: НТТУ «КПІ», 2016. – 360 с.
37. Головки, Д. Б. Основы метрології та вимірювань [Текст] / Д.Б. Головки, К.Г. Рего, Ю.О. Скрипник. – Київ: Либідь, 2001. – 408 с.
38. Новицкий, П. В. Оценка погрешностей результатов измерений [Текст] / П.В. Новицкий, И.А. Зограф. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.

РОЗДІЛ 3

ПОВЕРХНЕВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЯКОСТІ ПОКРИТТІВ

В розділі розглянуто відомі та найбільш поширені поверхневі характеристики якості покриттів (твердості, міцності, зносо- та термічної стійкості тощо), а також методи та методики їх визначення.

Проаналізовано основні методи та засоби випробування механічних характеристик покриттів (твердості, міцності, трибологічності, термічної стійкості, тріщиностійкості, тощо), які широко використовуються у виробі точного приладобудування, а також їх переваги та недоліки.

Розглянуті методи випробування механічних характеристик покриттів в приладобудуванні є перспективними, а використання нових методичних підходів і сучасних засобів випробування та проведення вимірювального експерименту виводить сучасні методи на новий якісний рівень.

3.1 Твердість покриттів

Твердість – властивість матеріалу чинити опір пружній і пластичній деформації або руйнуванню при проникненні в поверхневий шар матеріалу іншого, твердішого тіла, що не має залишкової деформації тіла – індентора [1].

Способи визначення твердості залежно від тимчасового характеру прикладеного навантаження і вимірювання опору заглиблення індентора підрозділяють на: статичні, динамічні, кінетичні.

Найбільш поширеними методами визначення твердості покриттів є статичні при яких навантаження до індентора прикладають плавно і поступово, а час витримки під навантаженням регламентується стандартами.

При динамічних методах визначення твердості індентор діє на зразок з певною кінетичною енергією, що витрачається на пружну віддачу і/або формування відбитка.

Динамічну твердість часто називають також твердістю матеріалу при ударі. Твердість при ударі характеризує опір проникнення не лише на поверхні зразка, але і в деякому об'ємі матеріалу.

Кінетичні методи визначення твердості полягають у безперервній реєстрації процесу заглиблення індентора із записом діаграми «навантаження на індентор – глибина впровадження індентора».

Особливість такого підходу полягає в реєстрації усієї кінетики процесу, деформації пружнопластичності матеріалу при використанні індентора, а не тільки кінцевого результату випробувань, як при інших методах.

За принципом прикладеного навантаження способи визначення твердості можна поділити на способи заглиблення, підскакування, дряпання і різання.

Найбільш поширеними визначення твердості є способи заглиблення. Твердість в цьому випадку визначається як опір, що чинить досліджуване тіло впровадженню твердішого індентора і відображає переважно опір поверхневих шарів матеріалу пластичної деформації.

Способи відскоку основані на вимірі твердості за висотою відскоку бойка, що падає на досліджувану поверхню. Твердість при цьому відображає переважно опір пружної деформації. Вимірювання твердості способом відскоку широко застосовують для контролю якості великих виробів і конструкцій з використанням переносних приладів, наприклад, прокатних валків.

Способами дряпання і різання, твердість визначається відповідно як опір матеріалу дряпанню або різанню. Методологічні основи способу дряпання розробив на початку XIX ст. німецький вчений Карл Фрідріх Крістіан Моос (нім. Carl Friedrich Christian Mohs).

Він запропонував шкалу твердості мінералів за здатністю одного мінералу наносити подряпини на поверхню іншого. Ця десятибальна шкала (від тальку №1 до алмазу №10) використовується в мінералогії, а також для оцінки твердості технічної кераміки та монокристалів.

При визначенні твердості усіма методами (окрім мікротвердості) вимірюють інтегральне значення твердості матеріалу.

Величину твердості не можна однозначно переводити в значення інших механічних властивостей матеріалу.

Проте визначення твердості є ефективним способом порівняння один з одним однотипних матеріалів і контролю їх якості.

Контроль твердості за Бринелем. При визначенні твердості цим методом сталеву кульку певного діаметру D вдавлюють в тестований зразок під дією навантаження P , прикладеного перпендикулярно до поверхні зразка, впродовж певного часу. Після зняття навантаження вимірюють діаметр відбитка d .

Твердість за Бринелем регламентована ГОСТ 9012-59 і позначається буквами НВ, і її визначають шляхом ділення навантаження P на площу поверхні сферичного відбитка F , рис.3.1.

Для зручності є таблиці значень твердості за Бринелем і в залежності від діаметра кульки D , діаметра відбитка d і навантаження P . Як індентори використовують поліровані ($Ra < 0,04$ мкм) кульки із сталі ШХ15 з номінальними діаметрами $D = 1; 2; 2,5; 5$ і 10 мм.

Мінімально допустима товщина зразка для коректного вимірювання твердості НВ має бути не менш десятиразової глибини відбитка h . Випробування проводять при кімнатній температурі при відсутності вібрацій і ударів. Час витримки під навантаженням t для чорних металів складає $10 \dots 15$ с, а для кольорових металів і сплавів від 10 до 180 с.

Навантаження для індентора вибирають з урахуванням коефіцієнта $K = P/D^2$, який складає для сталей, чавунів та інших високоміцних сплавів – 30 кгс/мм^2 ; міді, нікелю та їх сплавів – 10 кгс/мм^2 , а для алюмінію, магнію та їх сплавів – 5 кгс/мм^2 .

Наприклад, при випробуванні сталей і чавунів, при діаметрі кульки $D = 10$ мм, навантаження має бути 3000 кгс, а час витримки – $10 \dots 15$ с.

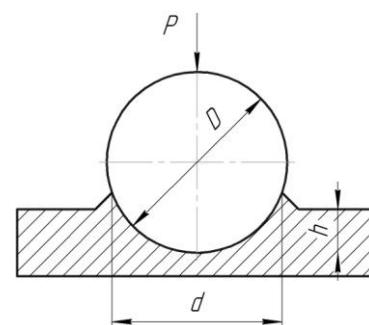


Рисунок 3.1 – Схема вимірювання твердості за Бринелем: P – навантаження; D – діаметр кульки; d, h – діаметр та глибина відбитка

Величина твердості в цьому випадку позначається цифрами з символом НВ (наприклад, 250 НВ), що стоїть після них.

Іноді після букв НВ вказують умови випробувань – НВ $D/P/t$, наприклад: 250 НВ 5/750/25 – твердість за Бринелем 250, отримана при діаметрі кульки $D = 5$ мм, навантаження $P = 750$ кгс і час витримки під ним $t = 25$ с.

Вимірювання твердості за Бринелем не рекомендується застосовувати для сталі з твердістю більше 450 НВ, а для кольорових металів більше 200 НВ.

Контроль твердості за Віккерсом. Метод вимірювання твердості за Віккерсом регламентується ГОСТ 2999-75.

Метод використовують для визначення твердості деталей і металопродукції малої товщини, а також тонких поверхневих шарів, що мають високу твердість.

Твердість за Віккерсом вимірюють шляхом використання алмазного наконечника у формі правильної чотиригранної піраміди під дією навантаження P впродовж часу витримки η , рис.3.2.

Після зняття навантаження вимірюють діагоналі відбитка, що залишився на поверхні матеріалу – d_1 , d_2 і обчислюють їх середнє арифметичне значення – d (мм).

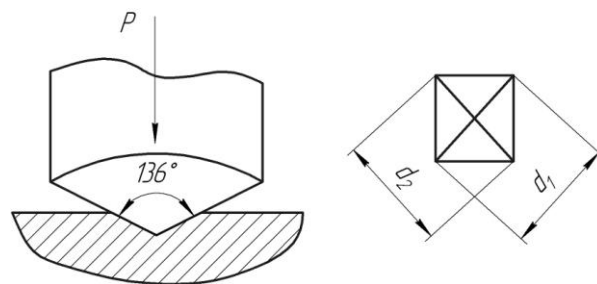


Рисунок 3.2 – Схема вимірювання твердості за Віккерсом: P – навантаження; d_1 , d_2 – діагоналі відбитку

Значення твердості за Віккерсом при стандартних навантаженнях і залежності від довжини діагоналі d (мм) приведені у відповідних таблицях.

При випробуваннях застосовують наступні навантаження P , кгс: 1; 2; 2,5; 3; 5; 10; 20; 30; 50; 100,

Твердість за Віккерсом позначають цифрами, що характеризують величину твердості з символом НВ, що стоїть після нього, наприклад, 200 НВ.

Іноді після символу НВ вказують навантаження і час витримки, наприклад: 200 НВ 10/40 – твердість за Віккерсом, отримана при навантаженні $P = 10$ кгс і часу витримки під навантаженням $t = 40$ с.

Точного переведення твердості за Віккерсом на величини твердості, отриманих іншими методами, або на механічні властивості при розтягуванні не існує і таких переведень (за винятком окремих випадків) слід уникати.

Контроль твердості за Роквелом. Метод вимірювання твердості за Роквелом регламентований ГОСТ 9013-59.

При визначенні твердості цим методом тестований зразок, під дією двох послідовних навантажень, попереднього P_0 і загального P вдавлюють індентор (алмазний конус або сталеву кульку).

При цьому загальне навантаження дорівнює сумі попереднього P_0 (зазвичай $P_0 = 10$ кгс) і основного P_1 навантажень: $P = P_0 + P_1$, рис.3.3.

Після витримки під прикладеним загальним навантаженням P впродовж 3...5 с основне навантаження P_1 знімають і вимірюють глибину проникнення індентора в матеріал h під дією лише попереднього навантаження P_0 .

Твердість за Роквелом вимірюють в умовних одиницях. За одиницю твердості прийнята величина, що відповідає осьовому переміщенню індентора на величину 0,002 мм.

Твердість визначається за шкалою індикатора. Індикатор показує результат віднімання різниці глибин ($h - h_0$), на які вдавлюється індентор під дією двох послідовно прикладених навантажень. Величина h_0 – глибина проникнення індентора в досліджуваний зразок під дією попереднього навантаження P_0 ,

Залежно від форми індентора і навантаження прийнято три вимірювальні шкали: А, В, С (табл.3.1). Найчастіше використовують шкали А і С.

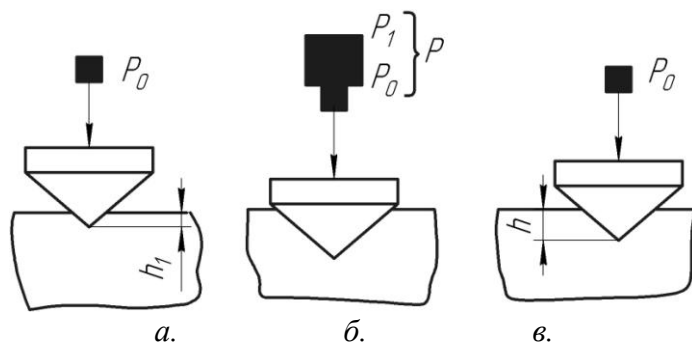


Рисунок 3.3 – Схема вимірювання твердості за Роквелом: попереднє навантаження P_0 індентора (а); витримка індентора під прикладеним загальним навантаженням P (б); вимірювання глибини проникнення індентора в матеріал h під дією навантаження P_0 (в)

Таблиця 3.1 – Шкали, які використовують при вимірі твердості за Роквелом

Шкала	Вживаний індикатор	Навантаження, кгс $P/P_0/P_1$	Сфера застосування
A	Алмазний конус	60/10/50	Матеріали з твердістю HRA 70...85
B	Сталева кулька	100/10/90	Низько- і середньовуглецеві сталі, латуні, бронзи й інші матеріали з твердістю HRB 25...100
C	Алмазний конус	150/10/140	Сталі і сплави з твердістю HRC 20...67

Твердість за Роквелом позначається цифрами, що характеризують величину твердості, з символом HRA, що стоїть після нього, HRB або HRC (залежно від використовуваної шкали вимірювання), наприклад: 28 HRC

Вимірювання твердості за Шором. Метод вимірювання твердості за Шором регламентований ГОСТ 23273-78.

Це основний метод визначення твердості поверхні масивних покриттів, наприклад, прокатних валків при їх виготовленні, постачанні на металургійні підприємства, а також в процесі експлуатації на прокатних станах.

При вимірюванні твердості за Шором боек певної маси з алмазним індентором вільно падає по вертикалі з певної висоти h на досліджувану поверхню, рис.3.4.

Індентор є алмазним наконечником у вигляді тіла обертання з радіусом закруглення $R = 1,0 \pm 0,1$ мм.

Маса бойка разом з алмазним індентором складає 36,0 г.

Як параметр твердості використовується висота відскоку бойка h . За 100 одиниць твердості за Шором приймається певна величина відскоку бойка $h_{100} = 13,6 \pm 0,5$ мм.

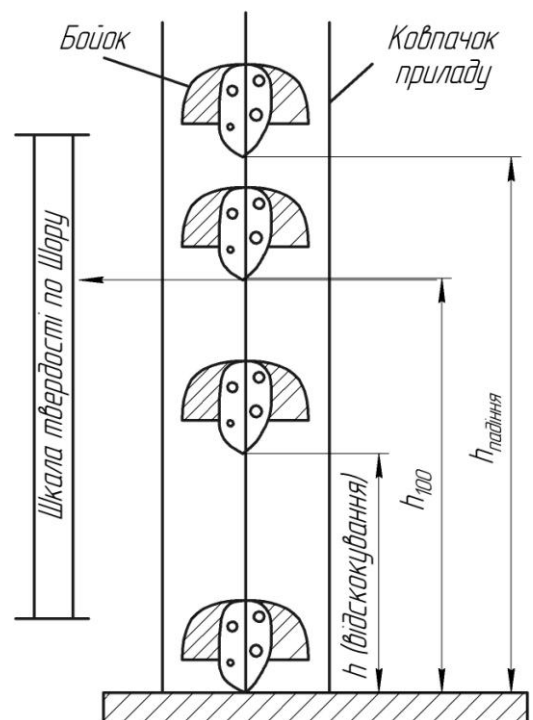


Рисунок 3.4 – Схема вимірювань твердості за Шором

Така твердість відповідає максимальній твердості стабілізованої після загартування на мартенсит вуглецевої евтектоїдної інструментальної сталі згідно ГОСТ 1435-99.

Згідно з стандартом, твердість за Шором вимірюють в діапазоні від 20 до 140 одиниць (HSD). Твердість за Шором позначається цифрами, які характеризують величину твердості і позначенням HSD, що стоїть після, наприклад, 95 HSD. Величина твердості вказується з округленням до цілого числа.

Визначення мікротвердості. Метод вимірювання мікротвердості регламентований ГОСТ 9450-76.

Визначення мікротвердості (твердості в мікроскопічно малих об'ємах) проводять при дослідженні окремих структурних складових сплавів, тонких покриттів, а також, при вимірюванні твердості дрібних деталей.

Прилад для визначення мікротвердості складається з механізму для заглиблення алмазної пірамідки під невеликим навантаженням і металографічного мікроскопу.

У досліджувану поверхню вдавлюють алмазну пірамідку з навантаженням 0,05...5 Н.

Мікротвердість вимірюють шляхом заглиблення в зразок (виріб) алмазного індентора під дією статичного навантаження P з певним часом витримки t .

Твердість визначають (як і за Віккерсом) діленням прикладеного навантаження P в Н або кгс на умовну площу бічної поверхні отриманого відбитка в мм^2 .

Основним варіантом випробування є так званий метод відновленого відбитка, коли розміри відбитків визначаються після зняття навантаження.

Для випадку, коли потрібно визначення додаткових характеристик матеріалу (пружне відновлення, релаксація, повзучість при кімнатній температурі тощо) допускається проведення випробування методом невідновленого відбитка.

При цьому розміри такого відбитка визначають на глибині на яку проникає індентор при максимальному навантаженні на нього.

Практично мікротвердість визначають за стандартними таблицями для конкретної форми індентора, навантаження P і отриманих у випробуванні розмірів діагоналей відбитку.

Як індентори використовують алмазні наконечники різних форм і розмірів залежно від призначення дослідження мікротвердості.

Основним і найбільш поширеним наконечником є чотиригранна алмазна піраміда з квадратною основою (за формою подібна до індентора, що застосовується при визначенні твердості за Віккерсом).

Мікротвердість позначають цифрами, що характеризують величину твердості з символом H , що стоїть перед ними, з вказівкою індексу форми наконечника, наприклад, позначення $H_{\square} = 3000$ означає, що величина мікротвердості становить 3000 Н/мм^2 і отримана при випробуванні індентором у формі чотирьохгранної піраміди.

Допускається вказувати після індексу форми наконечника величину навантаження, що додається, наприклад: $H_{\square,0,196} = 3000$ – величина мікротвердості 3000 Н/мм^2 , отримана при випробуванні індентором у формі чотирьохгранної піраміди при навантаженні на нього $0,196 \text{ Н}$.

Розмірність мікротвердості (Н/мм^2 або кгс/мм^2) зазвичай не вказують. Якщо мікротвердість визначали за методом невідновленого відбитку, то до індексу форми наконечника додають букву h ($H_{\square h}$).

Співвідношення значень твердості. При зіставленні значень твердості, отриманих різними методами, між собою і з механічними властивостями матеріалів необхідно пам'ятати, що приведені в літературних джерелах таблиці або залежності для такого порівняльного переведення є чисто емпіричними.

Фізичного сенсу таке переведення немає, оскільки при впровадженні різних за формою і розмірам інденторів та з різним навантаженням, твердість визначається при абсолютно різних напружених станах матеріалу.

Навіть при одному і тому ж способі вимірювання твердості її значення залежить від навантаження: при менших навантаженнях значення твердості виходять більш високими, рис.3.5.

Вище розглянуто основні методи контролю твердості. Існують й інші методики контролю, які основані на непрямим вимірах значень механічних властивостей. Наприклад, електричні, магнітні, акустичні тощо.

Усі ці методи основані на складанні експериментальних кореляційних таблиць "вимірюваний параметр – параметр механічних властивостей", де усі параметри – постійні (хімічний склад металу, номер плавки, кількість забруднень), а змінюються лише табличні параметри. У той же час, твердість покриттів, отриманих електролітичним шляхом, значно вище за твердість металевих покриттів, отриманих іншими методами.

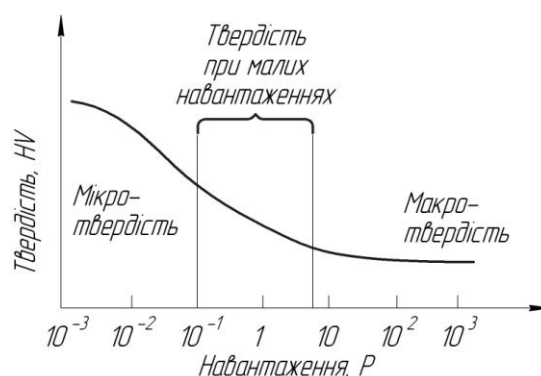


Рисунок 3.5 – Залежність твердості за Вікерсом (HV) від досліджуваного навантаження P

Відомо, що твердість електролітичного покриття значною мірою залежить від структури осаду. Вимірювання твердості покриттів пов'язане з істотними труднощами, зокрема, з впливом твердості основного металу, особливо при невеликій товщині покриття.

Найбільш точним і зручним при вимірюванні твердості, за умови статичного заглиблення алмазної пірамідки при малому навантаженні (від 0,02 до 2 Н), є метод вимірювання мікротвердості, наприклад, за Вікерсом.

Мікротвердість HV прямопропорційна навантаженню P та зворотно пропорційна умовній площі бічної поверхні F отриманого відбитку:

$$HV = \frac{2P \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2},$$

де d – середнє арифметичне значення довжин двох діагоналей відбитку після зняття навантаження, мм; $\alpha = 136^\circ$ - кут при вершині піраміди.

Вимірювання проводять приладами ПМТ-2, ПМТ-3.

При цьому для правильного визначення мікротвердості електролітичних покриттів (особливо, якщо матеріал основи менш твердий за матеріал покриття) необхідно знати мінімальну товщину шару покриття, при якому метал основи не робитиме впливу, що здійснює спотворюючу дію на точність вимірювання.

В цьому випадку мінімальна товщина l електролітичного покриття визначається за формулою:

$$l = \frac{H_1 - H_2 d}{420},$$

де H_1, H_2 – відповідно, мікротвердості покриття і основи при діагоналі відбитку 10 мкм (МПа); d – фактична довжина діагоналі відбитка, мкм.

Визначення твердості наноплівок. Існуючі методи вимірювання твердості або не дозволяють вимірювати твердість тонких покриттів (ГОСТ 9450-76 Вимірювання твердості заглибленням алмазних наконечників), або використовують складне і дороге устаткування – нанотвердоміри.

До того ж виміряні фізичні величини вимагають додаткової інтерпретації для визначення твердості. Для вимірювання твердості наноплівок запропонований метод відновленого відбитку, що отримується в умовах статичного навантаження, але при продавлюванні індентором покриття.

Для реалізації методу застосовують стандартний твердомір, відповідно до вимог ТУ 3-3.1377-83 "Прилади для вимірювання мікротвердості", з алмазним індентором у формі чотиригранної піраміди з квадратною основою і кутом при вершині 136° . Суть методу полягає в тому, що композиція, яка складається з основи і наноплівки (покриття), може розглядатися як двофазна статистична система, в якій одну фазу складає матеріал покриття, другу – матеріал основи.

Властивості таких систем відносяться до правила адитивності, і тому для такої композиції можна записати:

$$HV_{\text{комп}} = n HV_{\text{пок}} + (1 - n) HV_{\text{осн}},$$

де $HV_{\text{комп}}$, $HV_{\text{пок}}$ та $HV_{\text{осн}}$ – відповідно, твердість композиції, покриття і основи; n – доля твердості покриття в твердості композиції.

Звідси:

$$HV_{пок} = \frac{HV_{ком} - 1 - n \cdot HV_{осн}}{n}.$$

Величина n може бути визначена як відношення площі відбитку індентора, що діє на покриття $S_{пок}$, до площі усього відбитку індентора, що діє на композицію $S_{ком}$:

$$n = \frac{S_{пок}}{S_{ком}}.$$

З урахуванням співвідношення між глибиною проникнення індентора h і довжиною діагоналі відбитку від нього d (для індентора піраміди: $\frac{h}{d} = 0,14$)

визначають відношення площ через параметри відбитку:

$$n = \frac{S_{пок}}{S_{ком}} = \frac{S_{ком} - S_{осн}}{S_{ком}} = 1 - \frac{S_{осн}}{S_{ком}} = 1 - \frac{d_{осн}^2}{d_{ком}^2} = 1 - \frac{h_{ком} - h_{пок}^2}{h_{ком}^2},$$

де $S_{осн}$ – площа відбитку індентора, що діє на основу; $d_{ком}$, $d_{осн}$ – діагональ відбитка індентора, що діє, відповідно, на усю композицію і на основу; $h_{ком}$, $h_{осн}$, $h_{пок}$ – глибина проникнення індентора, що діє, відповідно, на усю композицію – на основу і на покриття.

Визначають твердість покриття наступним чином:

- заміряють товщину покриття $h_{пок}$ будь-яким з відомих способів, наприклад електронно-мікроскопічним, за допомогою інтерферометра, методом зважування тощо;
- заміряють і розраховують твердість матеріалу основи $HV_{осн}$ (без покриття) по методу відновленого відбитка (ГОСТ 9450-76), при якому вимірюють діагональ відбитка d після зняття навантаження P .
- визначають твердість композиції $HV_{ком}$ згідно ГОСТ 9450-76, при цьому навантаження на індентор P задають так, щоб забезпечити продавлювання покриття;
- визначають $h_{ком}$
- визначають n і розраховують значення $HV_{пок}$.

Вимірювання мікротвердості кремнієвим зондом атомно-силового мікроскопа (АСМ).

Процес проникнення індентора АСМ в досліджувану поверхню полягає в наступному [32]. При зростанні сили вдавлювання індентора до значень $P = 700 \dots 800$ мкН змінюється тип деформації поверхні зразка від пружної до пластичної.

Межі між пружною і пластичною деформаціями залежать від радіуса вістря індентора, природи матеріалу та від величини навантаження.

Наприклад, при радіусі вістря індентора $R = 100 \dots 200$ нм перехід відбувається при навантаженні в десятки – сотні мікроньютонів, чому відповідає глибина відбитку в одиниці – десятки нанометрів.

Процес проникнення індентора АСМ в досліджувану поверхню полягає в наступному. При зростанні сили вдавлювання індентора до значень $P = 700 \dots 800$ мкН змінюється тип деформації поверхні від пружної до пластичної.

Межі між пружною і пластичною деформаціями залежать від радіуса вістря індентора, природи матеріалу та від величини навантаження.

Наприклад, при радіусі вістря індентора $R = 100 \dots 200$ нм перехід відбувається при навантаженні в десятки – сотні мікроньютонів, чому відповідає глибина відбитку в одиниці – десятки нанометрів.

Значення мікротвердості досліджуваного матеріалу при цьому визначається за формулою [2-10]:

$$H = \frac{F_{max}}{k \cdot A_c},$$

де F_{max} – максимальне навантаження на зонд при індентуванні; A_c – площа проекції контакту між зондом і поверхнею досліджуваного матеріалу; k – коефіцієнт, що враховує форму індентора:

$$k = \frac{F_{max}}{H \cdot A_c}.$$

Для якісного визначення мікротвердості досліджуваного матеріалу слід дотримуватись наступних умов:

- плавне проникнення зонда в зразок протягом 2...8 с;
- плавне зняття основного зусилля через 1...5 с після прикладення максимального зусилля;
- відстань між центрами двох сусідніх відбитків індентора повинна дорівнювати не менше чотирьох діаметрів індентора;
- відстань від центру до краю зразка повинна дорівнювати не менше 2,5 діаметрів індентора;
- після заміни індентора, перші три вимірювання проводяться не враховуючі їх результати.

Мікротвердість покриттів за методом АСМ визначають за кривою «підведення-відведення» індентора – кремнієвого конічного зонда (рис.3.6).

За цією кривою визначають глибину проникнення зонда в зразок та площу проекції відбитка під максимальним навантаженням [11].

Мікротвердість досліджуваного покриття визначають за формулами:

- при проникненні зонда в поверхню на глибину $h \leq 10$ нм:

$$A_c = \pi \cdot r \cdot h_c ;$$

- при проникненні зонда в поверхню на глибину $h > 10$ нм:

$$A_c = \frac{\pi \cdot r_1 + r \cdot h_c - r}{\cos \varphi} + \pi \cdot r^2 ,$$

де r – радіус вістря зонда; h_c – глибина відбитку під максимальним навантаженням; r_1 – радіус основи зонда; $r_1 = h_c \cdot \operatorname{tg} \varphi$; φ – кут нахилу вершини конічного зонда (для зондів CSC38 $\varphi = 25^\circ$).

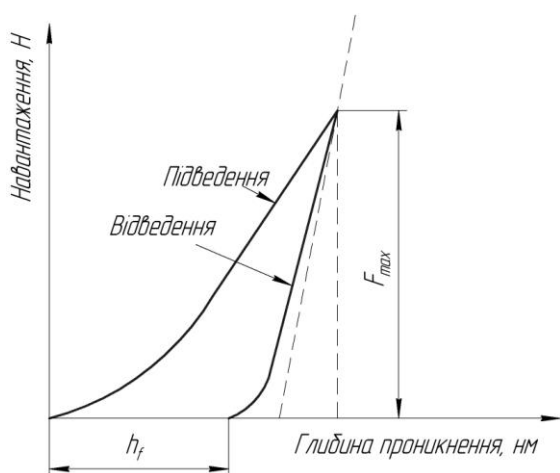


Рисунок 3.6 – Загальний вигляд кривої «підведення-відведення» зонда АСМ до поверхні:

h_f – глибина проникнення зонда в зразок;
 F_{max} – максимальне навантаження на зонд

Зробивши підстановку значення r_1 отримаємо:

$$A_c = \frac{\pi \cdot h_c \cdot \operatorname{tg} \varphi + r \cdot h_c - r}{\cos \varphi} + \pi \cdot r^2$$

або, після спрощення ($\cos \varphi = 0,906$; $\operatorname{tg} \varphi = 0,466$) отримаємо:

$$A_c \approx 1,1 \cdot \pi \cdot 0,466 \cdot h_c + r \cdot h_c - r + \pi \cdot r^2.$$

Визначення мікротвердості досліджуваного покриття проводять за формулою:

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c},$$

де F_{\max} – максимальне навантаження на зонд при індентуванні; A_c – площа проєкції контакту між зондом і поверхнею досліджуваного зразка

Для контролю похибки вимірювання мікротвердості за методом АСМ проводиться контрольне вимірювання зразка, що має стабільне значення мікротвердості (як контрольний зразок використовують плавлений кварц).

Порівняння отриманих результатів дослідження здійснюється за довідковими даними, або з даними, отриманими атестованим методом.

При вимірюванні мікротвердості кремнієвим зондом атомно-силового мікроскопа, як атестований метод, використовують метод мікроіндентування за Вікерсом із застосуванням алмазної пірамідки.

Таким чином, серед методів визначення твердості (мікротвердості) покриттів слід виділити метод мікроіндентування за Вікерсом із застосуванням алмазної пірамідки, за допомогою якого можна високоточно та швидко визначити мікротвердість покриття.

В той же час застосування методики вимірювання мікротвердості тонких покриттів із залученням методу АСМ дає можливість не лише враховувати навали та релаксаційне відновлення матеріалу поверхні покриття, але й високоточно визначати нанотвердість такого покриття виключаючи вплив матеріалу поверхні основи.

3.2 Міцність покриттів

Міцність покриттів на межі розділу. Міцність покриттів на межі розділу називають міцністю зчеплення або адгезійною міцністю (ζ_a).

Для внутрішніх покриттів і покриттів, що формуються на розплавленій поверхні, відсутня чітка межа розділу, тому цей параметр якості покриття для них не визначається [12].

Залежно від технології нанесення і товщини покриття існує безліч методів оцінки адгезійної міцності.

Випробування на відрив. При випробуванні на відрив створюють напруження на межі розділу покриття з основним матеріалом, для чого використовують різновиди клейових або паяних, а також штифтових методик.

Статистика показала, що при випробуваннях часто відбувається відрив не лише по поверхні розділу, але і з матеріалом покриття. Таке руйнування наймовірніше при невисокій когезійній міцності покриття і наявності в ньому різних несучільностей.

Звичайне руйнування циліндричного стику розпочинається з периферії зразка і потім поширюється на іншу площу.

Нерівномірне руйнування поверхні покриття, обумовлене одночасною дією не лише нормального напруження, але і частково дотичних, не дозволяє отримати істинні значення адгезійної міцності покриття.

Слід зазначити, що при випробуванні на відрив за штифтовою методикою необхідна товщина схеми випробування на відрив.

Клейові або паяні проби покриття повинна складати не менше 0,2...0,3 мм, що унеможлиблює зрізання покриття вздовж периферії зразка.

Штифтові проби найбільш придатні для оцінки адгезійної міцності порошкових покриттів і менш придатні для твердофазних.

На рис.3.7, *a* і *б* приведені конструктивні можуть бути використані для будь-яких покриттів.

Товщина покриття, як правило, не регламентується.

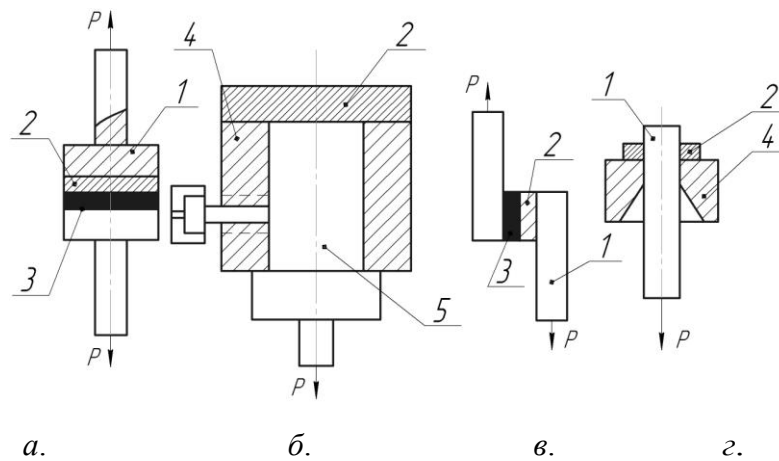


Рисунок 3.7 – Схеми випробувань покриттів на відрив (*а, б*) і на зрушення (*в, г*):
 клейова (паяна) методика (*а*); штифтова методика (*б*); зрушення по клею або припою (*в*);
 зріз покриття припою (*г*); 1 – зразок; 2 – покриття; 3 – клей або припій; 4 – втулка-зразок;
 5 – штифт; *P* – прикладене навантаження

Слід враховувати можливість капілярного затікання клею або припою в несучільні покриття в процесі виготовлення проби. За наявності наскрізної пористості відбувається збільшення адгезійної міцності початкового зразка.

Випробування на зріз (зрушення). При цьому методі випробувань застосовують клейові (паяні) або штифтові проби.

При випробуваннях нерівномірне навантаження зразків по покриттю затрудняє отримання точних значень міцності зчеплення при зрушенні. Конструктивні схеми зразків випробування на зріз представлені на рис.3.7. *в, г*.

Розрахунок адгезійної міцності покриттів (ζ_a) виконують за формулою:

$$\sigma_a = \frac{P}{F},$$

де *P* – зусилля руйнування; *F* – площа випробовуваного покриття.

Випробування адгезійної міцності покриттів дозволили виявити ряд закономірностей, отриманих в однакових умовах нанесення покриттів:

1. Вплив розмірного чинника. Наприклад, при випробуванні на відрив зі збільшенням діаметру напиленого зразка міцність зчеплення істотно зростає.
2. Вплив товщини покриття. При газотермічному напиленні (порошкові покриття) міцність зчеплення різко падає зі збільшенням товщини покриття.

3. Вплив методу випробування. У більшості випадків міцність при випробуванні на зрушення значно більш висока, ніж при випробуванні з відривом покриття $\zeta_{\text{від}}$.

Разом з кількісними оцінками адгезійної міцності покриттів широко використовуються і якісні.

Їх доцільність полягає в зіставленні отриманих результатів стосовно конкретних технологій.

Найбільше застосування отримали наступні методики: випробування на вигин; випробування дряпанням; випробування циклічним ударним навантаженням і випробування заглибленням.

Випробування на вигин. Випробування на вигин широко застосовують для крихких покриттів (хром, деякі полімери, тощо). Для випробування на вигин застосовують плоскі зразки прямокутного або круглого поперечного перерізу.

В процесі вигину на поверхні покриття з'являється тріщина, а якісний показник результату випробування оцінюється по куту вигину.

Найчастіше випробування проводять зосередженим навантаженням на зразок, що лежить на двох опорах. При вигині нижні шари матеріалу основи відчують розтягнення, а верхні шари покриття – стиснення.

При випробуванні на вигин усувається важливий недолік випробування на розтягнення – вплив перекосів при навантаженні, що особливо критично для крихких матеріалів.

Тому, випробування на вигин виробляються при порівняно повільному додаванні навантаження, що дозволяє їх віднести до розряду статичних.

Випробування дряпанням. При використанні методу дряпання, по поверхні переміщують гострий алмазний наконечник – різець або еталонний мінерал. Таким різцем поверхня покриття прорізається двома паралельними канавками, а відшарування відбувається при мінімальній відстані між утвореними канавками.

Мірою твердості в даному методі є величина зусилля, з яким протягається наконечник, ширина та об'єм подряпини.

На практиці широко застосовується шкала Мооса – десятибальна шкала твердості мінералів, за якою розрізняють десять ступенів твердості.

Відносна твердість мінералів за цією шкалою визначається шляхом дряпання мінералу, який досліджується, гострими краями еталонних мінералів (пасивна твердість) або дряпання еталонних мінералів досліджуваним зразком (активна твердість).

Еталонами є: 1 – тальк, 2 – гіпс, 3 – кальцит, 4 – флюорит, 5 – апатит, 6 – ортоклаз, 7 – кварц, 8 – топаз, 9 – корунд, 10 – алмаз.

Мінерал з більшою твердістю дряпає мінерал з меншою твердістю, тобто кожний наступний мінерал цього ряду здатний дряпати попередній мінерал, але не дряпає наступного за ним, більш твердого.

Шкалу Мооса використовують для швидкої діагностики мінералів. Визначення твердості за шкалою Мооса зручне в польових умовах.

Випробування циклічним ударним навантаженням. При випробуванні деяких покриттів, зокрема вуглецевих, слід проводити випробування циклічним ударним навантаженням за кімнатної температури, при якому проводиться близько 10^7 циклів навантаження.

При цьому, міцність зчеплення визначається числом ударів при скиданні ударного інструменту (кульки, блоку і так далі) на певну ділянку поверхні покриття.

Відношення мінімального напруження циклу до максимального з врахуванням знаків напружень має назву – коефіцієнт асиметрії циклу:

$$r = \sigma_{\min} / \sigma_{\max},$$

де σ_{\min} та σ_{\max} – відповідно, мінімальні та максимальні напруження циклу.

Випробування заглибленням. Сталева тверда кулька вдавлюється в поверхню основного матеріалу з протилежною до покриття сторони. Візуально оцінюється деформований стан покриття в місці деформації.

Одними з найважливіших неруйнівних методів контролю якості нанесених покриттів є контроль їх адгезійної міцності.

Найбільшої уваги заслуговують методи ультразвукового контролю, що дозволяє розпізнавати різні дефекти (пори, тріщини, місцеві відшаровування тощо), що утворюються на межі між покриттям та основою, а також оцінювати рівень адгезійної міцності (високий, помірний, низький).

У промисловості застосовують три варіанти ультразвукової дефектоскопії: дзеркально-тіньова з віддзеркаленням від межі розділу; дзеркально-тіньова з віддзеркаленням від поверхні основи; і наскрізні прозвучування.

Міцність матеріалу покриття. Міцність матеріалу покриття або когезійна міцність ($\zeta_{ко}$) – найважливіший параметр його якості.

Більшість експлуатаційних вимог пов'язані з необхідністю отримання покриттів з високими значеннями когезійної міцності.

При нанесенні твердофазних покриттів і покриттів, які формуються з розплавленого стану, когезійна міцність матеріалу покриття досить висока. Тонкі покриття і плівки, отримані з атомарних потоків, через недосконалість кристалічної будови мають невисокі показники когезійної міцності.

Методи їх кількісної оцінки когезійної міцності дуже ускладнені. Кількісна оцінка когезійної міцності застосовується в основному для порошкових покриттів нанометрового діапазону.

Кількісні оцінки когезійної міцності в основному проводяться на розтягування і вигин. Для випробувань на розтягування застосовується декілька методик, з яких найчастіше – трубчастий метод.

Для визначення когезійної міцності використовують зразки з клейовими і паяними покриттями. Випробування проводять на відрив або розтягування у напрямі збільшення товщини покриття.

При випробуваннях матеріалу покриття на вигин використовують зразки прямокутної форми, виготовлені з відокремлених від основи покриттів.

Границя міцності покриттів в 2...3 рази нижче міцності початкового матеріалу у відлитому або деформованому стані. Для оцінки когезійної міцності покриттів застосовують і якісні випробування.

В той же час, когезійну міцність можна приблизно оцінити при вимірюванні твердості за Роквелом і Вікерсом – невисокі значення показників твердості викликані через слабкі міжчасткові зв'язки в матеріалі покриття, що підтверджується розмитим відбитком при вимірюванні твердості за Вікерсом.

Часто для аналізу когезійної міцності використовують металографічні дослідження покриттів.

Залишкові напруження. Експлуатаційні властивості виробів з покриттями значною мірою залежать від залишкового напруження, що формується як в матеріалі покриття, так і в поверхневих шарах основного матеріалу на межі розділу. Як правило, найбільш високий рівень залишкового напруження спостерігається на межі розділу.

Залежно від властивостей матеріалів покриття і виробу (основного матеріалу), умов формування покриттів, його товщини і ряду інших чинників можливе утворення як розтягуючих, так і стискаючих напружень.

Якщо величина залишкового напруження в матеріалі покриття близька до межі міцності, то відбувається відшаровування покриття, або утворення тріщин [13].

Вважають, що залишкове напруження чинить вплив на механічні, фізичні і хімічні характеристики покриття.

Слід розрізняти залишкове напруження в усьому об'ємі покриття – макронапруження і в окремих його ділянках – мікронапруження. Особливо несприятливі об'ємні макронапруження. Локальні мікронапруження більше схильні до релаксації.

Висока надійність і експлуатаційні характеристики покриття в основному залежать від якості нанесених покриттів, при якій мікро- і макронапруження в основному матеріалі не чинять істотного впливу [14].

Тому залишкові напруження будуть визначатися тільки стосовно матеріалу покриття. Вплив залишкового напруження на експлуатаційні властивості виробів з нанесеними покриттями призводить до необхідності ефективного контролю цього параметру якості.

При розробці технологічного процесу нанесення покриття необхідно керуватися наступними положеннями:

- значення коефіцієнтів термічного розширення основного матеріалу і матеріалу покриття мають бути максимально близькі ($KTP_O = KTP_{II}$); при великій різниці їх величин слід застосовувати до нанесення проміжних шарів;
- потрібне максимальне збільшення адгезійної міцності покриттів, оскільки на межі розділу найбільш високий рівень напруження;
- при формуванні покриттів слід уникати утворення усадкових процесів;
- доцільно вибирати мінімальні значення товщини покриття.

Для контролю залишкового напруження застосовують неруйнівні і руйнівні методи.

Особливо доцільні неруйнівні методи, оскільки вони дозволяють здійснювати контроль безпосередньо на виробі без його руйнування.

Найчастіше використовуються фізичні методи: рентгенівський метод, а також метод поширення пружних хвиль в покритті.

Рентгенівський метод базується на зміні напруженості кристалічної решітки під впливом залишкового напруження.

Вимірюється зміна кута віддзеркалення проникаючого випромінювання при деформації кристалітів.

Визначення залишкового напруження поширенням пружних хвиль здійснюється із застосуванням акустичних перетворювачів або монохроматичних когерентних потоків випромінювання (лазерів).

Фізичні методи контролю дозволяють отримувати в основному якісну оцінку напруженого стану покриття переважно локального характеру, найбільш достовірні результати – при контролі покриттів з високою однорідністю і мінімальною анізотропією.

Покриття різної товщини ($\delta_{нк}$) з молібдену, нікелевого сплаву і оксиду алюмінію напилювали плазмовим і газополум'яним методами.

Численні дослідження показали, якщо KTP покриття більше KTP основи ($KTP_{II} > KTP_O$), то в покритті виникає залишкове напруження розтягування σ_p .

В інших випадках ($KTP_{II} < KTP_O$) в покриттях формується залишкове напруження стискування ζ_{cm} .

Кількісні методи оцінки залишкового напруження пов'язані з виміром деформаційних процесів в покритті і основному матеріалі [15].

Часто використовують методику визначення величини залишкового напруження за кривизною покриття нанесеного на поверхню прямокутного зразка. Залишкові напруження деформують пластину з покриттям. За величиною радіуса кривизни визначають середню величину залишкового напруження в покритті.

Покриття наносять на довгу, вузьку пластину завтовшки 0,8...1,0 мм з однієї сторони. Для визначення величини залишкових напружень використовують рівняння пружної балки [16]:

$$\sigma = \frac{32E_o H_o^3 f}{3l^2 h_n (1 - \nu_o) (2H_o + h_o)},$$

де E_o , ν_o - модуль пружності першого роду і коефіцієнт Пуасона матеріалу основи, МПа; H_o , h_n - товщина основи та покриття, мм; f - стріла прогину, мм; l - довжина зразка.

Для визначення залишкового напруження в товщині покриття застосовують послідовне зниження товщини шару різними способами: шліфуванням або травленням покриття.

Найчастіше використовують травлення в гальванічних ваннах. Роль анода виконує зразок з нанесеним покриттям.

Для визначення модуля пружності матеріалу покриттів ($E_{нк}$) розроблено ряд методик.

Так, Пузряковим А.Ф. [17] розроблена оригінальна методика визначення модулів пружності покриттів при плазмовому напиленні: випробовуване покриття напилюють на торцові поверхні виробу типу поршньового кільця, стислого до робочого проміжку; модуль пружності визначають виходячи з умови рівності стискуючих та розтискуючих зусиль.

Величина внутрішнього напруження в електролітичних покриттях може досягати великих значень, що призводить до їх відшарування і розтріскування, збільшення пір і зниження втомної міцності деталей.

Існує багато способів вимірювання внутрішнього напруження, що базуються головним чином на вимірі деформацій зразка в результаті стискування або розтягування металу при електроосажденні.

Для цих цілей часто застосовують методи деформації гнучкого катода. Вони поділяються на методи, при яких вигин катода визначають в процесі осаждення металу, і методи, в яких величину прогину визначають після електролізу.

Для цього для катода беруть сталеву пластину завтовшки 0,1...0,2 мм, завдовжки декілька сантиметрів, яку розташовують на двох опорах, а її положення точно фіксують за допомогою мікрометра або вертикального оптиметра.

Верхній кінець катода жорстко закріплюється, а сторона, протилежна до анода, ізолюється спеціальним лаком, стійким до електролізу.

Метал осідає тільки на одній стороні катода і зразок під впливом внутрішнього напруження прогинається.

Положення нижнього краю катода фіксується за допомогою окуляра мікроскопа.

Стрілу прогину визначають при повторному вимірюванні зразка після електролізу.

У більшості випадків, при вимірюванні деформації катода, по стрілі прогину можна використати рівняння:

$$\sigma = \frac{4E}{3l^2} \frac{h + h_1^3}{hh_1} f,$$

де E – модуль пружності, МПа; h , h_1 – товщина основи і покриття, мм; l – відстань між опорами (база), мм; f – стріла прогину, мм.

У разі вимірювання деформації після зміщення кінця катода під час електролізу для наближеного розрахунку величини внутрішнього напруження можна використати рівняння:

$$\sigma = \frac{Eh^2 j}{3l^2 h_1},$$

де E – модуль пружності матеріалу катодної пластини, МПа; j – відхилення кінця катода, мм; l – довжина ділянки катода з покриттям, мм.

Таким чином, визначення адгезійної та когезійної міцності покриття є однією із основних контролюючих операцій для встановлення техніко-експлуатаційних характеристик покриття.

Серед методів визначення міцності покриття зарекомендував себе метод поширення пружних хвиль в покритті.

3.3 Трибологічні характеристики поверхонь покриттів

Вивчення трибологічних характеристик поверхонь покриттів і пов'язаних з ним процесів зношення представляє значний інтерес для широкого спектру застосувань: виробництва магнітних засобів зберігання інформації, виготовлення мікросенсорних датчиків тощо [18].

Для оптимізації і прогнозування трибологічних характеристик поверхонь тертя необхідне розуміння властивостей матеріалів на макро- і наноструктурному рівнях.

Відсутність уніфікованих трибологічних методів випробувань пояснюється складністю процесів і наявністю великого числа чинників, які впливають на зношення матеріалів при терті, суперечністю поглядів і теоретичних позицій, з яких вони розглядаються.

До чинників, що впливають на фрикційні властивості покриття відносяться: фізико-хімічний стан поверхні матеріалу, температура, коефіцієнт тертя, питоме навантаження, швидкість ковзання, модуль пружності, твердість, міцність, шорсткість, коефіцієнт втоми [19, 20].

Залежно від відносної глибини мікронерівностей поверхонь тертя і співвідношення між силами когезії і адгезії на плямах фактичного контакту можуть реалізовуватися пружна деформація, пластичне відтиснення матеріалу, мікрорізання, схоплювання (адгезійний або когезійний відрив).

Численні чинники, що впливають на тертя і зношення, необхідність вивчення їх сукупної дії і взаємного впливу для отримання максимально повної інформації про матеріал вимагають використання значного числа вимірювальних методик.

Розглянемо принцип вимірювання нанотвердості та зносостійкості з використанням скануючого нанотвердоміру "НаноСкан-3D" (рис.3.8) [21].

Чутливим елементом нанотвердоміру є п'єзореzonансний камертонний датчик-кантилевер з високим вигином жорсткістю консолі (близько 20 кН/м).

Особливість конструкції нанотвердоміру дозволяє реалізувати в одному приладі декілька методик [22]:

- вимірювання рельєфу поверхні в напівконтактному режимі скануючої зондової мікроскопії (СЗМ),
- дослідження механічних властивостей (твердість, модуль пружності Юнга та інше) методами вимірювального наноіндентування (ISO 14577), силової спектроскопії [23].

Одночасно для вимірювання твердості в приладі реалізований метод склерометрії з подальшим скануванням поверхні в області індентування і дряпання [24, 25].

Основна перевага "НаноСкан-3D" – багатопрофільність вимірів, доступних у рамках одного приладу. На його базі запропоновано метод визначення зносостійкості матеріалу, оснований на переміщенні наконечника уздовж поверхні з постійним контролем нормальної сили притиску і виміром поглиблення наконечника в матеріал від часу.



Рисунок 3.8 – Зовнішній вигляд скануючого нанотвердоміру "НаноСкан-3D"

В роботі [26] досліджували зносостійкість захисного покриття на основі оксиду металу платинової групи з додаванням порошку наноалмазу на мідній підкладинці.

На основі даних про швидкість осадження товщина покриття склала 100...300 нм. Його твердість, визначена за допомогою "НаноСкан-3D" становила $3,4 \pm 0,3$ ГПа, а параметри шорсткості поверхні, виміряні в режимі напівконтактної СЗМ, відповідно: $Ra=15$ нм, $Rms=25$ нм, $Rz=67$ нм.

Приклади зображень рельєфу поверхні і карта розподілу модуля пружності наведені на рис.3.9.

Дослідження зношуваності проводилися на скануючому нанотвердомірі "НаноСкан-3D" [27] при трьох значеннях нормального навантаження: 30, 40 і 50 мН з частотою ходу 1 Гц.

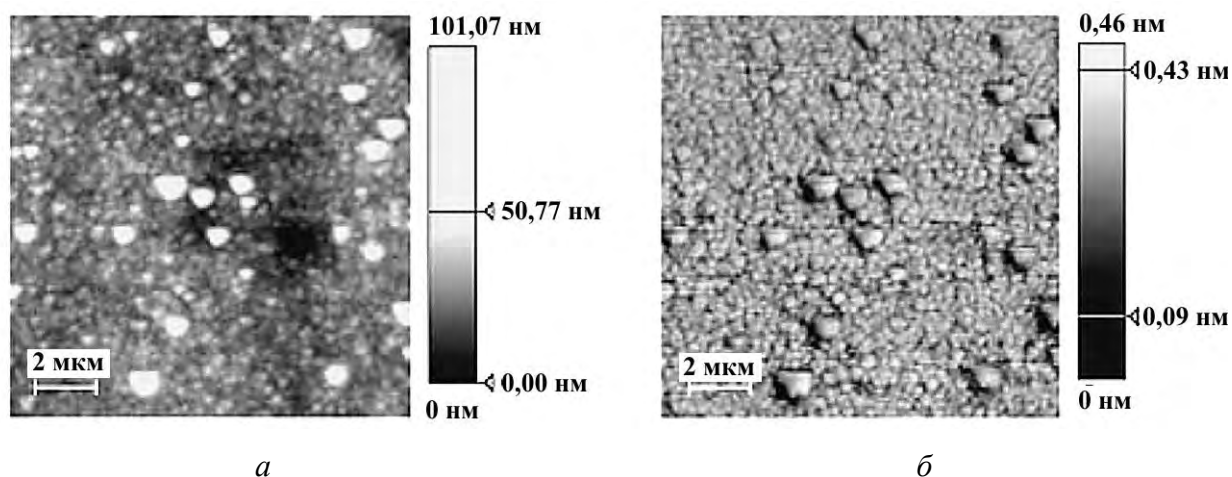


Рисунок 3.9 – Поверхня захисного покриття:

а – зображення рельєфу, б – карта розподілу модуля пружності

У першому експерименті застосовували сапфіровий наконечник сферичної форми з радіусом закруглення 15 мкм, який переміщався при постійній нормальній силі притиску вздовж зворотно-поступальної траєкторії у контакті з поверхнею.

Залежно від часу визначали відносне поглиблення наконечника в поверхню об'єкту.

Так, на рис.3.10 представлена діаграма зношування, де по осі абсцис відкладений час, по осі ординат – заглиблення індентора в поверхню матеріалу в нанометрах.

Стрибкоподібне збільшення заглиблення в момент часу 170 с для навантаження 40 мН і в момент часу 110 с для навантаження 50 мН відповідає моменту руйнування покриття і впровадженню індентора в підкладинку.

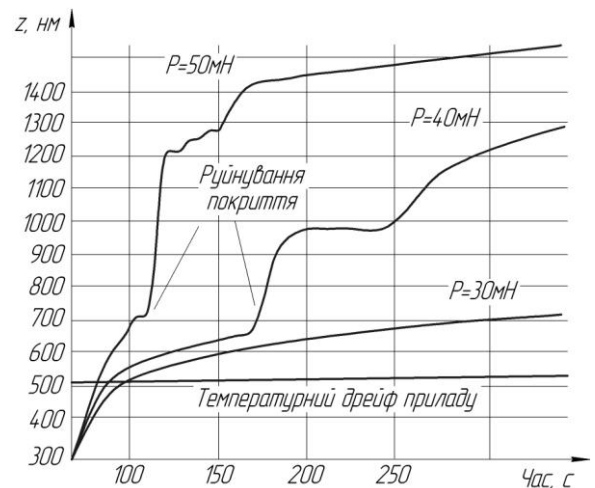


Рисунок 3.10 – Вплив навантаження P на зношення матеріалу при різно-му заглибленні z індентора в поверхню матеріалу

Область руйнування досліджували методом СЗМ за допомогою "НаноСкан-3D" (рис.3.11.а) і оптичної мікроскопії (рис.3.11.б).

Випробування проводили сапфіровим наконечником сферичної форми при зворотно-поступальному русі з постійною силою притиску.

При вимірюваннях 1 і 2 з навантаженням 30 мН (рис.3.11.б) не спостерігалось руйнування покриття.

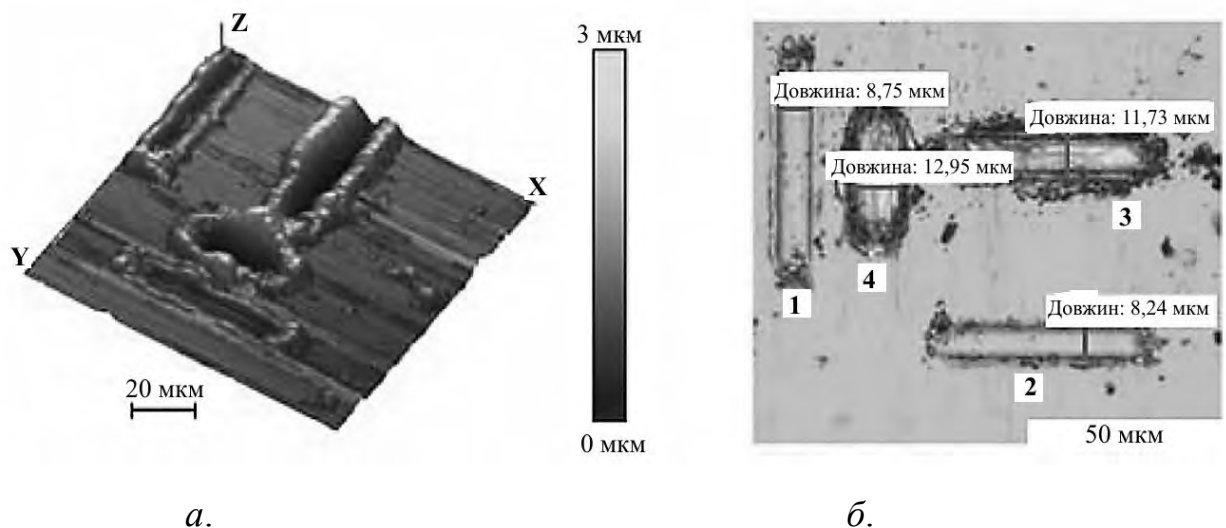


Рисунок 3.11 – Зображення рельєфу поверхні області випробувань методом СЗМ за допомогою "НаноСкан-3D" (а); оптичної мікроскопії (б): навантаження на наноіндентер складали: 1, 2 – 30 мН; 3 – 40 мН; 4 – 50 мН.

При вимірюваннях 3 (навантаження 40 мН) і 4 (навантаження 50 мН) на зображенні видно мідну підкладку (жовтий колір), що відповідно до діаграми зношування (рис.3.10) підтверджує припущення про руйнування покриття.

У другому експерименті застосовувався алмазний наконечник у формі тригранної піраміди типу Берковича (кут між висотою і прилеглою гранню 65°). Оскільки піраміда не вісесиметрична, траєкторія руху наконечника була змінена: замість зворотно-поступального реалізовано рух по сторонах квадрата.

В результаті забезпечується однаковий напрям руху наконечника по одній ділянці траєкторії.

Зображення рельєфу поверхні в області випробувань наведені на рис.3.12.

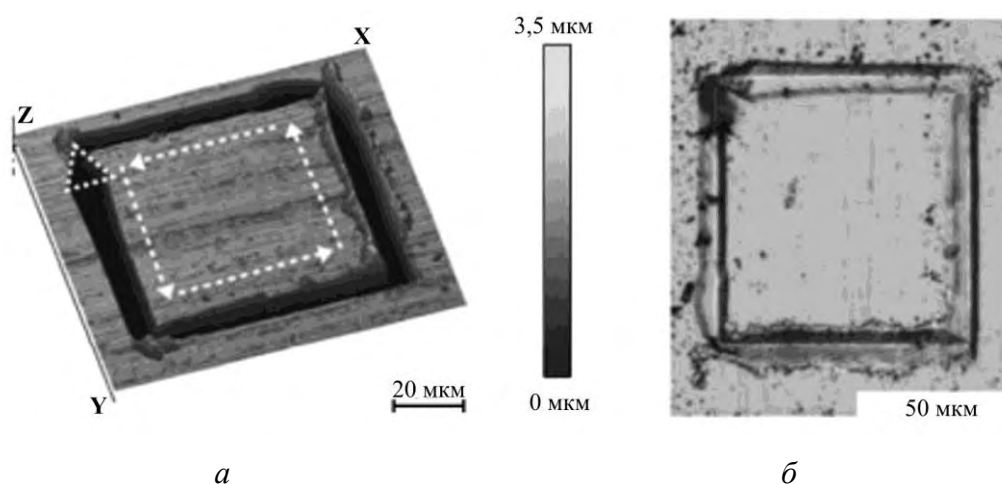


Рисунок 3.12 – Поверхня захисного покриття:
зображення рельєфу (а), карта розподілу модуля пружності (б)

При випробуванні наконечником у формі піраміди матеріал поводить, як і при випробуванні сферичним наконечником. При цьому руйнування покриття відбувається при меншому нормальному навантаженні на наконечник, що пов'язано з меншим ефективним розміром вістря.

Залежність величини зношення покриття (z) при використанні алмазного індентора у формі тригранної піраміди при різних навантаженнях за умови проникнення в поверхню досліджуваного матеріалу покриття гранню індентора в також різних напрямках проникнення в поверхню матеріалу покриття індентора при навантаженні 25 мН наведена на рис.3.13.

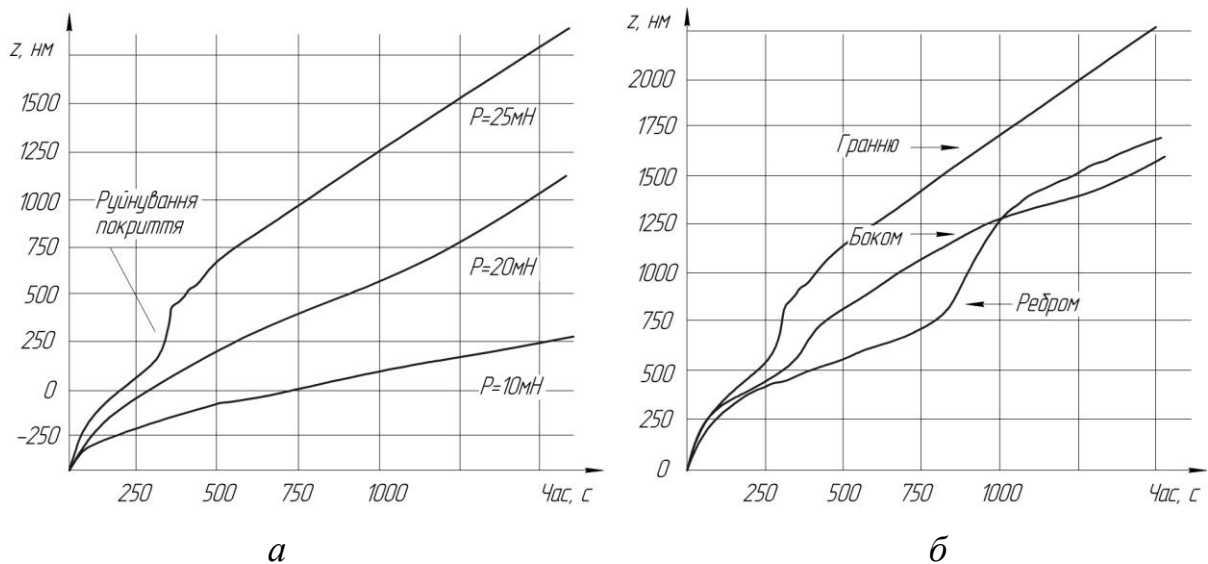


Рисунок 3.13 – Залежність величини зношення покриття (z) при навантаженні 25 мН при проникненні в покриття гранні індентора (а); та при різних напрямках проникнення індентора (б). Напрямок руху наконечника позначений стрілками.

При випробуванні пірамідальним наконечником існує можливість отримання додаткової інформації про реакцію матеріалу при русі індентора ребром або гранню вперед (рис.3.13.б).

Різний кут атаки відповідає різним режимам зношення: при русі гранню вперед – ближче до мікрорізання, при русі ребром вперед – ближче до пластичного витискування. Крім того, різний режим деформації проявляється і в особливостях рельєфу після проведення випробувань (утворення навалювань по краях подряпини при русі індентора ребром вперед). Дослідження дозволяють зробити висновок про вплив зносостійкості покриття і підкладинки.

Як оціночну характеристику обирали лінійну інтенсивність зношування – відношення величини зношення до шляху тертя, на якому він відбувався [28]:

$$J = Ltv / h,$$

де L – довжина подряпини (мкм), v – частота ходу (Гц), t – час зношення (с), h – глибина залишкової подряпини (мкм).

Обчислення значень зношення покриття і підкладинки здійснювали для лінійних ділянок діаграм, що відповідають діапазонам $h < 0,5$ мкм та $h > 0,7$ мкм.

Результати вимірювання зносостійкості захисного покриття при використанні алмазної піраміди Берковича наведені в табл.3.2.

Таблиця 3.2 – Результати вимірів зносостійкості алмазною пірамідкою Берковича

Навантаження, мН	Зносостійкість покриття	Зносостійкість підкладки
10	$20,3 \cdot 10^4$	–
20	$9,0 \cdot 10^4$	–
25	$8,0 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^4$

Результати експериментів показали, що умови осадження плівки дозволяють формувати захисне покриття достатньої товщини.

При навантаженнях, близьких до критичних (~ 25 мН), інтенсивність зношування покриття перевищує зношування підкладки.

Випробування на зносостійкість на додаток до вимірювання рельєфу поверхні, твердості, модуля пружності і адгезії свідчать про істотне розширення можливостей скануючого нанотвердоміру "НаноСкан-3D" при дослідженні фізико-механічних властивостей тонких плівок.

Наступна методика визначення зносостійкості покриття методом склерометрії на АСМ полягає в дряпанні зразка індентором з подальшим скануванням зони деформації.

Внаслідок дряпання поверхні покриття зондом АСМ відбувається об'ємне ущільнення вдавненого матеріалу (V_e), а також зсув зміщеного об'єму матеріалу в бугри деформації (V_c) (рис.3.14).

Для досліджень використані зразки кремнію Кр0 з покриттями HfO_2 , SiO_2 та Au, сформованими термовакuumним осадженням. Зносостійкість тонких покриттів визначали за залежністю сили, що діє на індентор від глибини проникнення зонда АСМ.

При цьому визначали об'єм вдавненого матеріалу та об'єм матеріалу зміщеного в навали деформації по межах трибологічної лінії.

Результатом визначення зносостійкості при постійному нормальному навантаженні на індентор служить показник обернено пропорційний повному об'єму матеріалу V_0 деформованого індентором [29, 30]:

$$k = \frac{V_0}{V_d} = \frac{V_0}{V_g + V_c},$$

де V_g – об'єм вдавненого матеріалу, що дорівнює:

$$V_g = S_g^{cp} L = \frac{\sum_{i=1}^n S_g^i}{n} L;$$

де S_g^{cp} – середня площа перерізу видавленого матеріалу в n перерізах, перпендикулярних напрямку лінії; S_g^i – площа i -го перерізу деформованого матеріалу, обмеженого профілем впадин лінії та умовною лінією поверхні зразка; L – контрольна довжина лінії.

Об'єм матеріалу V_c , зміщеного в бугри деформації по межах лінії, дорівнює:

$$V_c = S_c^{cp} L = \frac{\sum_{i=1}^n S_c^i}{n} L;$$

де S_c^{cp} – середня площа перерізу зміщеного матеріалу в n перерізах, перпендикулярних напрямку лінії; S_c^i – площа i -го перерізу зміщеного матеріалу, обмежена профілем навалів по обом границям лінії і умовній лінії поверхні зразка; $V_0 = 10^{-3}$ – еталонний об'єм матеріалу, введений для отримання безрозмірності показника k .

Отримані результати порівнюють з еталонним зразком плавненого кварцу. Таким чином, серед методів визначення зносостійкості покриттів найбільш ефективним та точним є метод скануючої нанотвердометрії.

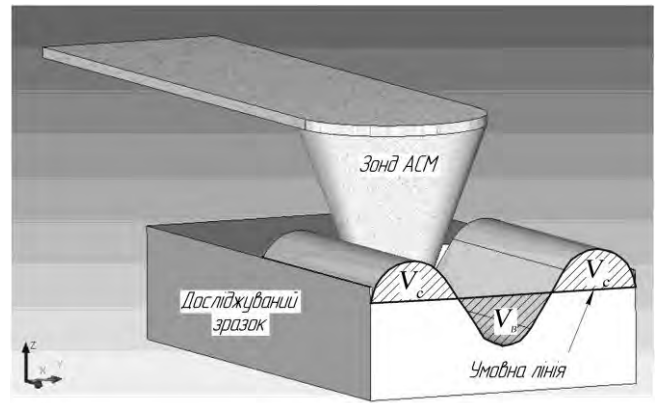


Рисунок 3.14 – Схема ділянки поверхні покриття після дряпання її зондом АСМ:

V_g – об'єм вдавненого матеріалу; V_c – об'єм матеріалу зміщеного в бугри деформації

3.4 Термічна стійкість та морозостійкість покриттів

Серед методів визначення термічної стійкості покриттів найбільшого поширення набув тепловий метод.

В основі теплового методу лежить фіксація зміни інфрачервоного (ІЧ) випромінювання, викликана температурним градієнтом по поверхні в місцях дефекту або іншої неоднорідності.

Для контролю термічної стійкості покриттів використовують активний тепловий метод, який полягає у залученні зовнішнього джерела енергії для формування режимів стаціонарного і нестаціонарного нагріву з подальшим застосуванням теплового поля поверхні.

При цьому передбачається, що різного роду дефекти (тріщини, раковини, відшаровування, стоншування, потовщення) спотворять теплове поле і в зоні неоднорідності буде зафіксовано підвищення або пониження (залежно від характеру дефекту і способу реєстрації теплового потоку) температури в порівнянні із заданою.

Вірогідність виявлення дефекту залежить від розмірів, форми, глибини залягання, від орієнтації дефекту по відношенню до теплового потоку.

Досліджують або одночасний нагрів усієї деталі (стаціонарний тепловий режим), або послідовний (скануючий) нагрів окремих ділянок поверхні (динамічний тепловий режим).

Внаслідок вирівнювання температури окремих точок поверхні об'єкту зони неоднорідності (гарячі або холодні точки) малих розмірів не виділяються на фоні рівномірно розігрітого тіла і багато дефектів при стаціонарному тепловому режимі не буде виявлено.

При стаціонарному методі зовнішня теплова дія прикладається до однієї сторони деталі, а контроль теплового поля фіксується по інфрачервоному випромінюванню з протилежної сторони. Більш інформативним, універсальним є динамічний тепловий режим, при якому нагрів об'єкту здійснюється локальним джерелом тепла, що переміщується за заданою програмою.

Як локальні джерела тепла можуть бути використані, наприклад, оптичні квантові генератори або ІЧ-випромінювачі.

При застосуванні пасивних методів теплового контролю ІЧ-система не змінює теплового стану контрольованого об'єкту, а тільки сприймає його власне теплове випромінювання.

Тепловий контроль при реєстрації ІЧ-випромінювання досліджуваного об'єкту знайшов широке застосування при контролі багат шарових друкованих плат [31].

Контролюють як поверхню провідників і металізованих отворів – конфігурацію, стоншування, розшарування, надриви, дефекти покриття, так і наявність в шарі короткого замикання.

Найбільш чіткі теплограми при виявленні дефектів цього типу спостерігають при нагріві провідників короткими імпульсами струму силою 0,7...5 А (залежно від перерізу провідників) і тривалістю 10 мс.

Іншою перспективною сферою застосування ІЧ-метода є контроль зчеплення гальванічного покриття з основою [32].

Так, у разі нікелевого покриття завтовшки 25,4 мкм на сталі дефектні ділянки мають температуру на 2°C вище за температуру якісного з'єднання.

У тих місцях, де адгезія покриття менша, температура поверхні поступово підвищується. Перевищення досягає 10°C.

При використанні активного методу теплового контролю є можливість виявляти дефекти порушень щільності прилягання покриття до основи площею 1 см^{-8} в металевих виробках на глибині до 10 мм.

Для проведення теплового контролю описаних видів перспективним є використання тепловізорів. Тепловізор дає картину теплового поля в широкому куті огляду і відтворює її на дисплеї.

Так, тепловий контроль покриттів методом тепловізійного дослідження проводиться шляхом тепловізійного обстеження у декілька етапів:

1 етап – підготовка до проведення контролю,

2 етап – підготовка засобів контролю,

3 етап – проведення контролю (зовнішня і внутрішня тепловізійна зйомка та інструментальні вимірювання),

4 етап – аналіз і розшифрування отриманих результатів.

Кожен етап проводиться в певній послідовності.

Підготовка до проведення теплового контролю. На цьому етапі потрібно проаналізувати використані конструкторські рішення і зміни до них (якщо такі були), умови експлуатації плівок, об'єм і характер їх використання.

Далі необхідно оцінити готовність об'єктів дослідження до проведення контролю.

Тепловізійне обстеження плівок, наприклад, при введенні їх в експлуатацію, проводяться, як правило, при їх тестовій прогонці.

Зйомку проводять при запущених тестах, оскільки необхідно, щоб існував температурний натиск – різниця між температурою елемента пам'яті та зовнішнього середовища.

Як правило, цей температурний натиск має бути не менше 10...15 °С. Такий температурний натиск дозволить виявити дефекти теплозахисту і далі – візуальний огляд покриттів і оцінюють його розігрів.

Багато, щоб відстань від точки зйомки до покриття складала 10...30 см, оскільки при великих відстанях виявлення усіх дефектів (особливо, при роботі тепловізорів з невеликими матрицями) не гарантується.

Необхідно також здійснити прив'язку до місця зйомки. При первинному візуальному огляді можна скласти загальне уявлення про об'єкт дослідження і виявити елементи для подальшого детального термографування.

Така оцінка є лише попередньою, і не може самостійно використовуватися для аналізу дефектів. Після проведення візуального огляду на поверхні на покритті обирають реперні зони.

Реперні зони – це однорідні ділянки на поверхні захищених конструкцій, постійними температурами – ділянки поверхні, що мають відносно ізотермічну поверхню. Розмір реперної ділянки може складати 2...10 мм (рис.3.15).

У цих зонах надалі робитимуться контактні вимірювання.

Підсумком робіт цього етапу є план (схема) проведення тепловізійного обстеження, де необхідно зафіксувати прив'язку покриття, визначити точки зйомки (їх місце і кількість), тут же вказується відстань до них, напрям зйомки, відмічаються вибрані реперні зони і місця виявлених при візуальному огляді аномальних (чи дефектних) зон – це можуть бути місця з якимось незвичайними конструктивними рішеннями або ділянки з візуально видимими дефектами.

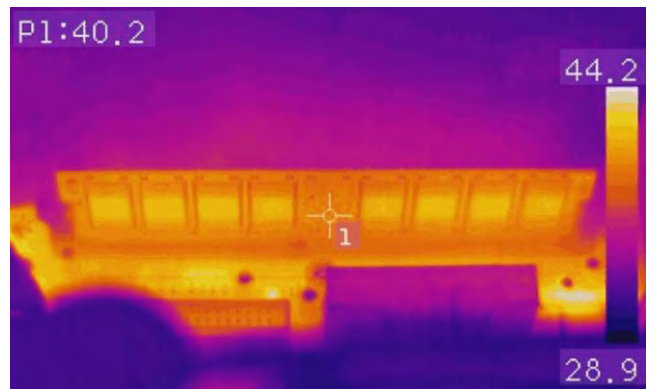


Рисунок 3.15 – Визначення реперної ділянки на ділянці покриття на елементі запам'ятовуючого пристрою

Після того, як складено загальне уявлення про об'єкт дослідження і визначена схема контролю, переходять до робіт з перевірки і підготовки устаткування.

Підготовка засобів контролю. Цей етап включає обрання засобів контролю з урахуванням температурного діапазону вимірів, чутливості, похибок вимірів, параметрів контрольованого об'єкту.

Перед тим, як безпосередньо приступити до тепловізійного контролю необхідно виконати ряд дій, спрямованих як на зменшення похибок вимірювання температури в натурних умовах, так і для найкращої візуалізації термозображення об'єкту.

Для цього в тепловізорі є ряд налаштувань. Умовно їх можна розділити на два класи: налаштування, пов'язані з параметрами довкілля, і налаштування, що відносяться безпосередньо до роботи приладу.

До налаштувань приладу, що задають значення параметрів довкілля відносяться: температура навколишнього повітря; відстань до об'єкту контролю; вологість повітря. Атмосферні умови, в яких відбувається тепловізійний контроль впливають на проходження інфрачервоного випромінювання від об'єкту до оператора.

Тому параметри зовнішнього середовища бажано враховувати для зменшення похибок вимірювання реальної температури об'єкту контролю.

Якщо задати у відповідному меню налаштувань приладу параметри довкілля, процесор тепловізора зможе розрахувати компенсаційну поправку на зовнішні умови і, таким чином, мінімізувати похибку вимірювання температури, пов'язану з послабленням ІЧ-випромінювання в атмосфері.

Температуру повітря і вологість можна виміряти термогігрометром, а відстань - лазерним далекоміром.

Інші налаштування приладу відносяться вже до самого тепловізора і об'єкту тепловізійного контролю:

Установка температурного піддіапазону вимірювань температури.

Діапазон вимірювань температур тепловізора (наприклад: від $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+600\text{ }^{\circ}\text{C}$) буває розбитий на декілька піддіапазонів (наприклад: від $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, від $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, від $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Якщо ігнорувати це налаштування приладу, то можна взагалі нічого не побачити на екрані тепловізора (у випадку якщо температура об'єкту нижча нижньої межі високотемпературного піддіапазону), а також вивести з ладу чутливі елементи матриці (якщо гарячий об'єкт потрапить в кадр, коли обрано низькотемпературний піддіапазон вимірів).

Установка коефіцієнта випромінювання. Оскільки реальні тіла віддають в простір менше свого випромінювання, ніж абсолютно чорне тіло при тій же температурі, то для його обчислення і, відповідно, зменшення похибок вимірювання температури бажано вказувати в налаштуваннях приладу коефіцієнт випромінювання матеріалу, з якого виготовлений об'єкт контролю.

Значення коефіцієнта випромінювання зазвичай береться з довідкових таблиць або визначається експериментальним шляхом .

Згідно нормативних документів, не рекомендується проведення контролю об'єкту, що має коефіцієнт випромінювання менше 0,6.

В цьому випадку необхідні заходи з його наближенню до 1,0 методом забарвлення поверхні об'єкту або іншими доступними шляхами.

Вибір робочої палітри. Установка відповідної палітри необхідні для кращої візуалізації теплових деталей термозображення об'єкту контролю.

Існують рекомендації з вибору, яких рекомендується дотримуватися в роботі. Так, у випадку, коли в кадр тепловізора потрапляє великий інтервал температур (десятки і сотні градусів), то бажано обирати палітру з невеликою кількістю кольорів (2-3).

Якщо в полі тепловізора розглядається об'єкт з невеликими перепадами температур (градуси і десяті долі градуса), то краще обрати палітру з великою кількістю кольорів (до 8).

Введення інтервалу температур, що відображаються. У більшості сучасних тепловізорів ця функція реалізується в автоматичному режимі. Тобто верхня і нижня межа інтервалу визначається автоматично, залежно від мінімальної та максимальної температур об'єкта, що потрапляють у поле зору тепловізора.

У ряді випадків може знадобитися ручне налаштування інтервалу, наприклад, коли необхідно детально розглянути не весь об'єкт з широким діапазоном температур, а тільки його частину.

Налаштування фокусу (різкості). Налаштування різкості є дуже важливою складовою отримання якісного термозображення.

Якщо кадр отриманий з поганою різкістю, то його вже нічим не виправити.

Усі попередні розглянуті налаштування можуть бути згодом скореговані в програмі обробки термозображень (наприклад, якщо на місці зйомки були допущені похибки в налаштуваннях).

Різкість кадру доступна корекції тільки в момент, передуючий безпосередньо зйомці кадру.

У тепловізорах може бути реалізоване як ручне, так і автоматичне налаштування різкості.

У кожного варіанту є як свої переваги, так і свої недоліки. Але, все ж, бажано мати тепловізор, що підтримує обидва режими налаштування фокуса.

Налаштування параметрів об'єктива тепловізора. У деяких моделях тепловізорів реалізована можливість установки різних об'єтивів з різними значеннями кутів поля зору.

Це так звані телеоб'єктиви (вузькокутові) і панорамні (ширококутні). При кожній зміні об'єктиву рекомендується відбивати??? відміяти це у відповідних налаштуваннях приладу.

Таким чином, вноситься корекція в показання приладу, оскільки в оптичній системі тепловізора відбувається поглинання ІЧ-випромінювання.

У кожного об'єктива своє значення поправки на поглинання, залежне від конструкції. У ряді приладів це підстроювання під новий об'єктив може бути реалізоване в автоматичному режимі. Після проведення робіт з підготовки до проведення контролю і підготовки устаткування, можна приступати безпосередньо до тепловізійної зйомки.

Тепловізійна зйомка і проведення інструментальних вимірів. На цьому етапі спочатку проводять геометричну прив'язку покриття (визначають розташування інших конструктивних елементів відносно покриття) і визначають відстань, на якій виконується зовнішня тепловізійна реєстрація. Бажано, щоб ця відстань при зйомці залишалася незмінною.

За допомогою приладів фіксують температуру і вологість довкілля.

Далі визначають температуру реперних зон, як контактним способом (це робиться за допомогою контактного термометра), так і безконтактним способом (за допомогою тепловізора), і встановлюють на основі цих даних в меню тепловізора коефіцієнт випромінювання об'єкту.

Окрім коефіцієнта випромінювання, в меню тепловізора встановлюють і деякі інші необхідні параметри, такі як відстань до об'єкта, температура середовища, вологість тощо.

Облік цих параметрів дозволяє мінімізувати похибки вимірів при проведенні зйомки. Зовнішню тепловізійну зйомку проводять на кожній ділянці покриття послідовно знизу – вгору і ліворуч – направо з перекриттям кадрів на 15...20% (рис.3.16).

Це виконується для того, щоб випадково деякі ділянки не залишилися неконтрольованими. Починати тепловізійну зйомку краще з найбільш холодної ділянки. Тепловізійну зйомку необхідно супроводжувати фотографуванням.

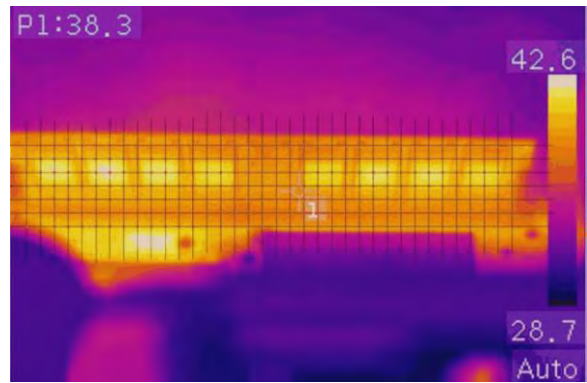


Рисунок 3.16 – Схема проведення тепловізійних зйомок покриття

Сучасні тепловізори дозволяють проводити одночасно тепло- і фотографування намічених ділянок.

Якщо в камері немає функції фотографування, то в цьому випадку ми використовуємо фотоапарат. Кут зйомки бажано обирати мінімальним, але у будь-якому випадку він не повинен перевищувати 60°. Якщо ця умова не дотримується, то результати контролю можуть бути спотворені.

Після того, як об'єкт "знято" з усіх боків, при необхідності, можна провести детальнішу зйомку якихось окремих ділянок, які викликають сумніви.

Наприклад, можна провести детальну зйомку зон перекриттів окремих ділянок, кутів або виступів, тощо.

Коли виникає необхідність провести панорамне термографічне дослідження кожного елементу покриття необхідно збільшити відстань від об'єкту.

Часто буває так, що для того, щоб увесь об'єкт помістився на один знімок, термографіст відходить на занадто велику відстань.

При цьому різко погіршується якість знімка, втрачаються окремі теплові деталі. Такий панорамний знімок не є інформативним.

Тому для того, щоб зберегти необхідну деталізацію і не погіршувати загальний вигляд теплового знімка, необхідно виконувати панорамну зйомку з невеликої відстані (відстань не повинна перевищувати 1...2 м).

В цьому випадку панорамну зйомку кожного елемента можна зробити в декілька знімків, а потім в процесі комп'ютерної обробки створити єдиний загальний тепловий знімок.

При цьому якість теплового зображення не погіршується, не втрачаються теплові деталі, і можна скласти загальне враження про дефекти, характерні для усього покриття.

Слід відзначити, що вбудоване програмне забезпечення багатьох сучасних тепловізійних камер дозволяє безпосередньо в програмі "зшивати" окремі термограми в єдиний "панорамний" знімок, але не завжди якість "зшитого" знімка при цьому залишається високою.

В результаті, після проведення тепловізійної зйомки отримують термограми досліджуваних елементів, "детальні" термограми окремих ділянок зовнішніх елементів, а також термограми, отримані при внутрішній зйомці.

Термограми, отримані при проведенні тепловізійної зйомки, піддають комп'ютерній обробці.

Для того, щоб провести інструментальні вимірювання, обирають один або декілька зразків, для яких підтримують відносно однаковий температурний режим за однакових умов вологості.

Для таких зразків визначаються реперні зони – характерні однорідні ділянки які мають відносно ізотермічні поверхні.

Подібні ділянки характеризуються умовним (по площині) опором теплопередачі.

Реєструвати дані тестів потрібно автоматично або вручну через певний проміжок часу (наприклад, 0,5...1 хвилина) впродовж кількох годин. Після закінчення часу реєстрації даних (звичайно це декілька годин), проводять обробку отриманих результатів вимірів.

Таким чином, після проведення інструментальних вимірювань отримуємо значення температури на досліджуваному об'єкті, значення щільності теплових потоків, що проходять через об'єкт. Обробку отриманих результатів здійснюють за допомогою спеціального програмного забезпечення, яке поставляється разом з устаткуванням, а також за допомогою стандартних комп'ютерних пакетів. Далі, на основі отриманих інструментальних вимірів, можна розрахувати необхідні показники тепловитрат.

Аналіз і розшифровка отриманих термограм і інтерпретація результатів інструментальних вимірювань.

Спочатку необхідно провести комп'ютерну обробку термограм і виявити зони теплових аномалій – тобто зони відхилень від передбачуваних розподілів температур по поверхні.

При комп'ютерній обробці термограм для виділення і уточнення аномальних ділянок можна використати різні вбудовані функції – наприклад, можна встановлювати точки, лінії, прямокутники, овали і тому подібне з вказівкою температур або температурних відхилень.

Іноді при аналізі і розшифровці термограм використовують також функції побудови гістограм (рис.3.17).

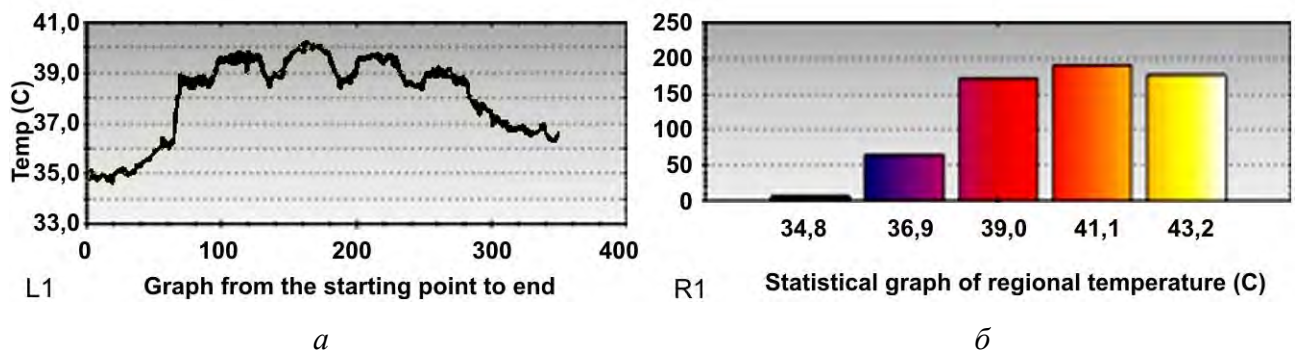


Рисунок 3.17 – Термограма (а) та гістограма (б) розподілу температури по поверхні зразка

Термограми, оброблені таким чином, дають уявлення про наявність в контрольованому об'єкті аномальних ділянок, пов'язаних, можливо, з якимись порушеннями при їх виготовленні або монтажі. Після того, як проаналізовані термограми, виявлені аномальні зони, приступають до кількісних розрахунків.

Для розрахунку опору теплопередачі R_0 ($\text{м}^2\text{°C/Вт}$) для термічно однорідної зони використовують формулу:

$$R_0 = \frac{t_{\text{int}} - t_{\text{ext}}}{q_j},$$

де t_{int} – середня температура за розрахунковий період вимірювань, °C ;

t_{ext} – середня температура зовнішнього повітря за розрахунковий період вимірювань, °С, q_j – середня за розрахунковий період вимірювань фактична щільність теплового потоку, Вт/м².

Приведений опір теплопередачі R_0^r (м²·°С/Вт) покриття, що має нерівномірність температур поверхні, розраховується за формулою:

$$R_0^r = \frac{1}{\alpha_i} + \sum_{i=1}^n R_i + \frac{1}{\alpha_o} = \frac{1}{\alpha_i} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_{ip}} + \frac{1}{\alpha_o},$$

де α_i, α_o – коефіцієнти тепловіддачі внутрішньої і зовнішньої поверхонь плівки, Вт/(м² К); R_i – термічний опір i -го шару плівки, м²·К/Вт; δ_i – товщина i -го шару плівки, м; λ_{ip} – теплопровідність матеріалу i -го шару плівки, Вт/(м К).

Дані для цих розрахунків беруться з інструментальних вимірів. Після проведення розрахунків отримують фактичні (розрахункові) значення приведенного опору теплопередачі покриття. Отримані розрахункові значення приведенного опору теплопередачі конструкцій, що захищають, необхідно порівняти з нормованими значеннями.

Таким чином, після проведення подібних розрахунків, отримують фактичні значення параметрів тепловіддачі покриття. У разі контролю гальванічних покриттів можна нехтувати зміною значення коефіцієнта випромінювання по поверхні досліджуваного об'єкту, тобто вважати, що для цього покриття значення близькі і не позначаються на результатах контролю.

Розглянувши методи та засоби визначення термостійкості покриттів, слід зауважити про методи оцінки їх морозостійкості. Однією із основних характеристик покриттів, що визначає їх здатність зберігати експлуатаційні властивості за умов низьких температур є морозостійкість.

Існуючі нині методи визначення морозостійкості носять якісний характер і служать лише показником рівня морозостійкості цього покриття. Звідси і велике число методів оцінки морозостійкості.

Ці методи розрізняють за характером, мірою та швидкістю деформації зразків, внаслідок чого інформацію про морозостійкість, що отримана різними методами для одного і того ж матеріалу, іноді важко порівняти.

Для визначення морозостійкості матеріалу покриття застосовують методи, основані на визначенні температури, при якій відбувається крихкий злам зразка цього покриття під дією навантаження.

Так, морозостійкість полімерної плівки залежить від природи полімеру, хімічного складу і вмісту в ньому пластифікатора.

Найкращу морозостійкість полімерним композиціям з промислових пластифікаторів надають ефіри аліфатичних дикарбонових кислот (азелайновою, адіпіною, себаціною), проміжне положення займають ефіри ортофталевої кислоти і найменшу морозостійкість надають полімерам арильні похідні ортофосфорної кислоти і поліефірні пластифікатори.

Проте не лише будова і склад кислотної складової впливають на ефективність пластифікуючої дії.

На морозостійкість пластифікованого полімеру істотно впливає довжина ланцюга спирту в молекулі пластифікатора за умови його сумісності з полімером: чим довше метиленовий ланцюг спирту, тим вище ефективність дії пластифікатора.

Один з можливих кінцевих продуктів, для якого важливі морозостійкі властивості – це штучні покриття для відкритого повітря.

Низька температура замерзання пластифікатора часто не впливає на морозостійкість полімерного покриття.

Наприклад, полівінілхлорид, пластифікований діоктилсебацінатом (температура замерзання $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$), має кращу морозостійкість, ніж полімер, пластифікований тією ж кількістю діоктиладипинату (температура замерзання $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$). Слід зазначити, що наповнювачі і пігменти, як правило, знижують морозостійкість полімерів, тоді як орієнтація пластифікованого полімеру сприяє підвищенню морозостійкості.

Головною вимогою до морозостійких покриттів є відсутність крихкості, тобто збереження необхідних механічних властивостей при низьких температурах.

Критерієм морозостійкості покриття є температура крихкості T_{xp} .

З пониженням температури зміцнення склуватих полімерів збільшується, але до певної межі, потім настає крихий стан матеріалу.

Точка перегину A , при якій досягається рівність меж вимушено-еластичної деформації і крихкої міцності ($s_{вим.ел} = s_{xp}$), відповідає T_{xp} матеріалу. Нижче цієї температури плівка не витримує великих деформацій і крихко руйнується при навантаженні.

Тому T_{xp} – це нижня межа температурної області експлуатації покриттів. Верхня межа температурної області експлуатації залежно від експлуатаційних вимог до покриття визначається температурами T_c , $T_{пл}$ або рідше температурами плинності та витрати міцності матеріалу.

Про морозостійкість покриттів судять також по їх здатності витримувати без розтріскування різке охолодження до температур $-60\text{ }^\circ\text{C}$ та $-180\text{ }^\circ\text{C}$, багатократні цикли охолодження і нагрівання в межах від $-60\text{ }^\circ\text{C}$ до $+30\text{ }^\circ\text{C}$ або протистояти в охолодженому стані без руйнування при їх різкому навантаженні.

Морозостійкість покриттів також залежить від їх товщини (збільшуючись зі зменшенням товщини), умов підготовки поверхні матеріалу підкладинки.

Неморозостійкі покриття можуть спонтанно розтріскуватися під впливом внутрішнього напруження.

При низьких температурах знижуються і механічні властивості (ударна міцність, еластичність при вигині, адгезія) практично усіх покриттів.

З вищесказаного витікає, що методи визначення термічної стійкості та морозостійкості покриттів грають особливо важливу роль у визначенні експлуатаційних характеристик покриттів, що працюють в екстремальних умовах зовнішнього середовища (в умовах високих та низьких температур, а також умовах космічного простору).

3.5 Тріщиностійкість поверхонь покриттів

Індустрія надтонких покриттів останніми роками демонструє значний прогрес. Надтонкі покриття широко використовують в комп'ютерній промисловості – наприклад, при виробництві жорстких дисків, що є свого роду листовим пирогом: алюмінієва підкладинка, на ній магнітний шар в 2 мікрметри для зберігання інформації, потім – захисна алмазоподібна плівка і лубрикант – в'язке покриття, що знижує тертя.

Товщина двох останніх шарів – одиниці нанометрів. Мінімальна товщина промислових покриттів складає декілька нанометрів, проте тенденція така, що кожні два роки покриття стають все тонше [33].

Покриття захищають від сколів і тріщин найрізноманітніше скло: від офтальмологічних до автомобільних і віконних.

Проте, не дивлячись на високу твердість скла та скляних покриттів, основною проблемою залишається їх висока крихкість під дією зовнішніх (перепадів температури, вібраційні та механічні навантаження, тощо) та внутрішніх факторів (внутрішніх напружень та адгезійних навантажень), що пов'язана з тріщиноутворенням, як на поверхні, так і в самому покритті.

Уявлення про мікротріщину, як джерело подальшого руйнування почало формуватися з робіт [34].

Так, Ребіндер П.А. ввів поняття клиновидної тріщини з гирлом, що сходить до міжатомної відстані. Зародження мікротріщин пов'язане з пружною деформацією [35].

На самих ранніх стадіях пластичної деформації масові дислокації приводять до утворення «мікроцілин» в атомній решітці [36]

Наприклад, механізм, пов'язаний із загальмованим зрушенням, при якому виникнення мікротріщин обумовлене полями пружного напруження на початку скупчень дислокацій.

У основу рівняння росту тріщини покладені представлення і параметри, введені в кінетику хімічних реакцій Семеновим М.М. [37].

Методи експериментального визначення тріщиностійкості матеріалів можна умовно розділити на такі групи [38]:

- методи, які передбачають встановлення кореляції між тріщиностійкістю й іншими, що легше вимірюються, фізико-механічними характеристиками;
- прямі методи вимірювання щільності енергії руйнування, тобто методи вимірювання безповоротної роботи, що витрачається на утворення одиниці вільної поверхні матеріалу в результаті просування тріщини;
- методи, основані на використанні відповідні рішень завдань у рамках лінійної механіки руйнування про рівновагу тіла з мікротріщиною.

При розробці методів першої групи виходять з того, що має існувати взаємозв'язок між тріщиностійкістю матеріалу і, наприклад, його твердістю, ударною в'язкістю, границею міцності, текучістю або іншими характеристиками, які визначають шляхом стандартних випробувань.

Методи другої і третьої групи базуються на вимірах силових і геометричних параметрів, що характеризують процес розповсюдження тріщини в тілі зразка.

Для позначення методів випробувань (і формул, що їм відповідають, зразків, результатів і тому подібне) використовують загальноприйняті в дослідницькій практиці скорочення: перший метод – IF (Indentation Fracture), другий – IS (Indentation Strength), третій – SENB (Single Edge Notched Beam).

Загалом тріщиностійкість можна вирахувати за величиною коефіцієнта інтенсивності напруження K_{Ic} за формулою:

$$K_{Ic} = 0,018 \cdot \left(\frac{E}{H_V} \right)^{0,5} \cdot \frac{P}{c^{1,5}}, \quad (3.1)$$

або

$$K_{Ic} = 0,036 \cdot E^{0,4} \cdot P^{0,6} \cdot a^{-0,7} \cdot \left(\frac{c}{a} \right)^{-1,5}, \quad (3.2)$$

де E – модуль пружності, ГПа; H_V – твердість за Вікерсом, ГПа; a – напівдовжина діагоналі відбитку індентора, мкм; P – навантаження при індентуванні, Н; c – довжина радіальної тріщини, виміряна з центру відбитку індентора, мкм.

Згідно із стандартом JIS R 1607 «Testing methods for fracture toughness of fine ceramics at room temperature» японської асоціації метрологів, формули (3.1) і (3.2) використовують за умови, коли $c/a > 2,3$, тобто коли виконується припущення про формування біля відбитків індентора Вікерса медіанних тріщин.

Проте при різних навантаженнях на індентор, в кераміці не можна визначити такі тріщини, і тому розрахунки проводять також за формулою:

$$K_{Ic} = \frac{0,035 \cdot H_V \cdot a^{0,5}}{\Phi} \cdot \left(\frac{E\Phi}{H_V} \right)^{0,4} \cdot \left(\frac{c}{a} - 1 \right)^{-0,5}, \quad (3.3)$$

де Φ – показник реакції зв'язку в кристалічній решітці ($\Phi \approx 3$).

Цю формулу рекомендують застосовувати за умови $c/a < 2,3$, коли можливе утворення біля відбитку індентора тріщин.

Тріщиностійкість матеріалів при індентуванні пірамідою Вікерса оцінюють за величиною коефіцієнта інтенсивності напруження K_{Ic} який визначають за формулою:

$$\frac{K_{Ic} \Phi}{H_V \cdot a^{0,5}} = F_1 \cdot \left(\frac{c}{a} \right) \cdot F_2 \cdot \left(\frac{H_V}{E\Phi} \right), \quad (3.3a)$$

де F_1 та F_2 – емпіричні функції, $F_1 = M(c/a)^{-N}$, M та N – коефіцієнти, $F_2 = (H_V/E\Phi)^{0,4}$, Φ – показник реакції зв'язку в кристалічній ґратці, $\Phi \approx 3$; E – модуль пружності; c – довжина радіальних тріщин, виміряна від центру відбитку, $c = l + a$.

Інша особливість визначення K_{Ic} за допомогою рівняння (3.3) полягає у необхідності правильного вибору значень H_V і E , що приймаються при розрахунках не змінними.

Згідно [39] величина H_V для цих цілей має бути незалежною від прикладеного навантаження. Слід відмітити, що для розрахунків K_{Ic} , особливо в кристалах, необхідно використати відбитки індентора з прямими, що є ніби продовженням його діагоналей радіальними тріщинами. У керамічних матеріалах завжди є тріщиноподібні дефекти, технологічні або отримані під навантаженням, від розміру яких залежать показники міцності цих матеріалів.

За певних умов ці дефекти є ініціаторами руйнування кераміки. Виникнення тріщини розпочинається із зародкової тріщини – мікротріщини, порядок величини якої вимірюється долями мікрометра. Мікротріщини можуть вже існувати заздалегідь в навантажуваному матеріалі, і їх наявність обумовлюється технологією, тобто попередньою механічною, термічною і хімічною обробкою.

Їх величина, просторова орієнтація і щільність в матеріалі можуть бути описані різними функціями розподілу. У крихких матеріалах цими параметрами можна управляти: травлення призводить до зменшення тріщин, абразивна обробка – до збільшення.

Тріщини утворюються в процесі деформації при впровадженні індентора.

Досягши критичних умов зародкова тріщина збільшується в розмірах і переходить в магістральну тріщину – макротріщину.

Для дослідження усього комплексу параметрів від міцності до шорсткості застосовується апаратно-програмний комплекс, що дозволяє у рамках єдиного вимірювального циклу оцінювати максимальну кількість характеристик тонкого покриття, в їх числі – шорсткість, товщина, твердість, пружність, тріщиностійкість, зносостійкість, адгезійна міцність, тощо.

Дослідження характеристик покриттів за допомогою одного приладу має величезну перевагу з точки зору оперативності вимірів, а також в тих випадках, коли час між дослідженнями має критично важливе значення.

Наприклад, у випадках, коли матеріали, що вивчаються, характеризуються здатністю до відновлення після механічного впливу. Крім того, цей комплекс дозволяє коректно вимірювати механічні властивості плівок без впливу підкладки. Карту рельєфу поверхні і розподіл в'язко-пружних властивостей отримують методом скануючої зондової мікроскопії.

Сканування в напівконтактному режимі робить алмазний наконечник, закріплений на віброуючому датчику. Кількісні вимірювання модуля пружності в заданих точках здійснюють за допомогою методу силової спектроскопії, вдавлюючи алмазний наконечник в поверхню матеріалу.

Залежність частоти коливань від глибини впровадження характеризує модуль пружності зразка. Твердість і зносостійкість визначаються за механічною деформацією матеріалу при впровадженні в нього алмазного наконечника.

На рис.3.18 представлені результати дослідження мікротріщини, що отримана на плівці з оксиду кремнію під впливом індентора, що діяв зі змінним навантаженням.

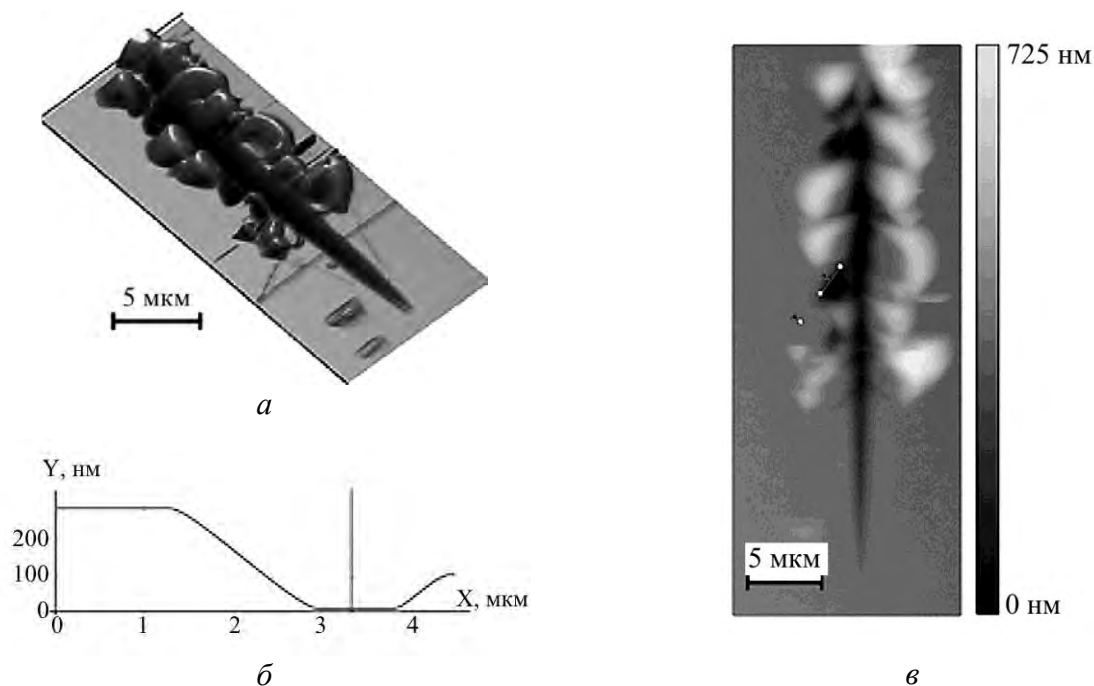


Рисунок 3.18 – Тривимірна модель (а), профіль (б) та двовимірна проекція (в) мікротріщини, що отримана на плівці з оксиду кремнію під впливом індентора, що діяв зі змінним навантаженням

Таким чином, встановлено причини та розкрито основні механізми виникнення мікротріщин в оптичних покриттях, а також наведено методи для оцінки таких мікротріщин.

3.6 Поруватість покриттів

Поруватість покриттів – це характеристика розмірів і кількості пор (порожнин) у матеріалі покриття. Визначається (у частках одиниці або %) відношенням сумарного об'єму пор у матеріалі до його загального об'єму.

Утворення мікропор може бути обумовлене наявністю непровідних ділянок на поверхні основного металу, наприклад бульбашок водню, часток полірувальної пасти або поганим знежиренням, осіданням шламу в процесі електролізу. За розмірами пори підрозділяються на мікропори (радіус менше 1,5 нм), макропори (радіус більше 100 нм) і пори проміжного розміру.

Пори можуть бути пов'язаними, тобто такими, що доходять до основного металу, або замкнутими, можуть мати різноманітну форму.

Усе це затрудняє отримання якісної і кількісної характеристики поруватості. Найбільш простими і поширеними методами вимірювання поруватості є корозійні.

Вони полягають в тому, що випробовуваний об'єкт обробляють спеціальним розчином, який, не діючи на метал покриття, реагує через пори з металом основи, утворюючи добре помітні продукти реакції.

Отримані таким чином точки корозії підраховують, спостерігаючи їх неозброєним оком або при збільшенні. Продуктами реакції можуть бути точки корозії на поверхні при випробуваннях в атмосферних умовах, в камерах вологості або сольового туману, бульбашки газу, що виділяється, при зануренні випробовуваного зразка в розчин тощо [40].

Для контролю поруватості покриттів використовуються методи занурення, паст і накладення фільтрувального паперу.

Метод занурення. Цей метод застосовний для визначення поруватості нікелевих, хромових, олов'яних і срібних покриттів на сталі, на малогабаритних деталях складної конфігурації.

При контролі використовують розчин такого складу:

- калію гексациано-(III)фермат, г	2
- спирт етиловий, мл	200
- желатин харчовий, г	1...25
- кислота сірчана (2,5 %-на), мл	10
- вода дистильована, мл	790
- температура розчину, °С	20...35

Розчин має бути рідким, добре змочувати деталь і при застиганні покривати рівномірним шаром усю поверхню.

Перед контролем деталі знежирюють спиртом або пастою з оксиду магнію.

Деталі, змочені розчином, витримують впродовж 5 хв при 18...30 °С, після чого на контрольованій поверхні підраховують число синіх точок, яке відповідає числу пір.

За результатами підрахунку пір знаходять середнє число пір за формулою:

$$N_{cp} = \frac{N_{заг}}{S},$$

де $N_{заг}$ – загальне число пір на контрольованій поверхні; S – площа контрольованої поверхні.

Результати контролю вважають задовільними, якщо середнє число пір не перевищує встановленого ГОСТ 9.302-79.

Метод паст. Цей метод застосовують для визначення поруватості металевих покриттів на сталі, міді, алюмінії, цинку та їх сплавах, а так само неметалевих неорганічних покриттів на алюмінії та його сплавах.

Деталь знежирюють, потім пензлем, пульверізатором, зануренням або іншим способом наносять на її поверхню пасту. Застосовують пасту за ГОСТ 9.302-88 наступного складу: калій заліzosеніродистий – 3 г/дм³; натрій хлористий – 10 г/дм³ – до отриманого розчину додається каолін до утворення консистенції пасти. Вибір індикаторних паст і їх приготування, а також технологія нанесення і витримки наведені в ГОСТ 9.302-79.

Метод накладення фільтрувального паперу. Метод застосовний для визначення поруватості хромових, нікелевих і олов'яних покриттів на деталях, конфігурація яких допускає накладення фільтрувального паперу.

На підготовлену деталь накладають фільтрувальний папір, просочений відповідним розчином так, щоб між поверхнею деталі і папером не залишалось бульбашок повітря.

Після витримки впродовж певного часу фільтрувальний папір з відбитками пір у вигляді точок або плям знімають, промивають струменем дистильованої води і просушують на чистому склі.

Існує декілька основних підходів до вимірювання поруватості і аналізу структури поверхні :

- метод газової адсорбції (фізичної і хімічної);
- метод ртутної проникаючої порозиметрії;
- газодинамічний метод (метод "точки бульбашки").

Кожен з цих методів демонструє максимальну ефективність при вимірі пір в строго певному діапазоні. Тому вибір способу аналізу дуже сильно залежить від передбачуваної структури матеріалу, а також від типу і форми пір.

На рис.3.19 наведена схема застосування методів вимірювання поруватості в залежності від розмів пір.

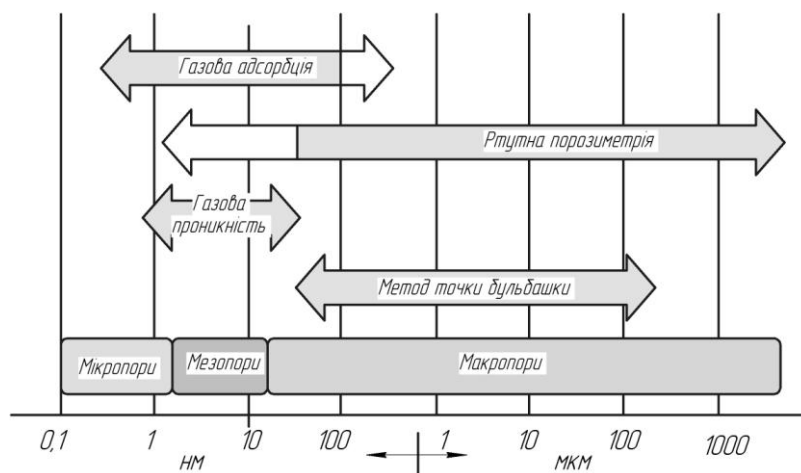


Рисунок 3.19 – Схема застосування методів вимірювання поруватості

Важливо відмітити, що усі вищезгадані методи відносяться до неруйнівних методів дослідження.

Так, після аналізу на ртутному порозиметрі, зразок часто стає непридатним для подальших досліджень через залишки слідів ртуті в структурі матеріалу.

Крім того, усі пори можна класифікувати на закриті, відкриті ("сліпі"), і наскрізні, рис.3.20.

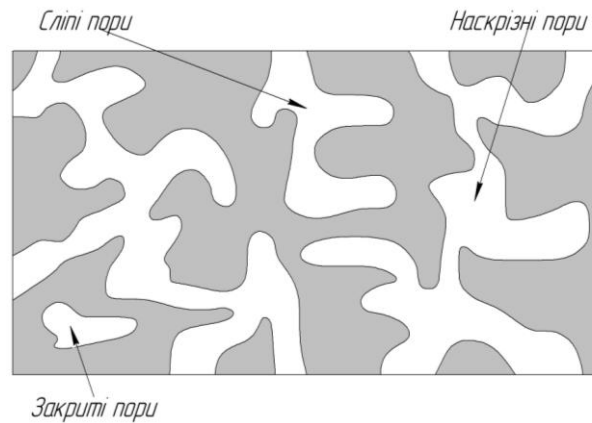


Рисунок 3.20 – Основні види пор

Закриті пори можна оцінити тільки методами, що руйнують структуру матеріалу. Наприклад, зразок можна подрібнити так, щоб його окремі частинки були максимально однорідні та суцільні, і потім, виміряти реальну щільність зразка на гелієвому пікнометрі і порівняти її з щільністю зразка до подрібнення.

Відкриті пори, залежно від їх розміру, можна виміряти газо-адсорбційними методами, або методом ртутної порозиметрії.

Для вимірювання умовного діаметра наскрізних пір застосовують газодинамічний метод. Він дозволяє виміряти розмір максимальної наскрізної пори (точки бульбашки) в зразку (наприклад: у фільтрах, мембранах, поруватій проникній кераміці), а також, отримати гістограму розподілу пір за розмірами.

Багато приладів здатні повністю охарактеризувати структуру поверхні матеріалів, табл.3.3.

Таблиця 3.3 – Основні типи приладів, що використовуються для універсальних вимірювань

Прилад	Вимірювані величини	Досліджувані матеріали
1	2	3
Порометр	Суха та мокра криві, розмір максимальної пори (точка бульбашки), розмір найменшої пори, середній розмір пір, розподіл пір по розмірах, газова та рідинна проникність, гідравлічний натиск	Матеріали з наскрізною поруватістю: поруваті мембрани, фільтри, пресовані порошки, керамічні вироби, цегла, папір, ткани та неткані матеріали тощо

Продовження табл.3.3.

1	2	3
Порозиметр	Розміри мезо-, макро- і ультрамакропор, розміри часток, об'ємна щільність, уявна щільність, загальний об'єм пір, питомий об'єм пір, розподіл пір по об'ємах, розподіл пір по розмірах, середній діаметр пір	Матеріали з відкритою поруватістю: ґрунти і гірські породи, будівельні матеріали (цемент, бетон, цеглина, плитка), косметичні та фармацевтичні матеріали, порошки, кераміка
Пікнометр	Істинний об'єм зразка, істинна щільність зразка	Непоруваті матеріали, матеріали з відкритою поруватістю: порошки, тверді частки, легкостиснені матеріали (пінопласти, поролон), біологічні об'єкти тощо.
Surfer	Діаметр пір, розподіл мезопор по розмірах, розподіл мікропор по розмірах, повна ізотерма адсорбції, площа питомої поверхні, гістограми і дериватограми розподіли пір по розмірах	Матеріали з ультрамікро-, мікро- і мезопорами: активоване вугілля, цеоліти, кераміка, нанотрубки, вибухові матеріали, пакувальні матеріали, підкладинки каталізаторів (оксиди алюмінію і кремнію) тощо
Tpdro1100	Загальна хемосорбція/питомий об'єм десорбованого газу; площа питомої поверхні металу; дисперсія металу; розрахунок енергії адсорбції/десорбції, виходячи з TPD-експерименту; концентрація кислотно-основних центрів	Каталізатори нанесені на тверду підкладинку, метали, оксиди металів, підкладинки каталізаторів (оксиди алюмінію і кремнію) тощо
Sorbi	Побудова графіку BET по чотирьом точкам, обчислення питомої поверхні, одноточечний метод BET (швидке визначення питомої поверхні), Побудова повної ізотерми адсорбції, діаметр мікро- і мезопор	Матеріали з мікро- і мезопорами: сорбенти (активоване вугілля), цеоліти, кераміка, нанотрубки, вибухові матеріали, пакувальні матеріали, вогнетривкі матеріали, підкладинки каталізаторів (оксиди алюмінію і кремнію) тощо

Деякі з пропонованих приладів незамінні у відділах контролю якості продукції, оскільки вони дозволяють максимально швидко і точно визначити основні характеристики твердих матеріалів.

Важливо відмітити, що прилади, призначені для цієї сфери застосування, внесені в Державний Реєстр Засобів Вимірів і мають методики перевірки.

Методи адсорбційної порометрії. Процес адсорбції – будь-яке поглинання, що є накопиченням рідкої або газоподібної фази на поверхні твердого матеріалу.

Це явище характеризується енергією взаємодії між речовиною, що поглинається, знаходиться в об'ємній фазі (адсорбтивом), і твердим матеріалом (адсорбентом). Поглинена речовина називається адсорбатом.

Існує два основні типи адсорбції:

– фізична адсорбція. В цьому випадку енергія взаємодії визначається слабкими силами Ван-дер-Ваальса, що відповідають теплоті конденсації адсорбованої рідини. Вона може відбуватися, як по механізму капілярної конденсації, так і шляхом проникнення молекул в грати твердого тіла. Цей процес завжди екзотермічний;

– хімічна адсорбція або хемосорбція. В цьому випадку адсорбція супроводжується хімічними взаємодіями між адсорбентом і адсорбатом, а енергія взаємодії відповідає тепловому ефекту хімічної реакції.

Цей процес може бути як екзотермічним, так і ендотермічним. Використовуючи методи фізичної адсорбції легко досліджувати наступні фундаментальні властивості твердих матеріалів: питому площу поверхні і розподіл пір по розмірах, об'єм мезо- і мікропір, загальний об'єм пір.

Такі важливі характеристики твердих матеріалів як пружність, міцність, проникність, корозійна стійкість, термічна стійкість безпосередньо залежать від поруватої структури матеріалу. Детальніше можливості методу фізичної адсорбції наведені в табл.3.4.

Методами хімічної адсорбції легко отримати інформацію про якість, активність і селективність широкого діапазону каталізаторів, шляхом вивчення

структури, фізико-хімічних властивостей і активності їх поверхонь. Як правило, каталізатори здатні оптимізувати вихід реакції за рахунок збільшення її швидкості, і дозволяють проводити реакції в менш тяжких умовах, знижуючи виробничі витрати.

Таблиця 3.4 – Можливості методів адсорбції

<i>Фізична адсорбція</i>	
Використовувані адсорбати	Азот, Аргон, Криптон, Діоксид вуглецю і ін..
Застосування	Дослідження каталізаторів, активованого вугілля, деревного вугілля, лікарських засобів, будівельних матеріалів, цементу, стекол, ґрунтів, порошоків металів, оксидів, солей, адсорбентів, керамічних матеріалів і пігментів.
Отримувані результати	Питома поверхня, Розподіл по розмірах мезо і мікропор, об'єм мезо і мікропор, загальна питома поверхня, загальний об'єм пір
<i>Хімічна адсорбція</i>	
Використовувані адсорбати	Водень, кисень, монооксид вуглецю, аміак, вуглеводні, метан, водяна пара, SO ₂ в гелії.
Застосування	Дослідження каталізаторів, підтримувальних матеріалів, оксидів, активованого вугілля, цеолітів.
Отримувані результати	Питома поверхня активних центрів, дисперсія металу, середні розміри металевих агрегатів, концентрація кислотних/основних ділянок поверхні, різницю сильних/слабких взаємодій.

Дія твердих каталізаторів основана на адсорбції молекул реагуючих речовин на спеціальних активних центрах, в результаті їх зв'язку розриваються, полегшуючи течію реакції. Десорбція продуктів з поверхні каталізаторів звільняє ці активні центри для наступних реакцій.

В деяких випадках каталізатори можуть вибірково блокувати реакції, що призводять до виникнення небажаних продуктів.

Металеві каталізатори, нанесені на тверду підкладку, широко використовуються в різних технологічних процесах, від нафтохімічної до фармацевтичної промисловості.

Застосування каталізаторів є практично єдиним рішенням багатьох проблем, не лише в хімічній промисловості і технології, але й в нашому повсякденному житті (наприклад, забруднення довкілля).

Поруватість і, отже, питома поверхня відіграють важливу роль у визначенні каталітичної активності речовин. У більшості випадків активність каталізаторів на підкладинці пропорційна металевій поверхні і активності цієї поверхні, що у свою чергу залежить від розмірів металевих часток усередині підкладининки.

Для кількісного визначення доступної для адсорбції металевої поверхні існує декілька методів:

- статичний волюметричний метод Surfer. Здійснюється в умовах, коли перенесення адсорбтиву на поверхню адсорбенту обумовлене в основному дифузією;
- метод в потоці TPD/R/O 1100, здійснюється в умовах, коли перенесення адсорбтиву на поверхню адсорбенту здійснюється з потоку газу-носія, примусово переміщуваного відносно адсорбенту.

Ізотерми адсорбції. При проведенні досліджень, оснований на фізичній і хімічній адсорбції, по результуючих тисках усередині системи спостерігається взаємодія між газом і твердим матеріалом, яке описується ізотермою адсорбції.

Залежно від структурних особливостей поверхні матеріалу, спостерігаються різні типи ізотерм адсорбції. Всього розрізняють 6 типів ізотерм (координати: кількість адсорбату – тиск), рис.3.21.

Ізотерми типу I властиві мікропоруватим зразкам. Ширина мікропор не перевищує декількох діаметрів молекул, силові поля сусідніх стінок пір

перекриваються, і енергія взаємодії твердого тіла з молекулою зростає.

Ізотерми цього типу описують адсорбцію на вуглецевих адсорбентах, цеолітах, силікагелях.

Ізотерми типу II характерні для непоруватих твердих тіл або для

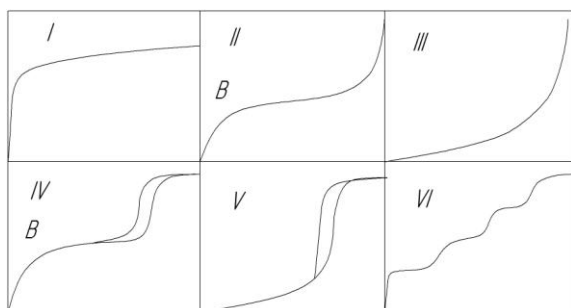


Рисунок 3.21– Типи ізотерм адсорбції

макропоруватих адсорбентів. Характерна ознака ізотерми типу IV – наявність петлі гістерезису, що обумовлено ефектом капілярною конденсацією.

Форма петлі може бути різною для різних адсорбційних систем, але величина адсорбції при будь-якому цьому відносному тиску для лінії десорбції завжди більше, ніж для лінії адсорбції.

Ізотерми цього типу властиві мезопоруватим твердим тілам.

Ізотерми III типу спостерігаються при адсорбції пари на непоруватих і макропоруватих твердих тілах, а ізотерми V типу – при адсорбції пари на мезопоруватих і мікропоруватих.

Ізотерма VI типова для деяких типів цеолітів, які мають дуже однорідні (правильними) пори. На першому ступені заповнюються пори одного розміру, на наступній – іншого, і так далі.

Класифікація пір. На практиці методи адсорбції найчастіше використовуються для визначення питомої поверхні і вивчення поруватої структури високодисперсних твердих тіл і систем з розвиненою поруватістю.

Існує багато типів поруватих систем, і, як в різних зразках, так і в одному матеріалі, пори можуть значно розрізнятися за формою і за розміром.

Найбільш поширена класифікація пір за розмірами була запропонована М.М.Дубініним, згідно якої кожен інтервал розмірів пір відповідає певним адсорбційним властивостям [40]: мікропори (менше 2 нм), мезопори (2...50 нм) та макропори (більше 50 нм).

Пори класифікують за формою. Існують спрощені моделі пір: циліндрична пора, щілина з паралельними стінками, пляшкоподібна пора, клиновидна пора, пора в проміжках між дотичними одна до одної глобулами.

Їх розгляд дозволяє зробити корисні висновки про можливість вивчення поруватої структури твердих адсорбентів виходячи з ізотерм адсорбції IV типу.

Найбільш поширеними методами для визначення питомої площі поверхні є метод Брунауера-Емета-Телера (БЕТ).

Для отримання розподілу мезопор по розмірах використовується метод Баррета-Джойнера-Халенди (БДХ), мікропор – метод Дубініна-Радушкевича (ДР).

Ртутний порозиметр. Метод ртутної проникаючої порозиметрії, один з найбільш ефективних способів дослідження поруватої структури твердих зразків, що дозволяє отримувати надійну інформацію про розподіл пір за розміром/об'ємом, розподілення часток за розміром, обчислювати ефективну та уявну щільності, а також питому поверхню для більшості твердих часток, рис.3.22.

Автоматичне підвищення тиску і плавне логічне підстроювання (скорочено PASCAL), це принцип, розроблений THERMO FISHER SCIENTIFIC, на якому основана робота автоматичних ртутних порозиметрів нового покоління.

Ртутний порозиметр PASCAL сам оптимізує аналізовані параметри. Відмітною особливістю ртутного порозиметру є здатність підлаштовувати режим роботи приладу під конкретний зразок.

Метод ртутної порозиметрії оснований на втискуванні ртуті в пори зразка при різних тисках.

Процес підвищення тиску є критичним для точності аналізу, оскільки при заповненні пір ртуттю при різному тиску, вимагається певний час для досягнення рівноваги.

Цей час залежатиме від зовнішнього діаметру пір і від форми і складності поруватої структури.

В принципі неможливо знати яка швидкість зміни тиску буде оптимальною для зразка, оскільки діапазон розмірів пір і форма пір в різних твердих зразках невідома. При надмірній швидкості підвищення тиску ми отримаємо невірні результати, оскільки пори будуть заповнені не повністю при відповідному тиску, в той же час зниження швидкості підвищення тиску приведе до витрати цінного лабораторного часу.



Рисунок 3.22 – Зовнішній вигляд ртутного порозиметру

Коли детектор рівня ртуті, визначає, що почалося проникнення ртуті в пори, швидкість підвищення тиску негайно знижується, але не до нуля. Прискорення і уповільнення насосної системи збалансовані для забезпечення постійного тиску на зразок в процесі проникнення ртуті в пори однакового розміру, що забезпечує достатній час рівноваги.

Порометр – прилад для визначення розміру наскрізних пір усередині зразка і отримання кривих розподілу пір по розмірах, а також розрахунку поруватості матеріалів, рис.3.23.

Наскрізні пори відкриті з двох сторін, і саме вони визначають функціональність фільтрів або мембран.

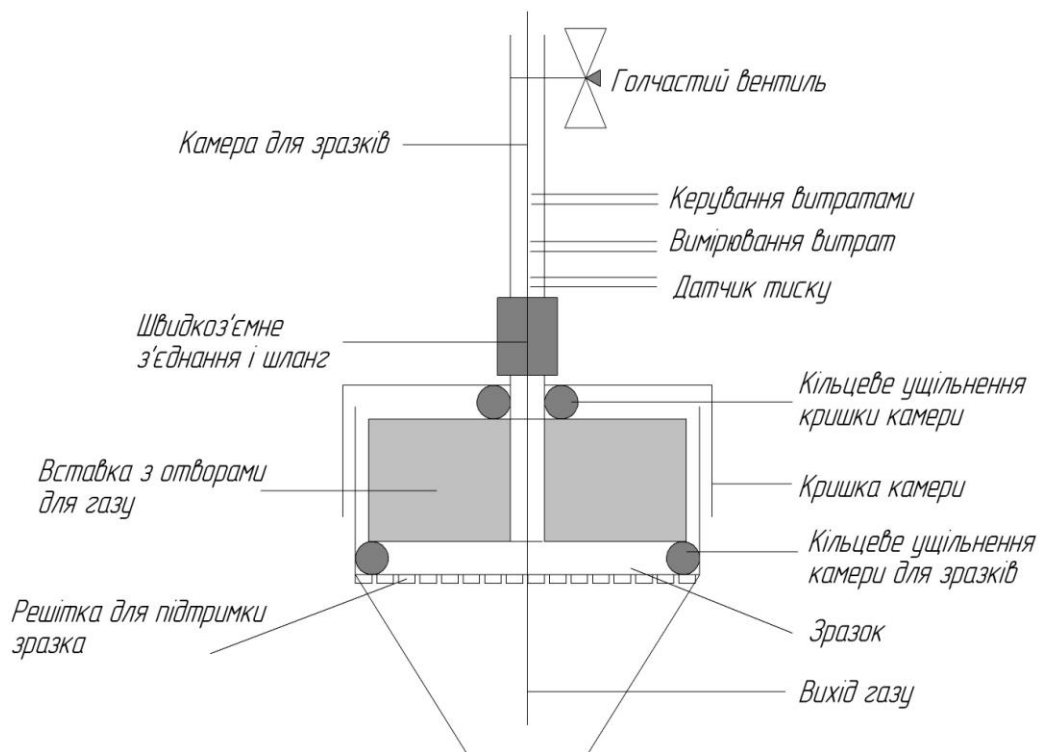


Рисунок 3.23 – Схема приладу для визначення розміру пір усередині зразка

Важливими параметрами при вимірі поруватості є: максимальна пора, середній гідравлічний діаметр пір і найменша пора.

Найменша пора в порометрії визначає діаметр найменшої частки, яка проходить через фільтр, середній гідравлічний діаметр пір є усередненим розміром пір і є важливим параметром при визначенні поруватості.

Найбільша пора, історично названа першою точкою бульбашки FBP, визначає розмір найбільшої наскрізної пори у фільтрі.

Крім того, ці характеристики, а також розподіл пір за розміром, показникова кількість пір різного діаметру і газова проникність можуть бути розраховані.

В 1921 році, Уошборн обґрунтував існуюче співвідношення між тиском і розміром пір, або для рідини, що вдавлюється в пору, як у разі ртутної порозиметрії, або для рідини, що виштовхується з пори, як це відбувається в порометрії.

Для цих методів існує наступне співвідношення:

$$p = \frac{4\sigma r \cos\theta}{d},$$

де d – діаметр пір, мм, σ – коефіцієнт поверхневого натягнення змочуючої рідини, r – радіус капіляра порозиметру; θ – кут контакту рідини з поверхнею (кут змочування).

Чинник кривизни – це параметр, залежний від форми і звивистості пори усередині матеріалу, рис.3.24.

Поверхнєве натягнення σ - це вимірювана фізична характеристика, яка відома для багатьох рідин. Тоді як кут змочування θ , залежить від взаємодії між матеріалом і змочуючою рідиною. Зазвичай в порометрії використовують перфторетіри.

Вони мають низьке поверхнєве натягнення і кут змочування рівний 0° для більшості матеріалів.

Стандартний аналіз поруватості складається з вимірів двох кривих: мокра крива вимірюється після просочення зразка змочуючою рідиною, а суха крива вимірюється на тому ж, незмоченому зразку, рис.3.25.

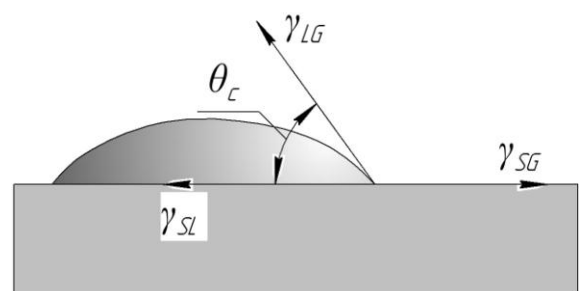


Рисунок 3.24 – Схема розрахунку тиску в порі: θ_c – кут змочування

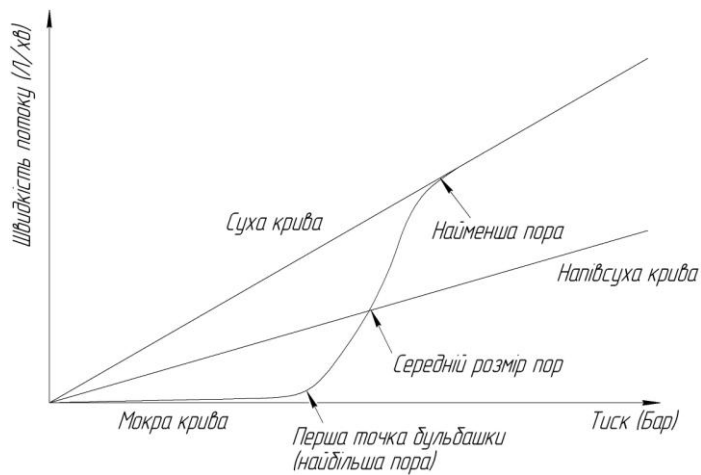


Рисунок 3.25 – Схема проведення методу порометрії

Тиск збільшується в необхідному діапазоні тисків. При повному порометричному вимірі, зазвичай отримують графік, з якого розраховуються характеристики пір (розподіл розміру пір).

Приклад результатів вимірювання поруватості методом порометрії наведено на рис.3.26.

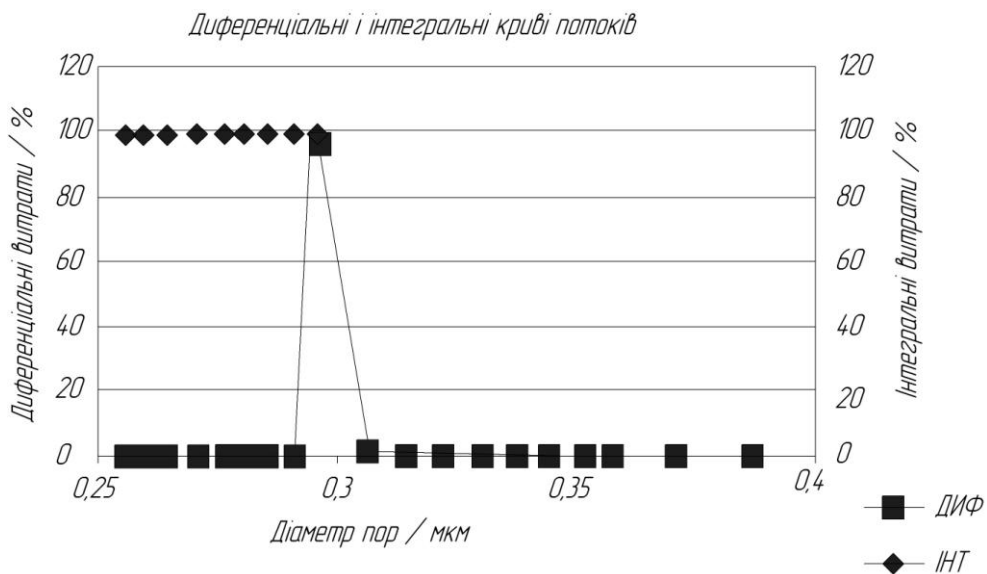


Рисунок 3.26 – Приклад результатів вимірювання поруватості методом порометрії

Найбільш поширеними для вимірювання пір у плівці є три типи порометрів:

- порометр скануючого тиску POROLUX 100-серії;
- порометр с покроковою стабілізацією тиску POROLUX 1000-серії;
- порометр скануючого тиску POROLUX 500-серії.

При цьому порометри серії POROLUX є передовими інструментами в порометрії.

Такі прилади дозволяють визначати точку бульбашки двома методами:

- розрахунковий метод вимірювання точки бульбашки;
- метод вимірювання реальної точки бульбашки.

Таким чином, наведені основні методи, методики та засоби дослідження поверхневих особливостей покриттів (тріщиностійкості, поруватості тощо) та їх механічних характеристик (твердості, міцності, зносо- та термічної стійкості тощо), які широко використовуються у виробах точного приладобудування, а також їх переваги та недоліки.

Це дозволило встановити найбільш точні та ефективні методи визначення таких характеристик покриттів. Так, серед методів визначення мікротвердості покриттів найефективнішим визнано метод мікроіндентування за Вікерсом із застосуванням алмазної пірамідки. В той же час серед методів визначення міцності покриття зарекомендував себе акустомеханічний метод, а серед методів визначення зносостійкості поверхонь покриттів найбільш ефективним та точним є метод скануючої нанотвердометрії.

Показано, що методи визначення термічної стійкості та морозостійкості покриттів грають особливо важливу роль у визначенні експлуатаційних характеристик покриттів, що працюють в екстремальних умовах зовнішнього середовища (в умовах високих та низьких температур, а також умовах космічного простору).

Встановлено причини та розкрито причини утворення та розвитку мікротріщин і пор в оптичних покриттях, що ведуть до руйнування останніх, а також наведено сучасні ефективні методи і засоби для оцінки таких мікротріщин і мікропор.

Доведено, що розглянуті в розділі методи випробування механічних характеристик покриттів в приладобудуванні є перспективними, а використання нових методичних підходів і сучасних засобів випробування та проведення експериментів виводить сучасні методи на новий якісний рівень.

Список використаних джерел до розділу 3

1. Колесников, Ю. В. Механика контактного разрушения [Текст] / Ю. В. Колесников, Е. М. Морозов. – М.: Машиностроение, 2007. – 224 с.
2. Бондаренко, М. А. Вивчення умов утворення наноструктур на поверхнях п'єзоелектричних керамік під дією стрічкового електронного потоку [Текст] / М. А. Бондаренко [та ін.] // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2011. – №8 (162), Ч. 2. – С. 30-34.
3. Билоконь, С. А. Влияние сил адгезии между исследуемой поверхностью и зондом для атомно-силовой микроскопии [Текст] / С. А. Билоконь, М. А. Бондаренко, В. С. Антонюк // Наноинженерия. – 2012. – № 6 (12). – С. 41-45.
4. Билоконь, С. А. Повышение точности и срока эксплуатации зондов для атомно-силовой микроскопии [Текст] / С. А. Билоконь, О. В. Свиридова, В. С. Антонюк, М. А. Бондаренко [и др.] // Наноинженерия. – 2013. – №1 (19). – С. 10-13.
5. Билоконь, С. А. Повышение адгезионной стойкости зондов атомно-силового микроскопа [Текст] / С. А. Билоконь // Наноинженерия: сб. трудов. – 2011. – С. 22-25.
6. Билоконь, С. О. Визначення фізико-механічних характеристик поверхонь виробів наноелектроніки методом склерометрії [Текст] / С. О. Білокінь // Вісник технічного університету України «КПІ»: Серія Приладобудування. – 2013. – Вип. 46. – С. 112-117.
7. Пат. 91425 Україна, МПК⁶ Н 05 F 3/06. Спосіб видалення залишкового трибоелектричного заряду [Текст] / С.О.Білокінь, В.С.Антонюк, М.О.Бондаренко, Ю.Ю.Бондаренко (Україна); власники С.О.Білокінь та ін. – № u201312656; заявл. 03.02.2014; опублік. 10.07.2014; Бюл.№13. – 6 с.: іл.

8. Пат. 87907 Україна, МПК⁶ G 01 N 3/40. Спосіб оцінки мікротвердості [Текст] / В.С.Антонюк, С.О.Білокінь, М.О.Бондаренко (Україна); власники В.С.Антонюк та ін. – №u201310324; заявл. 21.08.2013; опублік. 25.02.2014; Бюл.№4. – 6 с.: іл.
9. Шелестовская, С. А. Формирование упорядоченных наноструктур на поверхностях кремниевых зондов для атомно-силовой микроскопии комбинированным термовакuumным методом [Текст] / С. А. Шелестовская [и др.] // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сб. докл. IX междунар. конф. (Минск, 12-15 октября 2010 г.). – Минск: Беларуская наука. – 2010. – С. 162-168.
10. Бондаренко, М. А. Формирование упорядоченных наноструктур на пьезоэлектрической керамике системы ЦТС термическим осаждением в вакууме [Текст] / М. А. Бондаренко [и др.] // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: сб. докл. X юбилейной междунар. промыш.конф. (п. Славское, Карпаты, 18-22 февраля 2010 г.). – Киев. – 2010. – С. 159-160.
11. Бондаренко, М. А. Исследование состояния поверхности кремниевых зондов для атомно-силовой микроскопии на точность и качество получаемых топограмм [Текст] / М. А. Бондаренко, Ю. Ю. Бондаренко, С. А. Шелестовская // Электроника и связь. – 2011. – №2 (61). – С. 14-17.
12. ДСТУ 2825-94. Розрахунки та випробовування на міцність. Терміни та визначення основних понять [Текст]. – К.: Держстандарт, 1996. – 41 с.
13. Антонюк, В. С. Остаточные напряжения в вакуум-плазменных покрытиях [Текст] / В. С. Антонюк, Е. Б. Сорока, В. И. Калиниченко // Вібрації в техніці та технологіях. – 2004. – № 5(37). – С. 88-89.
14. Antonyuk V. S. On the reduction of residual stresses in vacuum-plasma-sprayed discrete-structured coatings V. S. Antonyuk, B. A. Lyashenko, E. B. Soroka // Journal of Superhard Materials., Vol. 27, No 2, pp.68 – 71, 2005.
15. Хасуй, А. Техника напыления [Текст] / А. Хасуй – М.: Машиностроение, 1975. – 288 с.

16. Пат. 28383 Україна, МПК⁶ G 01 L 1/06. Спосіб визначення залишкових напружень в покриттях [Текст] / В. С. Антонюк, О. Б. Сорока, С. А. Клименко, М. Ю. Копейкіна (Україна); власники В. С. Антонюк та ін.; опублік. 10.12.2007; Бюл.№20. – 3 с.: іл.
17. Пузряков, А. Ф. Методика выбора технологических параметров и управление ими в процессе плазменного напыления [Текст] / А. Ф. Пузряков, В. М. Зурабов // Теория и практика газотермического нанесения покрытий. – Дмитров, 1985. – Т.1. – С. 97-100.
18. Maluf, N. An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering [Text] / N. Maluf. – London, UK: Artech House, 2004. – 304 pp.
19. Кіндрачук, М. В. Трибологія [Текст] / М. В. Кіндрачук, В. Ф. Лабунець, М. І. Пашечко, Є. В. Корбут. – Київ: НАУ-друк, 2009. – 392 с.
20. Антонюк В.С. Вплив дискретно-орієнтованої топографії поверхні деталей на їх трибологічні характеристики / В. С. Антонюк, В. В. Возненко // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»: Серія приладобудування. – 2006. – Вип. 32. – С. 70 – 77.
21. Усеинов, А. С. Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа «НаноСкан» [Текст] / А. С. Усеинов // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – №6. – С.1-5.
22. Гоголинский, К. В. Применение сканирующих зондовых микроскопов и нанотвердомеров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне (обобщающая статья) [Текст] / К. В. Гоголинский, Н. А. Львова, А. С. Усеинов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – № 6, Т. 73. – С. 28-36.
23. Маслеников, И. И. Определение механических свойств покрытий с помощью методов наноиндентирования и силовой спектроскопии [Текст] / И. И. Маслеников, А. С. Усеинов // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, № 5. – С. 67-70.

24. Усеинов, А. С. Измерение твердости и трещиностойкости покрытий [Текст] / А. С. Усеинов, К. С. Кравчук, И. И. Маслеников // Наноиндустрия. – 2013. – № 7. – С.48-56.
25. Кравчук, К. С. Измерение трещиностойкости алмазоподобных пленок методами индентирования и склерометрии [Текст] / К. С. Кравчук, А. С. Усеинов, Н. А. Львова // Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов: сб. тез. школы-семинара молодых ученых (Московская обл., пос. Андреевка, 2-3 октября 2013 г.). – Москва. – 2013. – С. 80-83. 2013.
26. Усеинов, А. С. Измерение износостойкости сверхтонких наноструктурированных покрытий [Текст] / А. С. Усеинов, К. С. Кравчук, Н. А. Львова // Наноиндустрия. – 2011. – № 4. – С. 47-50.
27. Сканирующие нанотвердомеры –Наноскан” [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://nanoscan.info/> (15.07.17).
28. Лобурак, В. Я. Вплив структури поверхні тертя на зносостійкість матеріалу [Текст] / В. Я. Лобурак, І. Й. Перкатюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – № 3. – С. 778-780.
29. Занавескин, М. Л. Атомно-силовая микроскопия в исследовании шероховатости наноструктурированных поверхностей [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / М.Л.Занавескин; [Место защиты: Ин-т кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН]. – Москва, 2008. – 129 с.
30. Антоненко, С. В. Технология тонких пленок [Текст] / С. В. Антоненко – М.: МИФИ, 2008. – 104 с.
31. Андрієнко, В. О. Методи і засоби контролю та підвищення надійності запам'ятовуючих пристроїв в системах критичного застосування [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.11.13 / В.О.Андрієнко; [Місце захисту: Національний технічний університет України –Київський політехнічний інститут”]. – Київ, 2015. – 145 с.

32. Макеев, М. О. Исследование алмазоподобных покрытий методами ИК спектральной эллипсометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света [Электронный ресурс] / М. О. Макеев, Е. А. Жукова // Наука и образование, №7, июль 2013. Режим доступа: <http://technomag.bmstu.ru/doc/597996.html> (15.07.17).
33. Антонюк, В. С. Методи та засоби мікроскопії [Текст] / В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, Ю. Ю. Бондаренко, П. В. Петльований, [та ін.]. – Київ: НТУУ «ЖПІ», 2013. – 336 с.
34. Панасюк, В. В. Механика разрушения и прочность материалов [Текст] / В. В. Панасюк – Киев: Наукова думка, 1988. – 488 с.
35. Погодаев, Л. И. Структурно-энергетические модели надёжности материалов и деталей машин [Текст] / Л. И. Погодаев, В. Н. Кузьмин. – СПб.: Академия транспорта, 2006. – 608 с.
36. Lukasik, K. Comparision of a selected materials for homogenizing valves [Text] / K. Lukasik // Проблеми та перспективи створення і впровадження нових ресурсо- та енергоощадних технологій, обладнання в галузях харчової і переробної промисловості: матер. VI Міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 19-21 жовтня 1999 р.). – Київ: УДУХТ. – 2000. – Ч. III. – С. 94.
37. Семенов, Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности [Текст] / Н. Н. Семенов // Избранные труды: в 4-х тт. – М.: Наука, 2005. – Т. 3.
38. Панасюк, В. В. Методы и средства оценки трещиностойкости конструкционных материалов [Текст] / В. В. Панасюк. – Киев: Наукова думка, 1981. – 314 с.
39. ISO 14755:2002. Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method.
40. Медведева, А. В. Классификация методов контроля пористости материалов [Текст] / А. В. Медведева, Д. М. Мордасов, М. М. Мордасов // Вестник ТГТУ. – 2012. – Т. 18, № 3. – С. 749-754.

РОЗДІЛ 4

ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ

Хімічні методи дослідження та аналізу покриттів у приладобудуванні використовують в основному, як допоміжні, особливо, при фазовому аналізі поверхні покриття. Хімічними методами аналізу, можна отримати необхідну інформацію про склад та кристалічну структуру покриття [1–4].

Високоякісний експрес-аналіз техніко-експлуатаційних характеристик покриттів, як: корозійна, хімічна та біологічна стійкість в більшості випадків можливий із залученням хімічних методів дослідження [1-19].

В розділі розглянуто хімічні методи дослідження та аналізу, які набули широкого поширення у приладобудуванні, а саме: гравіметричний, титриметричний, хімічні дослідження на корозійну, хімічну та біологічну стійкість покриттів.

Окрім особливостей реалізації методів, їх переваг та недоліків, у розділі наведені приклади обрахунку результатів експериментальних досліджень параметрів тонких покриттів.

4.1 Гравіметричний аналіз покриття на основі

Гравіметричним аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, який базується на точному вимірюванні маси досліджуваної речовини або її складових частин, виділених в хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук (точно відомого постійного складу) [1, 4, 9, 11, 16].

Гравіметричний метод базується на визначенні маси покриття, зважуючи деталі на аналітичних вагах до і після нанесення покриття або до і після зняття покриття чи основного металу.

Гравіметричний аналіз (ваговий) є одним з найважливіших методів кількісного аналізу.

Він відіграв велику роль при встановленні законів постійності складу, кратних відношень, періодичного закону.

Його застосовують при визначенні хімічного складу найрізноманітніших природних і технічних об'єктів, мінералів, металів, сплавів, силікатів та інших неорганічних і органічних речовин.

Також, метод використовують для визначення середньої товщини одношарових покриттів з відомою густиною на деталях, масу яких можна визначити зважуванням на аналітичних вагах з класом точності не нижче другого. Відносна похибка методу $\pm 10\%$.

Всі численні гравіметричні методи аналізу можна розділити на три великі групи [9-11]:

- методи виділення;
- методи осадження;
- методи відгонки.

Метод виділення. В методах виділення досліджуваній компонент кількісно виділяють у вільному стані з аналізованої суміші і зважують на аналітичних вагах. Таким методом, наприклад, кількісно визначають золото і мідь в сплаві [12].

При розчиненні певної наважки сплаву в хлор-нітридній кислоті отримують розчин, який містить йони Au^{3+} і Cu^{2+} .

Додаванням до отриманого розчину пероксиду водню, який відновлює йони золота до елементного золота і не впливає на йони Cu^{2+} , все золото виділяють в елементному стані.

Золото, яке виділилося відфільтровують, промивають розведеним розчином хлористоводневої кислоти від сторонніх домішок, поміщають разом з фільтром в попередньо зважений фарфоровий тигель, висушують, прожарюють для видалення летких домішок і після охолодження зважують.

За масою золота, яке виділилося, розраховують його вміст в сплаві, який аналізують.

Якщо через промивні води і фільтр, який залишився після відділення золота, пропустивши при певних умовах постійний електричний струм, то на попередньо зваженому інертному, по відношенню до розчину, платиновому катоді кількісно виділиться металічна мідь.

За збільшенням маси катода розраховують масу міді, а за тим її вміст у сплаві. Описаний метод визначення золота в сплаві називають гравіметричним, а міді – електрогравіметричним [13].

Іншим прикладом подібного визначення є визначення масової частки золи в твердому паливі, яке базується на спалюванні і прожарюванні до постійної маси наважки палива в попередньо зваженому тиглі.

Золу, яка залишається в тиглі, зважують. За масою золи розраховують її масову частку в даному зразку твердого палива.

Методи осадження. В методах осадження досліджуваний комплект кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки строго визначеного складу [11].

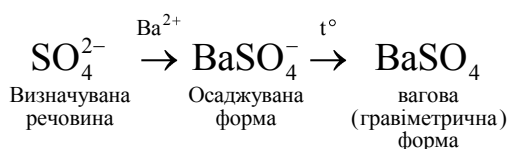
Осад, який виділяється, промивають, висушують або прожарюють. При цьому осад більшою частиною перетворюється в нову речовину точно відомого складу, яку і зважують на аналітичних вагах.

В аналізі розрізняють: осаджувану форму, тобто форму у вигляді якої осаджують визначувану речовину, і вагову форму, тобто форму, у вигляді якої визначувану речовину зважують.

Вагова форма (гравіметрична) може мати ту ж формулу, що і форма осаджувана.

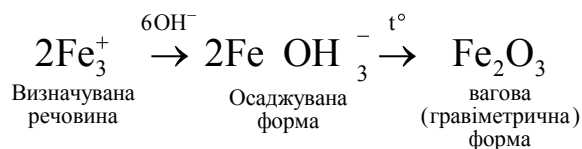
Наприклад, при визначенні сульфат-йонів гравіметричним методом, шляхом осадження їх йонами барію, формула форми осаджуваної (осаду) і формула вагової форми при дотриманні необхідних умов аналізу одна і та ж.

Схема такого визначення представляється наступним чином:



В деяких гравіметричних методах визначення шляхом осадження формула вагової форми відрізняється від формули осаду.

Наприклад, при визначенні йонів феруму (III), які осаджуються у вигляді гідроксиду, схема визначення:



В окремих випадках гравіметричних визначень можливе отримання такої осаджуваної форми, яка може бути одночасно й ваговою формою, але й може бути легко переведена в іншу гравіметричну форму [12].

Наприклад, двохвалентний сплав олова з нікелем (такий сплав ноить назву «нікол») з розчину осаджують в аміачному середовищі спиртовим розчином диметилгліоксиму у формі легкого кристалічного осаду:

Якщо осад диметилгліоксимату двохвалентного ніколу профільтрувати через скляний фільтр (№3, 4), висушити при 110...120 °С і зважити, то можна розрахувати вміст компонентів ніколу у досліджуваному зразку.

Але можливе одержання і гравіметричної форми Sn-Ni.

При цьому осад фільтрують через паперовий фільтр.

Після його озолення диметилгліоксимат ніколу прожарюють при достатньому доступі повітря та високій температурі. Недоліком є часткова сублимація матеріалу ніколу диметилгліоксимату при 250 °С.

Таким чином, застосування методів осадження є необхідним для проведення експрес-визначення вмісту того чи іншого компонента в матеріалів покриття.

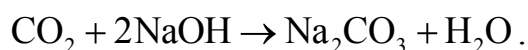
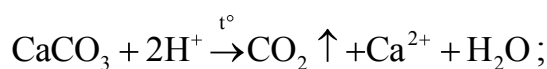
Методи відгонки. У методах відгонки визначуваний компонент кількісно відганяють у вигляді леткої сполуки [10].

Шуквану частину відганяють шляхом нагрівання аналізованої речовини або дією відповідних реагентів, яка супроводжується виділенням летких продуктів.

Методи відгонки бувають прямі і непрямі.

Прямі методи відгонки. Визначуваний леткий компонент поглинають специфічним поглиначем і за збільшенням маси останнього розраховують масу необхідного компонента.

Прикладом прямого гравіметричного визначення леткої речовини є визначення CO₂ в карбонатних породах:



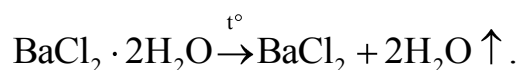
Зразок карбонату розкладають в спеціальних приладах, які дозволяють вловити CO₂, який виділяється.

Вміст CO₂ розраховують по збільшенню маси трубки, яка застосовується для поглинання CO₂ (вона містить натронне вапно CaO + NaOH).

Непрямі методи відгонки. В непрямих методах визначають масу залишку речовини після повного видалення визначуваної речовини.

Різниця в масі до і після відгонки досліджуваної речовини дає можливість розрахувати кількість визначуваного компонента.

Схема цього визначення:



Непрямі способи гравіметричних визначень застосовують при визначенні вологості матеріалів, кристалізаційної води в кристалогідратах, втрати маси при прожарюванні тощо.

Переваги і недоліки гравіметричного аналізу. Гравіметричні методи аналізу дозволяють з відносно високою точністю визначати в даному зразку аналізованої речовини кількісний вміст окремих компонентів або (якщо дано розчин) концентрацію їх в розчині [10].

Гравіметричний аналіз придатний для визначення багатьох металів (катионів) і неметалів (аніонів), складових частин сплавів, руд, силікатів, органічних сполук та інше. Істотним недоліком є тривалість визначення, яка набагато перевищує тривалість визначень, виконуваних за посередництвом титриметричних методів.

Через це, гравіметричний аналіз децю втратив своє попереднє значення; в практиці їх заміняють сучасними експресними хімічними і фізико-хімічними методами.

Однак гравіметричні методи, які характеризуються високою точністю, повністю зберегли своє значення при арбітражних аналізах і широко використовуються у науково-дослідних роботах для порівняння аналітичних даних, отриманих різними методами. За допомогою гравіметричного аналізу визначення компонентів речовини проводять з точністю до 0,01...0,005 %, що перевищує точність титриметричних методів.

Метод осадження: вимоги до осадів, техніка виконання. Серед усіх методів аналізу найбільше значення має метод осадження.

Метод не втратив свого значення до цього часу, що зумовлено теоретичним обґрунтуванням і широкою експериментальною його перевіркою.

Схема аналізу і головні операції методу осадження такі [9]:

- розрахунок і взяття наважки;
- розчинення наважки;
- вибір осаджувача і осадження;
- фільтрування;
- промивання осаду;
- прожарювання або висушування осаду.

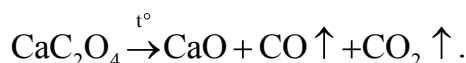
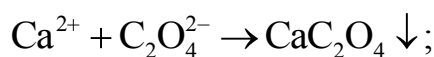
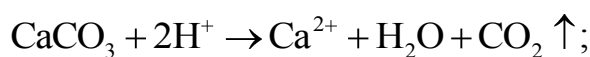
За масою осаду і його формулою обчислюють вміст визначуваних йонів та їх процентне співвідношення до наважки.

Розрахунок наважки аналізованої речовини. Для розрахунку наважки (*a*) аналізованої речовини складають пропорцію, виходячи з рівняння реакції.

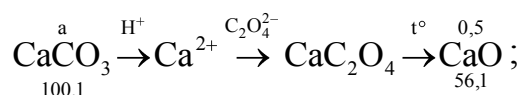
Слід також враховувати, що якщо аналізована речовина містить значну кількість сторонніх домішок, то наважка повинна відповідати вмісту досліджуваної речовини в зразку, що визначається.

а) *Для кристалічних осадів.*

Наприклад, для визначення в CaCO_3 кальцію осадженням у вигляді $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ наважку речовини розраховують, виходячи з рівнянь реакцій:



Тобто:



$$a - 0,5 \text{ г}$$

$$101,1 - 56,1,$$

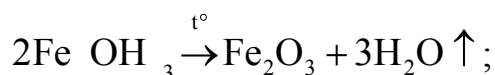
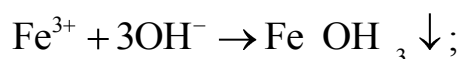
звідки

$$\alpha = \frac{0,5 \cdot 101,1}{56,9} = 0,9 \text{ г},$$

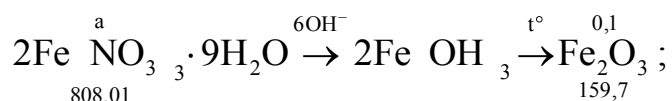
де 0,5 – це рекомендована маса вагової форми досліджуваної речовини (в грамах) для кристалічних осадів.

б) Для аморфних осадів.

Наприклад, якщо аналізують $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, то наважку розраховують, виходячи з наступних рівнянь реакцій:



тобто



$$a - 0,1 \text{ г}$$

$$808,01 - 159,7,$$

звідки

$$\alpha = \frac{808,01 \cdot 0,1}{159,5} = 0,5 \text{ г},$$

де 0,1 – рекомендована маса вагової форми (в грамах) визначуваної речовини для аморфних осадів.

Дослідним шляхом встановлено, що оптимальна кількість осаду (вагової форми) у випадку кристалічних осадів складає близько 0,5 г, а у випадку об'ємних аморфних осадів – близько 0,1...0,3 г.

В загальному вигляді при розрахунках наважок аналізованих речовин користуються формулами:

а) при осадженні кристалічних осадів

$$\alpha = \frac{mM_A \cdot 0,5}{nM_{A1}};$$

б) при осадженні аморфних осадів:

$$\alpha = \frac{mM_A \cdot 0,1}{nM_{A1}},$$

де a – маса наважки аналізованої речовини, г; M_A – молярна маса досліджуваної речовини; M_{A1} – молярна маса вагової форми; 0,5 – зручна маса вагової форми досліджуваної речовини для кристалічних осадів, г; 0,1 – зручна маса вагової форми досліджуваної речовини для аморфних осадів, г; m , n – коефіцієнти (m відноситься до досліджуваної речовини, а n – до вагової форми досліджуваної речовини).

Величина наважки аналізованої речовини залежить від процентного вмісту досліджуваного компонента, маси осаджуваної і гравіметричної форми, чутливості ваг і вмісту досліджуваного компонента в гравіметричній формі.

Розрахунок величини наважки для виконання одного компонента можна провести, скориставшись формулою:

$$g = \frac{m \cdot F}{p} \cdot 100\%$$

де g – маса наважки, г; m – маса гравіметричної (вагової) форми, г; p – вміст визначуваного компонента, %; F – гравіметричний фактор.

При вираженні гравіметричного фактора в чисельнику вказують формулу досліджуваної речовини, а в знаменнику – його вагової форми.

Наприклад, для визначення Fe через Fe₂O₃:

$$F_{2Fe/Fe_2O_3} = \frac{2Ar\ Fe}{Mr\ Fe_2O_3} = 0,6944$$

тобто зв'язуючи з нашими попередніми позначеннями:

$$F = \frac{mM_A}{nM_A'}$$

де M_A – молярна маса досліджуваної речовини; $M_{A'}$ – молярна маса вагової форми; m , n – коефіцієнти (m відноситься до досліджуваної речовини, а n – до вагової форми досліджуваної речовини).

Значення гравіметричного фактору знаходять за таблицями або розраховують за значеннями молярних мас.

Маса гравіметричної форми визначається: похибкою ваги; оптимальною масою осаджуваної форми.

Похибка звичайної аналітичної ваги є 10^{-4} г. оскільки відносна похибка гравіметричного визначення не повинна перевищувати 0,1%, похибка ваги повинна складати не більше 0,1% від мінімальної маси гравіметричної форми, тобто, чим більша наважка досліджуваної речовини, тим вища відносна точність результатів аналізу.

Звідси:

$$E = 0,1\%, \Delta m = 10^{-4};$$

$$E = \Delta m / m \Rightarrow m = \Delta m / E;$$

$$m \geq 100\% \cdot 10^{-4} / 10^{-2} = 0,1 \text{ г.}$$

Оптимальна маса осаджуваної форми залежить від розмірів лійки для фільтрування і тигля для висушування і прожарювання осаду.

Кристалічні осадки характеризуються малим об'ємом, аморфні – великим, відповідно, і наважки речовин повинні бути різними.

Осад не повинен отримуватися в значному об'ємі, оскільки зростають експериментальні труднощі, пов'язані з роботою з великими наважками, і необхідно багато часу для аналізу. В той же час, величина осаду повинна бути достатньою для того, щоб зручно з ним оперувати.

В залежності від структури осаду вона може коливатися в наступних межах, табл.4.1.

Таблиця 4.1 – Маса осаджуваної форми для різних типів осадів.

Тип осаду	Молярна маса, г/моль	Маса осаду, г
Аморфний ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)	до ~100	0,07...0,10
Легкий кристалічний (CaCO_3)	до ~100	0,10...0,15
Важкий кристалічний (BaCO_3)	~200	0,2...0,4
Дуже важкий кристалічний (PbSO_4)	~300	0,5

Крім того, застосування надто малих наважок може бути причиною значних відносних похибок при зважуванні. Чим менша масова частка досліджуваної речовини в пробі, тим більшою мусить бути наважка.

Мінімальна наважка, які можна зважувати на звичайній аналітичній вазі, не повинна бути меншою 0,2 г.

Взяття наважки. Точне взяття наважки відіграє вирішальну роль в кількісному аналізі.

1. Для взяття наважок твердих речовин користуються годинниковим склом, бюксами, пробірками.

2. Для рідких речовин – крапельниці, маленькі колби місткістю 1...2 мл, желатинові капсули, підвісні піпетки з пришліфованими кранами.

3. Для взяття наважок легко летких речовин застосовують тонкостінні ампули, з яких перед заповненням видаляють повітря.

Перенесення наважки:

1. Твердої речовини.

Зважений з речовиною бюкс (годинникове скло або пробірки) з наважкою обережно знімають з шальки ваги. Вміст бюкса обережно висипають в стакан.

Після перенесення наважки в стакан бюкс з залишком наважки знову зважують на аналітичній вазі.

Маса наважки визначається по різниці мас бюкса з наважкою і бюкса після висипання наважки.

Зважений бюкс з наважкою обережно знімають з шальки ваги і переносять вміст бюкса в стакан.

Потім залишки наважки змочують і змивають дистильованою водою з промивалки в стакан.

В цьому випадку масу наважки визначають за різницею мас бюкса з наважкою і чистого. При перенесенні наважки в стакан слід не втратити і навіть незначної кількості речовини.

2. Рідкої речовини.

Для наважки частіше всього застосовують спеціальні піпетки з краном. При перенесенні наважки рідких речовин відкривають кран піпетки і обережно виливають його вміст в стакан, після чого піпетку із залишком проби знову зважують.

Маса наважки визначається різницею мас піпетки з наважкою і із залишком речовини.

При взятті наважки легко летких речовин використовують наступний спосіб: зважують колбу з корком із розчином, в якому буде розчинятися проба; додають деяку частину проби піпеткою, закривають колбу корком і знову зважують.

Маса наважки визначається різницею маси колби з пробною і без неї.

Розчинення наважки. Речовини, розчинні у холодній воді, розчиняють при слабкому нагріванні на водяній або повітряній бані в хімічних стаканах або колбах.

Стакан накривають годинниковим склом, яке кладуть випуклою стороною вниз, в колбу вставляють скляну лійку для конденсації парів.

Іноді розчинення ведуть у фарфорових чашках, які накривають годинниковим склом випуклою стороною донизу.

При цьому, скло поміщають не безпосередньо на чашку, а на скляний трикутник.

Вибір осаджувача і осадження. Використання якої-небудь малорозчинної сполуки даного елемента для гравіметричного визначення методом осадження можливе лише в тому випадку, якщо ця сполука задовольняє ряду вимог.

Спочатку отримують осаджувану форму.

Вимоги до осаджуваної форми [2]:

1. Осаджувана форма повинна мати достатньо малу розчинність, без чого неможливе практично повне осадження визначуваного йона. Як відомо, розчинність малорозчинних електролітів характеризується величиною їх добутком розчинності (ДР). Досвід показує, що практично повне осадження має місце, коли ДР осаду не перевищує $1 \cdot 10^{-8}$. Тому сполуки з $ДР \geq 10^{-8}$ в якості осаджуваних форм в гравіметрії не застосовуються.

2. Осад повинен бути, по можливості, якомога більше крупнокристалічним для можливості швидкого фільтрування і промивання від домішок. Крупнокристалічні осади, як правило майже не забивають пори фільтра і, маючи слабо розвинену поверхню, мало адсорбують сторонні речовини з розчину і легко відмиваються від них.

Аморфні осади, особливо гелеподібні, наприклад: $Al(OH)_3$, мають сильно розвинену поверхню і тому значно сорбують сторонні речовини з розчину і дуже важко відмиваються від них. Крім того, фільтрування проходить теж дуже повільно.

Дрібнокристалічні осади, наприклад: $BaSO_4$, CaC_2O_4 , теж мало зручні, бо забивають пори фільтру, мають більшу площу поверхні.

Такі осади легко проходять через пори фільтра, що не допустимо у ваговому аналізі.

3. Осаджувана форма повинна перетворюватися в гравіметричну (вагову) форму за простими хімічними реакціями.

Вимоги до вагової форми [2]:

1. Найважливіша вимога – точна відповідність складу хімічної формулі (осаджувана: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а вагова: Fe_2O_3).

2. Достатня хімічна стійкість вагової форми. Очевидно, що робота дуже ускладниться, якщо вагова форма буде легко змінювати свій склад, внаслідок, наприклад, поглинання водяних парів або CO_2 з повітря, окислення або відновлення, або відновлення, розкладу і процесів. Адже при цьому порушується відповідність складу осаду формулі.

Наприклад, вагова форма CaO не підходить, бо поглинає H_2O і CO_2 з повітря, тому кращою ваговою формою буде CaSO_4 .

3. Вміст досліджуваного елемента у ваговій формі повинен бути якомога меншим, оскільки похибки визначення (наприклад, похибка зважування, втрата при розчинності або неповне перенесення осаду на фільтр) при цьому будуть менше проявлятися на кінцевому результаті аналізу.

Наприклад, однакова за абсолютною величиною похибка при визначенні маси осадів BaCrO_4 , Cr_2O_3 впливає на знайдений вміст хрому в першому випадку в 3,5 рази менше, ніж в другому. Дійсно, втрата 1 мг осаду при аналізі відповідає наступним похибкам при визначенні маси хрому:

Вагова форма Cr_2O_3	Вагова форма BaCrO_4
В 152 г Cr_2O_3 міститься 104 г Cr в	В 253,3 г BaCrO_4 міститься 52 г Cr
В 1 мг Cr_2O_3 x мг Cr	В 1 мг BaCrO_4 x мг Cr
$X = 104.1/152 = 0,7$ мг (Cr)	$X = 52.1/253,3 = 0,2$ мг (Cr)

Перераховані вимоги до осадів значною мірою визначають вибір осаджувача.

Крім того ще інші вимоги до осаджувачів:

1. Частина леткого осаджувача, що не розчинилася при промиванні, має бути видалена при прожарюванні.

Саме тому, Fe^{3+} осаджують за допомогою NH_4OH , а не KOH чи NaOH ; Ba^{2+} дією H_2SO_4 , а не Na_2SO_4 чи K_2SO_4 ; Ag^+ – дією HCl , а не NaCl .

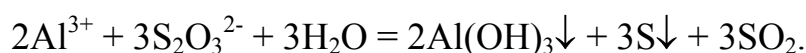
Звичайно цього правила в багатьох випадках не вдається дотриматися. Так не можна осаджувати Cu^{2+} аміаком, оскільки утворюється аміачний комплекс міді.

2. Осаджувач повинен бути достатньо специфічним – осаджувати один йон а присутності сторонніх йонів.

Наприклад, Al^{3+} – йон нерідко визначають, осаджуючи після прожарювання оксиду Al_2O_3 .

Однак, якщо у розчині присутні йони Fe^{3+} , то паралельно буде осаджуватися $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В цьому випадку зручніше застосовувати тіосульфат натрію, який реагує з Al^{3+} за рівнянням:



Відфільтрувавши і промивши осад $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{S}$, його прожарюють, при цьому сірка згоряє, а $\text{Al}(\text{OH})_3$ перетворюється у Al_2O_3 . Йони Fe^{3+} при дії $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ не осаджуються, а лише відновлюються до Fe^{2+} .

Звичайно, специфічний осаджувач вдається знайти не завжди, тому доводиться застосовувати маскування йонів що заважаються.

Кількість осаджувача. Утворення осадів відбувається лише при умові, якщо добуток концентрацій відповідних йонів перевищує величину добутку розчинності сполуки, що осаджується, при даній температурі.

В гравіметричному аналізі осадження вважається практично повним, якщо в розчині маса осаджуваної сполуки знаходиться за межами точності зважування 0,0002 г.

Для того, щоб осадження того чи іншого йона могло бути практично повним, необхідно, взяти достатню кількістю осаджувача.

Скільки його необхідно, можна наближено розрахувати за рівнянням реакції.

Але для повного осадження кристалічних і амфотерних осадів кількість розчину осаджувача слід брати приблизно в 1,5 рази більше від розрахованої кількості.

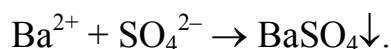
Для осадження кристалічних осадів користуються розведеними розчинами осаджувача, тому вимірний об'єм або наважку осаджувача розводять водою приблизно до 50 мл. для осадження амфотерних осадів користуються концентрованими розчинами осаджувача.

Осадження. Найчастіше осадження проводять в тому ж посуді, в якому проводиться розчинення проби.

Якщо пробу розчиняли в фарфоровій чашці, то вміст чашки переливають в хімічний стакан ємністю 300...400 мл і чашку ретельно обмивають водою, збираючи воду в той же стакан. Осадження проводять при нагріванні.

Техніка осадження кристалічних амфотерних осадів різна.

Розглянемо процес утворення осаду. Він має набагато складніший від:



Майже завжди спостерігається індукційний період, який триває від моменту змішування розчинів реагентів, які містять реагуючі речовини, до появи видимого осаду.

Для різних речовин індукційний період різний; наприклад, при осадженні BaSO_4 він порівняно великий, а при осадженні AgCl – дуже нетривалий.

Наявність індукційного періоду пов'язана із рядом стадій:

1. Поява зародкових (первинних) кристалів (стадія утворення колоїдних розчинів) – ще немає поверхні розділу фаз;
2. Агрегація первинних кристалів у більш крупні частинки і випадання осаду.

Цей процес може йти двома шляхами, які і визначають форму осаду:

Кристалічний

Аморфний

<p>При додаванні у розчин нової порції осаджувача не з'являються нові центри кристалізації, розчин стає пересиченим.</p> <p>Виділення осаду проходить переважно уже на сформованих поверхнях зародкових кристалів,</p>	<p>При додаванні у розчин нової порції реагенту осаджувача відбувається виникнення нових у великих кількостях зародкових кристалів, які ростуть шляхом відкладання осаду не на поверхні існуючих кристалів, а в результаті їх</p>
--	---

<p>які поступово ростуть, і в результаті утворюється кристалічний осад, який складається з невеликого числа крупних кристалів.</p> <p>Так іде осадження, коли розчинність штучно підвищують: нагрівання, додаванням реактивів, які підвищують розчинність, наприклад, кислоти.</p>	<p>сполучення в більш крупні агрегати, які осідають під дією сили тяжіння.</p> <p>При цьому відбувається коагуляція першопочатково утвореного колоїдного розчину.</p>
--	---

Форма осаду залежить від індивідуальних особливостей (властивостей) речовин; від умов осадження [14].

В процесі формування осаду велике значення має пересичення розчину. Його характеризують відносним пересиченням і виражають емпіричною формулою, яка справедлива при змішуванні рівних об'ємів розчинів з однаковою концентрацією реагуючих речовин: $(Q - S) / S$, де $Q = C/2$ (C – початкова концентрація реагенту); S – розчинність малорозчинної сполуки.

Якщо речовина малорозчинна (S – мала величина), і виділяється з порівняно концентрованих розчинів (Q – велика величина), то відносне пересичення буде велике і це буде сприяти утворенню великої кількості первинних кристалів, їх швидкій агрегації і виділенню амфотерного осаду.

Якщо відносне пересичення мале (значення Q мале, S велике), то в процесі формування осаду утворюється порівняно мало первинних кристалів і створюються сприятливі умови для виділення кристалічного осаду.

Якщо свіжоосаджений осад залишити на деякий час під маточним розчином, то осад витримує ряд змін, які називаються старінням.

Умови осадження кристалічних осадів:

1. Осадження проводити з достатньо розведеного розчину розведеним розчином осаджувача;

2. Додавати осаджувач дуже повільно, по краплях (особливо на початку осадження);
3. Неперервно перемішувати розчин скляною паличкою, щоб запобігти сильним місцевим пересиченням при додаванні осаджувача;
4. Вести осадження з гарячого розчину, а інколи нагрівають і розчин осаджувача (щоб підвищити розчинність);
5. Відфільтрувати осад тільки після охолодження розчину;
6. Додавати при осадженні речовини, які підвищують розчинність осаду.

Майже завжди після додавання осаджувача залишають осад на декілька годин, а найчастіше протягом доби, щоб осад “дозрів” (укрупнення кристалів відбувається).

Причиною укрупнення кристалів є більша розчинність дуже малих кристалів речовини порівняно з розчинністю більших за розмірами кристалів при інших однакових умовах.

В результаті перекристалізації утворюються кристали більш досконалої форми, укрупнюються, що сприяє підвищенню чистоти осаду.

Умови осадження аморфних осадів.

1. Осадження ведуть з концентрованих розчинів концентрованими розчинами осаджувача;
2. Осадження ведуть у гарячих розчинах (висока температура сприяє швидкій коагуляції осаду);
3. Осадження ведуть у присутності якого-небудь електроліту коагулянта;
4. Осади швидко фільтрують і не залишають під маточним розчином.

Кристали, які осідають захоплюють із собою з розчину різні домішки.

Наприклад, якщо на розчин, який містить суміш BaCl_2 і FeCl_3 подіяти H_2SO_4 , то буде осаджуватися BaSO_4 і частково осідатиме $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, хоча ця сіль розчинна у воді.

Сумісне осадження – забруднення осаду речовинами, які повинні були б залишатися повністю в розчині, оскільки вони в умовах осадження є розчинними, називаються співосадженням.

Явища співосадження найчастіше намагаються уникнути, але воно може бути і корисним. В аналітичній практиці нерідко концентрація досліджуваного компонента настільки мала, що осадження його неможливе.

Тоді проводять співосадження мікрокомпонента з яким-небудь відповідним носієм. Наприклад, Pb^{2+} з води на носії $CaCO_3$ тощо.

Типи співосадження: адсорбція, оклюзія, ізоморфізм.

Адсорбція. При адсорбції речовина, що забруднює, знаходиться на поверхні твердої фази, яка в даному випадку називається адсорбентом. Адсорбція – процес динамічний – десорбція – адсорбція в рівновазі, яка називається адсорбційною рівновагою.

Положення адсорбційної рівноваги залежить від ряду факторів:

1. Величина поверхні адсорбента;
2. Величина концентрації тих чи інших забраних йонів;
3. Температура (з підвищенням температури адсорбція пришвидшується).

Механізм адсорбування йонів наступний:

– в першу чергу адсорбуються йони, які утворюють кристалічну решітку осаду;
– протийони адсорбуються з вищим зарядом, з однаковим зарядом більшої концентрації, з йонів з однаковим зарядом і які мають однакову концентрацію сильніше адсорбуються ті, які сильніше притягуються йонами кристалічної решітки (правило Панета-Фаянса-Гана).

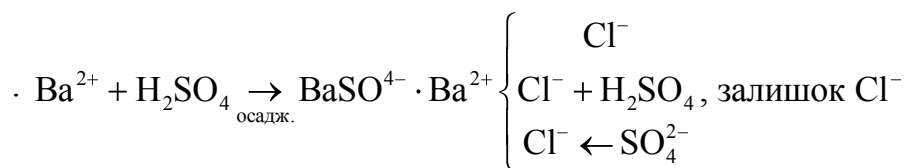
Оклюзія. При оклюзії речовина, що забруднює міститься всередині частинок осаду. Причини: адсорбція в процесі кристалізації; захоплення забрудненої речовини при кристалізації; утворення хімічної сполуки між осадом і співосаджуваною домішкою.

При оклюзії важливий порядок зливання розчинів: для послаблення оклюзії катйонів необхідно проводити осадження так, щоб кристали осаду росли в середовищі, яке містить надлишок власних катйонів осаду.

Навпаки, бажаючи отримати осад по можливості вільним від оклюдованих сторонніх аніонів, необхідно вести осадження в середовищі, яке містить надлишок власних аніонів осаджуваної сполуки.

На величину оклюзії впливає також швидкість наливання осаджувача.

Відомо, що при повільному додаванням осаджувача утворюється більш чисті осади.



Ізоморфізм – утворення змішаних кристалів.

Ізоморфними називаються такі речовини, які здатні кристалізуватися, утворюючи сумісну кристалічну решітку, причому утворюються так звані змішані кристали. Значення ізоморфізму і кількісні закономірності, які спостерігаються при явищах співосадження, були вперше встановлені Хлопіним і Ганом.

Кількість співосадженої домішки при утворенні змішаних кристалів залежить від відносних концентрацій її і осаджуваного йона в розчині.

Це представляє закон розподілу:

$$\frac{X}{Y} = D \frac{a-x}{b-y},$$

де x , y – кількості співосаджуваного йона і осаджуваного йона в осаді; a , b – початкові концентрації співосаджуваного йона і осаджуваного йона в розчині; D – коефіцієнт розподілу або збагачення.

Якщо $D > 1$, то йон переходить з розчину в осад, і утворює змішані кристали, які складаються з більшої кількості йонів, а ніж у розчині.

Це відбувається тоді, коли розчинність співосаджуваної речовини менша, ніж розчинність сполуки, з якою вона співосаджується.

Після осадження – формування нового осаду на поверхні основного при стоянні. Зменшення співосадження: раціональний вибір ходу аналізу; раціональний вибір осаджувача: органічні осадження дають менше співосадження сторонніх речовин, ніж неорганічні; осадження крупнокристалічних осадів; витримування осаду під маточним розчином; промивання осаду; переосадження.

Промивання. Для вивільнення осаду від адсорбційних домішок застосовують промивання. Кристалічні осади з низькою розчинністю можна промивати водою.

Для очистки аморфних осадів слід використовувати промивні рідини; частіше всього це розчини летких електролітів, які дозволяють уникнути пептизації осаду.

Осади з високою розчинністю промивають розчинами електролітів, які містять однойменний з осадом йон. Існують прийоми промивання осаду: промивання на фільтрі і промивання декантацією.

Перший рекомендується для очистки об'ємних аморфних осадів, другий – для кристалічних.

І в першому, і в другому випадку очистка від домішок більш ефективна, якщо розділити промивну рідину на декілька невеликих порцій, які додаються послідовно після повного стікання кожної попередньої порції з осаду на фільтрі (в першому способі промивання) або зливання рідини з осаду (в другому способі промивання).

Концентрація сторонніх речовин C_n , які залишилися в осаді після n -го промивання, виражається формулою:

$$C_n = C_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n,$$

де C_0 – початкова концентрація сторонніх речовин; V – об'єм промивної рідини однієї порції; V_0 – об'єм рідини, який утримується осадом.

Використовувати велику кількість промивної рідини не можна, оскільки втрати за рахунок розчинності можуть перевищувати похибку зважування.

Можна розрахувати втрати при промиванні за рахунок розчинності, виходячи з добутку розчинності (ДР) осаду і складу промивної рідини.

Приклад: порівняйте кількість сторонніх речовин, які залишаються в осаді, при промиванні сульфату барію порціями по 10 мл і по 20 мл, якщо об'єм утриманої рідини рівний 1 мл, а початкова концентрація домішок складає 10^{-2} М (тобто, молярна концентрація домішок складає 10^{-2} моль/л).

Розраховуємо концентрацію домішок, які залишаються в осаді після десятикратного промивання ($100 : 10 = 10$):

$$C_{10} = \left(\frac{1}{1+10} \right)^{10} \cdot 10^{-2} = 10^{-12} \text{ M},$$

а після 5-кратного промивання осаду:

$$C_{10} = \left(\frac{1}{1+20} \right)^5 \cdot 10^{-2} = 10^{-9} \text{ M}.$$

Промивання десятма порціями невеликого об'єму, ефективніше, ніж промивання п'ятьма порціями більшого об'єму.

Фільтрування. В кількісному аналізі застосовують беззольні фільтри, які майже повністю згорають (без залишку).

Маса золи, яка залишається складає 30...70 мкг і, зазвичай нею нехтують. При проведенні дуже точних аналізів масу золи, вказану на обгортці пачки фільтрів, враховують при розрахунках. Інколи при фільтруванні застосовують так звану фільтрувальну масу (подрібнений беззольний фільтрувальний папір).

Осади, які легко відновлюються при згорянні паперу, слід фільтрувати через пористі скляні або фарфорові тиглі або через спеціальні лійки з пластинками пористого скла.

В залежності від розмірів частинок осаду застосовують паперові фільтри різного ступеня пористості:

- синя стрічка – для дрібнозернистих осадів;
- біла стрічка – для осадів середньої зернистості;
- червона стрічка – для крупнозернистих осадів та аморфних осадів.

Розмір фільтра визначається величиною осаду. Тільки 1/3 фільтра повинна бути заповнена осадом. Розмір лійки вибирають так, щоб краї лійки були на 0,5...1 см вище від краю фільтра.

Прожарювання або висушування осадів. Осади висушують, як правило, в скляних тиглях – тигель Шота – в сушильних шафах.

Осади прожарюють в фарфорових, кварцових і платинових тиглях, попередньо доведених до постійної маси.

Охолодження тигля чекають, зберігаючи його до зважування в ексикаторах.

Прожарювання і висушування гравіметричної форми проводять до постійної маси, тобто різниця між паралельними зважуваннями не буде перевищувати 0,2 мг.

Зважаючи на вищесказане встановлено, що методом гравіметричного аналізу проводяться кількісні визначення хімічного складу різних неорганічних та органічних речовин, що входять до складу покриттів з точністю до 0,01...0,005 %, а також, середньої товщини одношарових покриттів з відомою густиною та відносною похибкою не більше 10 %.

Це дозволяє використовувати ці методи у науково-дослідних роботах для порівняння аналітично отриманих даних.

4.2 Титриметричний аналіз покриттів

Титриметричним методом аналізу називають метод кількісного аналізу, який базується на вимірюванні кількості реагента, що необхідний для завершення реакції з даною кількістю речовини, яка досліджується [5-7, 15].

В титриметричному аналізі використовуються реакції нейтралізації, окиснення-відновлення, осадження, комплексоутворення [15].

При титриметричному аналізі вимірюють об'єм розчину реактиву відомої концентрації, який витрачено на взаємодію з розчином речовини, яка визначається, і за рівнянням хімічної реакції обчислюють кількість речовини.

Методи титриметричного аналізу класифікують за типом реакцій, які протікають між компонентом, який визначається і титрантом:

Хімічний елемент, прості або складну речовину, вміст якої визначають в даному зразку аналізованого продукту, називають речовиною, яка визначається і позначають *A*.

Метод титриметрії полягає в тому, що до розчину речовини, яка визначається, *A* поступово додають розчин реактиву *B* відомої концентрації.

Тверду, рідку чи газоподібну речовину, яка вступає в реакцію з визначуваною речовиною A , називають реагентом і позначають B .

Слід розрізняти поняття –реагент” і “реактив”.

Реагентом називають речовину, яка безпосередньо вступає в реакцію, а реактивом – хімічний препарат, який може представляти собою складну суміш різних речовин, яка містить поряд з реагентом допоміжні речовини і розчинник [16].

Наприклад, реактив Чугайова являє собою суміш диметилгліоксиму із спиртом і водним розчином аміаку (реагентом є власне диметилгліоксим).

Кількісне визначення речовини A титриметричним методом, при якому до розчину досліджуваного продукту повільно доливають розчин реагенту точно відомої концентрації в кількості, яка відповідає вмісту речовини, яка визначається, A , називають титруванням.

Слово –титрування” походить від слова –титр”.

Титром називають таку концентрації розчину, яка виражається відношенням маси розчиненої речовини до об'єму розчину (розмірність г/мл).

Іноді до титрованої речовини додають реагент в твердому, рідкому або газоподібному стані.

Тому, в широкому розумінні, титруванням називають процес безперервного контрольованого поступового змішування вимірюваної кількості твердої, рідкої чи газоподібної речовини, або частіше, точно вимірюваного об'єму стандартного розчину реагенту B з досліджуваною речовиною.

При цьому кількість реагента відповідає вмісту компонента, який визначається, A , який реагує з реагентом A в строго еквівалентних кількостях.

Розчини реагента B точно відомої концентрації, який застосовується для титрування в методах титриметричного аналізу, називають стандартним або титрованим розчином або титрантом.

Головним розчином в титриметричному аналізі є стандартний (титрований) розчин, при титруванні яким визначають вміст речовини в аналізованій пробі.

Приготування розчинів точно відомої концентрації вимагає дотримання особливих правил, виняткової точності і акуратності в роботі.

Недотримання цих вимог обов'язково відображається на точності всіх об'ємних визначень, виконаних за допомогою виготовленого стандартного розчину, і дуже часто приводить не лише до необхідності переробляти аналіз, але і встановлювати знову титр вихідного розчину.

Існують різні способи приготування титрованих розчинів [15]: за точною наважкою вихідної речовини; за допомогою стандартної речовини або стандартного розчину; за допомогою «фіксаналу».

Приготування титрованого розчину за точною наважкою вихідної речовини (первинний стандарт).

Найпростішим, на перший погляд, способом виготовлення розчину точно відомої концентрації, тобто який характеризується певним титром, є розчинення точної наважки вихідної хімічно чистої речовини у воді або іншому розчиннику і розведення отриманого розчину до необхідного об'єму.

Знаючи масу (a) розчиненої у воді хімічно чистої речовини і об'єм (V) отриманого розчину легко розрахувати титр T_p (тобто масу розчиненої речовини, що міститься в одному мілілітрі розчину) виготовленого реактиву:

$$T_p = a/V \text{ [г/мл]}.$$

Цим способом готують титровані розчини таких речовин, які можна легко отримати в чистому вигляді і склад яких відповідає точно визначеній формулі і не змінюється в процесі зберігання.

Зважування речовини проводять в пробірці з притертим корком, на годинниковому склі або в бюксі.

З погляду на те, що деякі речовини дуже важко, а інколи практично неможливо, отримати в чистому вигляді або важко зважити на аналітичних вагах, прямий метод приготування титрованих розчинів застосовують лише в окремих випадках.

Таким шляхом не можна виготовити титровані розчини речовин, які відрізняються великою гігроскопічністю, легко втрачають кристалізаційну воду, піддаються дії двооксиду вуглецю тощо.

Встановлення титру розчину за допомогою стандартної речовини (вторинний стандарт або розчин із встановленим титром). Готується розчин приблизно необхідної концентрації, точна його концентрація встановлюється.

Титр або нормальність виготовленого розчину визначають, титруючи ним розчини так званих стандартних речовин.

Стандартною речовиною називають хімічно чисту сполуку точно відомого складу, яку застосовують для встановлення титру розчину іншої речовини.

На основі даних титрування стандартної речовини розраховують точний титр або нормальність виготовленого розчину.

Для приготування титрованого розчину розчиняють у воді зважку на технічних вагах наважку або змішують з водою певний об'єм розчину даної речовини приблизно відомої концентрації, розводять отриманий розчин до необхідного об'єму і встановлюють його концентрацію по розчину іншої (стандартної) речовини, концентрація якого точно відома.

Розчин хімічно чистої стандартної речовини готують розчиненням у воді розрахованої її кількості (зваженої на аналітичній вазі) і наступним доведенням об'єму розчину до певної величини в мірній колбі.

Окремі частини об'єму виготовленого таким чином розчину відбирають з мірної колби піпеткою і титрують їх розчином, титр якого встановлюють. Титрування проводять декілька разів і беруть середній результат.

Цей спосіб встановлення точної концентрації вторинного стандартного за первинним стандартним розчином називається піпетуванням.

Інколи замість відбору аліквотних частин розчину беруть окремі точні наважки стандартної речовини розрахованих на одне титрування (на 20...25 мл 0,1 н розчину), розчиняють їх у воді і отриманий розчин титрують.

Такий спосіб встановлення точної концентрації вторинного стандарту називається методом окремих наважок [1].

Розрахунок нормальності по методу піпетування проводять за формулою:

$$N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2},$$

де N_1 та V_1 – нормальність і аліквота (мл) первинного стандарту; N_2 , V_2 – нормальність і об'єм, який пішов на титрування вторинного стандарту.

В методі окремих наважок розрахунок нормальності проводять за формулою:

$$N = \frac{m \cdot 1000}{m_e \cdot V},$$

де m і m_e – маса та еквівалентна маса речовини взятої для вторинного стандарту; N , V – нормальність і об'єм розчину вторинного стандарту.

Вимоги до стандартних речовин. Не кожна речовина може застосовуватись як вихідна або стандартна.

До стандартної речовини висувають наступні вимоги [3]:

- повинна мати кристалічну структуру і відповідати певній хімічній формулі;
- хімічний склад речовини повинен відповідати формулі;
- не містити сторонніх домішок більше, ніж допустимі межі для речовин;
- способи очистки стандартної речовини від супутніх домішок (кристалізація, екстракція, сублімація тощо) повинні бути доступними в аналітичній лабораторії;
- хімічно стандартна речовина не повинна бути гігроскопічною, але повинна порівняно добре розчинятися;
- розчини стандартної речовини не повинні змінювати свого титру при зберіганні і при контакті з повітрям;
- стандартна речовина повинна вирізнятись якомога більшою еквівалентною масою. Чим більша еквівалентна маса речовини, тим більша точність встановлення титру розчину, оскільки при зважуванні речовини з більшою молекулярною масою зважування виявиться незначною.

Виготовлення титрованих розчинів по “фіксаналу”.

Дуже часто на практиці для виготовлення титрованих розчинів використовують виготовлені на хімічних заводах або в спеціальних лабораторіях точно зважені кількості твердих хімічно чистих сполук або точно виміряні об'єми їх розчинів, які необхідні для виготовлення титрованих розчинів визначеної нормальності.

Вказані речовини поміщають в спеціальні скляні ампули і запаюють. Ампули поступають в продаж з вміщеною у них певною кількістю речовини.

Їх називають фіксанали.

Для виготовлення необхідного титрованого розчину ампулу розбивають над спеціальною лійкою, яка має бойок, зверху ампулу пробивають ще одним бойком, вмістиме колби кількісно переносять в мірну колбу і доводять об'єм водою до мітки.

Частіше всього в ампулі міститься 0,1 моль (екв) речовини, тобто стільки скільки необхідно для приготування 0,1 н розчину.

Правила, які необхідні дотримуватися при приготуванні титрованих розчинів і визначенні їх титрів:

1. Вихідна речовина, яка застосовується для виготовлення стандартного розчину повинна бути хімічно чистою.
2. Вихідна речовина повинна легко і швидко реагувати з титрованими речовинами.
3. Розчин вихідної речовини повинен зберігатися довгий час без змін.
4. Реакції, які проходять між вихідною речовиною і речовиною, що досліджується, повинні проводитись по можливості методами прямого титрування.
5. Процес титрування повинен закінчуватися швидко і чітко. Кінцева точка титрування повинна визначатися легко і точно.
6. Встановлювати титри бажано або методом окремих наважок або розчиненням наважки вихідної речовини у певному об'ємі.

7. Для попередження похибок при титруванні необхідно так вибирати об'єм аліквоти первинного стандарту чи наважку стандартної речовини, щоб об'єм вторинного стандарту йде для титрування був не менше 20 мл (бюретка на 25 мл) або 40 мл (бюретка на 50 мл). При менших об'ємах використовуваних реактивів і використанні мікробюреток відносна похибка буде перевищувати допустиму похибку через зниження точності вимірювання.
8. Не слід обмежуватися одним або двома паралельними визначеннями. Титрування слід проводити до тих пір поки не буде отримано по крайній мірі три результати, які збігаються.
9. Виготовлені титровані розчини повинні зберігатися в умовах, які виключають їх поглинання вологи повітря, а також, випаровування. Готові титри не повинні змінювати свій склад з часом.
10. Посуд і вимірювальні прилади, які застосовуються в титриметрії, повинні бути вимиті, прокалібровані, підготовлені до титрування повинні зберігатися в чистому місці.
11. Точність, з якою виконують титрування, вимірювання об'ємів і наступні обрахунки. Повинна відповідати точності зважування. Тому неможливо зважувати наважку вихідних або стандартних речовин на технічних вагах з точністю до 0,01...0,1 г, і потім вимірювати об'єми з точністю 0,01 мл, або навпаки зважувати на аналітичних вагах з точністю 0,0001 г і вимірювати об'єм з десятими мілілітра.

Точка еквівалентності і кінцева точка титрування [17]. Згідно правила еквівалентності, титрування необхідно продовжувати до того часу, поки кількість доданого реагента B не стане еквівалентним вмісту речовини, що досліджується, A .

Момент титрування, коли кількість стандартного розчину реагента B (титранта) стає теоретично строго еквівалентною кількості речовини, що досліджується, A , яка реагує із доданим реагентом B , відповідно до рівняння реакції, називають точкою еквівалентності.

Точку еквівалентності встановлюють різними способами, наприклад, за зміною забарвлення індикатора, який додається в титрований розчин.

Момент, при якому відбувається зміна забарвлення індикатора, називають кінцевою точкою титрування.

Дуже часто кінцева точка титрування не зовсім співпадає із точкою еквівалентності, яка відповідає теоретичній точці титрування.

Точка еквівалентності настає тоді, коли в титрований розчин додано теоретично необхідна кількість реагента B , який повністю вступив в реакцію із речовиною, що досліджується, A .

Відповідно, теоретично в точці еквівалентності не повинно бути ні речовини A , ні реагента B , якщо реакція їх взаємодії проходить кількісно.

Реакції, які застосовуються в титриметрії, оборотні, і, практично, не доходять до кінця.

Це одна з причин того, що точка еквівалентності не завжди співпадає з кінцевою точкою титрування.

В тих випадках, коли точка еквівалентності повністю або майже повністю співпадає з кінцевою точкою титрування, по кількості реагента, використаного на реакцію з речовиною, що досліджується (T_B , V_B), згідно закону еквівалентів можна розрахувати кількість речовини, що досліджується, в грамах або її вміст у відсотках.

Коли ці точки не співпадають, вводять поправочний коефіцієнт, який розраховують на основі даних, отриманих при титруванні в аналітичних умовах розчинів з відомим вмістом речовини, що досліджується.

Класифікація титриметричних методів. Титриметричні методи класифікують за типом реакції, що лежить в основі титрування.

Окремі титриметричні методи називаються по реагентах, які застосовуються в цих методах, табл.4.2 [15].

Ці реакції можуть бути реакціями обміну протонами, обміну електронами, утворення малодисоційованих (комплексних) частинок або утворення малорозчинних електролітів.

Відповідні групи титриметричних методів називають кислотно-основним титруванням (протолітометрія), окиснювально - відповідним титруванням (редоксиметрія), комплексометричним титруванням (комплексометрія), осаджувальне титрування (седиметрія).

Таблиця 4.2 – Класифікація титриметричних методів

Групи методів	Підгрупи методів	Окремі методи	Титранти	Визначувані речовини
Протолітометрія	Ацидиметрія Алкаліметрія		HCl, H ₂ SO ₄ NaOH	Основи Кислоти
Редоксиметрія	Оксидиметрія	Перманганатометрія Йодометрія Дихрамостометрія Брамотометрія Йодатометрія Цериметрія Вардатометрія	KMnO ₄ I ₂ K ₂ Cr ₂ O ₇ KBrO ₃ KIO ₃ Ce(SO ₄) ₂ NH ₄ VO ₃	Відновники --/-- --/-- --/-- --/-- --/-- --/--
	Редуциметрія	Титанометрія Хромометрія	TiCl ₃ CrCl ₂	Окислювачі --/--
Компексометрія		Меркуриметрія	Hg(NO ₃) ₂	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻
	Хелатометрія	Ціанідометрія Компексонометрія	KCN Трилон Б Na ₂ H ₂ Y	Ni(II), Co ²⁺ , Al ³⁺ , Zr ^{IV} , Th ^{IV} Йони металів
Осаджувальне титрування або седиметрія		Аргентометрія Меркурометрія	AgNO ₃ Hg ₂ (NO ₃) ₂	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ Хлориди

Вимоги до реакції в титриметрії. Реакції, які використовують в титриметричному аналізі, повинні задовольняти наступним вимогам [17]:

- речовини, які вступають в реакцію, повинні реагувати в строго визначених кількісних співвідношеннях (стехіометричних відношеннях);
- реакція між речовиною, що досліджується і стандартним розчином реактиву повинна проходити швидко і практично до кінця;
- сторонні речовини, які присутні в досліджуваній пробі та перейшли в розчин разом речовиною, що досліджується в розчин, не повинні заважати титруванню визначуваної речовини;
- повинна фіксувати тим чи іншим способом різко й точно;
- реакції повинні проходити по мірі можливості при кімнатній температурі;

- титрування не повинно супроводжуватися побічними реакціями, які спотворюють результати аналізу.

Техніка титриметрії. Головним прийомом титриметрії – є вимірювання об'ємів. Вимірювання об'ємів розчинів здійснюють за допомогою бюреток, піпеток і мірних колб, а подається в одиницях (л) або (мл/дм³).

Для приблизного вимірювання об'ємів користуються мензурками і мірними циліндрами.

Вимірювання об'ємів розчинів і ємності посуду необхідно проводити з достатньою точністю.

Похибки в вимірюванні об'ємів розчинів і ємності посуду зумовлюють похибки в кінцевому розрахунку результатів аналізу.

При недотриманні точності вимірювання об'ємів неможливо отримати точні результати аналізу, навіть якщо всі інші аналітичні операції проводились з великою точністю.

Точність вимірювання (в %) розраховують за формулою:

$$V_1 \left(\frac{100}{V} \right),$$

де V_1 – об'єм, з точністю якого проводять підрахунки об'єму рідини, яка виливається з бюретки, мл; V – об'єм розчину, який було виміряно, мл.

Приклад. Необхідно розрахувати точність вимірювання об'єму (у %), якщо відомо, що на титрування речовини, що досліджується пішло 25 мл розчину реактиву, а підрахунки по бюретці проведені з точністю до 0,02 мл.

Розв'язок.

$$V_1 \left(\frac{100}{V} \right) = 0,02 \left(\frac{100}{25} \right) = 0,08 \%$$

Якщо в розглянутому прикладі підрахунки по бюретці були проведені з точністю до 0,1 мл, то точність вимірювання склала б:

$$V_1 \left(\frac{100}{V} \right) = 0,1 \left(\frac{100}{25} \right) = 0,4 \%$$

Отже, для отримання точних результатів в об'ємному аналізі необхідно з великою точністю визначити об'єми титрованих розчинів, які виливаються з бюретки.

Тому, вимірювання об'ємів розчинів складає поруч із зважуванням речовини дуже важливу аналітичну операцію в об'ємному аналізі.

Для точного вимірювання об'ємів розчинів слід бути переконаним у точності бюреток, піпеток і мірних колб.

Дійсно ємність мірного посуду може значно відрізнятись від номінальної ємності посудини.

Мірні колби калібрують на «вливання», а бюретки і піпетки – на «наливання». Ємність мірної колби перевіряють шляхом зважування та технічній вазі води, яку вміщує колба.

Для цього спочатку зважують порожню суху колбу; далі заповнюють її водою до мітки дистильованою водою, яка має температуру повітря, і після цього зважують.

Різниця між масою колби, заповненої водою і масою порожньої колби показує масу води, яку вміщує колба при даній температурі.

Масу води ділять на масу 1 мл води при 20°C, зважену при даній температурі і знаходять дійсний об'єм колби.

Ємність піпеток і бюреток перевіряють шляхом зважування води, яка вміщується піпетку. Для цього попередньо зважують сухий бюкс. Потім вливають в нього воду з піпетки чи бюретки і знову зважують.

Зважування води проводять три рази.

Різниця між масою бюкса з водою і масою сухого бюкса показує масу води, яку вміщує бюкс чи бюретка при даній температурі.

Далі масу води ділять на масу 1 мл води при 20 °C, зважену при даній температурі і знаходять дійсний об'єм бюретки чи піпетки.

Наступним важливим прийомом титриметрії є вибір методу фіксації індикатора [18].

Встановлення кінцевої точки титрування (фіксування к.т.т.) або точки еквівалентності є важливою операцією, оскільки від точності визначення цієї точки залежить точність результатів аналізу.

Часто кінець титрування встановлюють по зміні забарвлення титрованого розчину або індикатора, який вводиться на початку або в кінці титрування.

Застосовують також без індикаторні методи, які базуються на використанні спеціальних приладів, які реєструють зміни, що відбуваються в титрованому розчині в процесі титрування.

Такі методи називають фізико-хімічними або інструментальними методами визначення точки еквівалентності [19].

Вони базуються на вимірюванні електропровідності, значень потенціалів, оптичної густини та інших фізико-хімічних параметрів титрованих розчинів, які різко змінюються в точці еквівалентності

Отже, точку еквівалентності можна зафіксувати наступними методами:

- візуально – за зміною забарвлення розчину, якщо речовина, що досліджується, *A* або реагент *B* забарвлені, оскільки в точці еквівалентності концентрація речовини, що досліджується зменшується до мінімуму, а концентрація реагент *B* починає зростати;
- візуально – по появі каламуті або за зміною забарвлення розчину, яке викликається утворенням продуктів реакції або індикатора, якщо *A* і *B* безбарвні;
- фізико-хімічними (інструментальними) методами з наступним аналізом кривих титрування, які відображають зміни, що відбуваються в процесі титрування (зміни фізико-хімічних параметрів титрованих розчинів).

Види титриметричних визначень. Види титриметричних визначень ще розглядають як класифікацію титриметричних методів за способом титрування: пряме, обернене (зворотнє, за залишком), непряме (замісникове), реверсивне.

Прямим називають титрування, при якому компонент, що досліджується, безпосередньо титрують необхідним титраком.

Для того, щоб хімічну реакцію можна було застосовувати в якості реакції прямого титрування, вона повинна задовольняти наступним вимогам [18]:

- взаємодія титрованої речовини із реагентом в умовах проведення аналізу повинна бути специфічною, тобто інші речовини розчину не реагують з титрантом;
- реакція повинна протікати стехіометрично, тобто відповідно до певного рівняння;
- реакція повинна проходити швидко, тобто стан рівноваги після додавання чергової порції титранта повинен досягатися майже миттєво. При малій швидкості реакції титрування буде тривалим. Оскільки після додавання кожної порції титранта необхідно дочекатися встановлення рівноваги.

Особливо це позначиться біля точки стехіометричності, коли концентрації реагуючих речовин невеликі і при недостатньому вичікуванні розчин буде перетитрованим;

- константа рівноваги повинна бути достатньо високою, щоб похибки, які виникають від неповного протікання реакції не перевищили допустимі величини;
- можливість підбору індикатора для фіксації точки еквівалентності.

Обернене або зворотнє титрування застосовують тоді, коли: мала швидкість прямої реакції; відсутній відповідний індикатор; можлива втрата речовини, що досліджується, внаслідок її легкості.

До певного об'єму досліджуваного розчину додають точно виміряний об'єм титрованого розчину реагента B , взятого в надлишку.

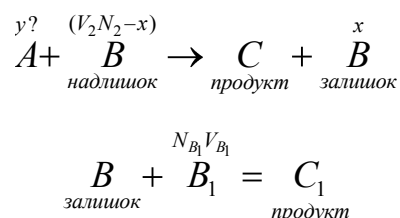
Надлишок реагента B , який не пішов на титрування досліджуваного розчину, відтитровують стандартним розчином іншого допоміжного реагента B_1 точно відомої концентрації.

На титрування надлишку реагента B повинно йти не менше 15...20 мл розчину B_1 (макрометод) та 1,5...2,0 мл (мікрометод).

Наприклад, для визначення Cl^- в хлоридній кислоті невідомої концентрації можна додати надлишок (точно виміряний об'єм) AgNO_3 відомої концентрації.

Нітрат аргентуму, який не вступив в реакцію, відтитровують за допомогою тіоціанату амонію, який реагує з йонами Ag^+ з утворенням білого осаду AgSCN .

Якщо цю реакцію вести в присутності йонів Fe^{3+} в розчині, то зайва крапля титранту B_1 викликає появу з кров'янисто-червоного забарвлення внаслідок утворення $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. поява цього забарвлення свідчить про закінчення реакції:



Як і при прямому титруванні, зносячи кількість стандартного розчину реагента B , використаного на реакцію з речовиною, що досліджується, A , можна легко вирахувати вміст речовини A .

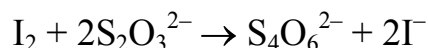
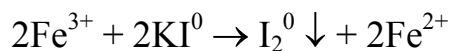
Непряме титрування (замісникове). Титрування замісника застосовують тоді, коли речовина, що досліджується із використовуваним реагентом не взаємодіє або взаємодія не проходить стехіометрично і замість одного продукту реакції утворюється суміш декількох продуктів, кількісне співвідношення яких не є постійним.

До речовини, що досліджується, A додають який-небудь допоміжний реагент B_1 , який реагує з речовиною A з виділенням еквівалентної кількості нової речовини A_1 , яка відтитровується розчином основного реагента B :



Тобто замість безпосереднього титрування речовини, що досліджується, А титрують її замісник A_1 .

Наприклад, при визначенні Fe^{3+} за допомогою редоксиметричного титрування тіосульфатом реакцію проводять по заміщенню:



Кінцеву точку титрування встановлюють за допомогою крохмалю.

До розчину в кінці титрування додають краплю розчину крохмалю, внаслідок розчин синіє.

В точці еквівалентності йод відсутній і розчин знебарвлюється.

Реверсивне титрування. В багатьох випадках з метою отримання більш надійних результатів проводять так зване реверсивне титрування [20].

При реверсивному титруванні розчином речовини, що досліджується титрують стандартний розчин реагента.

Визначення азотної кислоти і нітритів, яке базується на взаємодії їх з $KMnO_4$ в кислому середовищі, проводять не методом прямого титрування аналізованого розчину, а реверсивним методом, титрують кислий розчин перманганату калію аналізованим розчином.

Цей спосіб титрування дає змогу попередити розклад азотної кислоти і окислення її киснем повітря. Завдяки цьому результати аналізу виявляються більш точними, ніж при використанні прямого метода титрування.

Поняття реверсивне титрування не слід ототожнювати з поняттям «обернене титрування», оскільки їх принципи різні.

Розрахунки в титриметрії. Розрахунки при вираженні концентрації через нормальність проводяться в залежності від того, яким методом користуються при визначенні – методом пікетування чи методом окремих наважок.

Розрахунки в методі пікетування.

Скільки було $Ba(OH)_2$, якщо місце після розчинення його в мірній колбі ємністю 250 мл і розведені водою до мітки на титрування 20,0 мл отриманого розчину використано 22,40 мл 0,09884 н розчину HCl ?

Згідно закону еквівалентів: $V_{HCl} \cdot N_{HCl} = N_{Ba(OH)_2} \cdot V_{Ba(OH)_2}$

$$\text{Звідки, } N_{Ba(OH)_2} = N_{HCl} \cdot \frac{V_{HCl}}{V_{Ba(OH)_2}}.$$

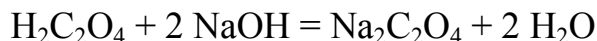
$$\text{Оскільки } N_{Ba(OH)_2} = \frac{n_{екв Ba(OH)_2}}{V_{реагенту}}$$

$$n_{екв Ba(OH)_2} = N_{Ba(OH)_2} \cdot V_{реагенту} = 0,1108 \cdot 0,25.$$

Знаючи, що $n_{екв} = m / m_{екв}$, отримаємо: $m_{Ba(OH)_2} = n_{екв} \cdot m_{екв} = 2,373 \text{ г}$

Чому дорівнює нормативність розчину NaOH, якщо при титруванні ним наважки 0,1590 г оксалатної кислоти $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ х.ч. (розчиненої в довільному об'ємі води) витрачено 24,60 мл розчину NaOH.

Оксалатна кислота за даною реакцією перетворюється в середню сіль:



Знайдено кількість еквівалентів оксалатної кислоти:

$$n_{екв} = m / m_{екв},$$

$$m_{екв H_2C_2O_4} = \frac{M_{H_2C_2O_4 + 2H_2O}}{2} = 63,03 \text{ г/моль.}$$

Тоді

$$m_{екв H_2C_2O_4} = \frac{0,1590}{63,03} = 63,03 \text{ г/моль.}$$

Отже, згідно закону еквівалентів, якщо оксалатна кислота вступила в реакцію $n_{екв H_2C_2O_4}$, то кількість гідроксиду натрію, що прореагувало знаходять,:

$$n_{екв H_2C_2O_4} = n_{екв NaOH}$$

Тоді, нормативність:

$$N_{екв HOH} = N_{екв NaOH} \cdot V_{NaOH}, \text{ а } N_{HOH} = \frac{n_{екв NaOH}}{V_{NaOH}},$$

$$N = \frac{0,1590 \cdot 1000}{63,03 \cdot 24,6} = 0,1026 \text{ Н.}$$

Б) Розрахунки при вираженні концентрації через титр розчину.

Скільки грамів H_2SO_4 міститься в 500,0 мл розчину, якщо на титрування 25,00 мл його витрачено 22,80 мл розчину NaOH, титр якого рівний 0,004257 г/мл?

Знайдемо масу NaOH, яка прореагувала з 25,00 мл розчину H₂SO₄:

$$m_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \times T_{\text{NaOH}} = 22,80 \times 0,004257 \text{ г/мл}$$

Розрахуємо $m_{\text{екв NaOH}}$ та $m_{\text{екв H}_2\text{SO}_4}$:

$$m_{\text{екв NaOH}} = M_{\text{NaOH}} / 1 = 39,99 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{екв H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 49,04 \text{ г/моль.}$$

Оскільки 1 еквівалент NaOH реагує з 1 еквівалентом H₂SO₄, то можна скласти пропорцію: 39,99 г відповідає 49,04 г H₂SO₄

$$0,004257 \times 22,80 \text{ NaOH} \text{ відповідає } x \text{ H}_2\text{SO}_4$$

Звідки $x = 0,1190$.

Тоді розраховуємо титр H₂SO₄:

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} / V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1190 / 25,00 = 0,004758 \text{ г/мл.}$$

Всього було H₂SO₄ в мірній колбі місткістю 500 мл:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 500 \text{ мл} \times 0,004758 \text{ г/мл} = 2,38 \text{ г.}$$

В) Розрахунки при вираженні концентрацій через титр по речовині, що досліджується.

При масових аналізах дуже зручно виражати концентрацію робочих розчинів не через нормальність або титр, а через титр по речовині, що досліджується, оскільки це значно спрощує розрахунки.

Наприклад, титр робочого розчину AgNO₃, який використовується при масових визначеннях Cl⁻, звичайно виражають по хлору тобто вказують із скількома грамами Cl⁻ реагує 1 мл розчину AgNO₃. Знаючи нормальність розчину, дуже легко перейти до його титру по речовині, що досліджується.

Якщо, наприклад, нормальність розчину AgNO₃ рівна, наприклад, 0,1100н, то в 1 мл такого розчину міститься 0,1100/1000 еквівалентів AgNO₃.

Оскільки кількості еквівалентів AgNO₃ та Cl⁻ при взаємодії рівні, то

$$m_{\text{екв AgNO}_3} = m_{\text{екв Cl}} = 0,001100 \text{ моль,}$$

а маса Cl⁻ йону відповідно рівна:

$$m = m_{\text{екв}} n_{\text{екв}} = 35,45 \text{ г/моль} \times 0,001100 \text{ моль} = 0,003899 \text{ г/мл.}$$

Отже, 1 мл розчину AgNO₃ відповідає 0,003899 г Cl⁻ – йону:

$$T_{\text{AgNO}_3 / \text{Cl}} = 0,003899 \text{ г/мл.}$$

Якщо при титруванні Cl^- в якому-небудь об'єкті використано, наприклад, 20 мл даного розчину AgNO_3 , то в титрованому розчині хлорид-йона було:

$$m(\text{Cl}^-) = T_{\text{AgNO}_3 / \text{Cl}} \times V_{\text{AgNO}_3} = 0,003899 \times 20 = 0,07798 \text{ г.}$$

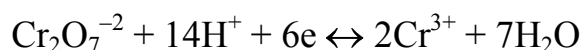
Зручність цього методу розрахунків очевидна при серійних (численних, масових) аналізах, коли, один раз розрахувавши титр робочого розчину по речовині, що досліджується, знаходять масу речовини, що досліджується простим перемноженням титру на використаний об'єм титранта, тоді, як у випадку одиничних аналізів, цей спосіб незручний для розрахунку

Наприклад. Розрахувати титр розчину біхромату калію по Ферму, якщо $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,005000 \text{ г/мл.}$

Розрахуємо еквівалентні маси Fe і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ враховуючи:



$$m_{\text{eFe}} = Ar(\text{Fe}) / 1 = 55,85 \text{ г/моль}$$



$$m_{\text{eK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} / 6 = 49,03 \text{ г.}$$

Тоді в 1 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ міститься $n_{\text{екв K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$:

$$n_{\text{екв}} = m / m_{\text{екв}} = 0,005 / 49,03 \text{ (моль).}$$

А, отже, стільки ж Fe з цим 1 мл розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прореагує.

Тоді,

$$m_{\text{Fe}} = m_{\text{екв Fe}} \times n_{\text{екв}} = 55,85 \times 0,005 / 49,03 = 0,005696 \text{ г.}$$

Отже,

$$T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{Fe}} = 0,005696 \text{ г/мл.}$$

Таким чином, методом титриметричного аналізу покриттів можна точно визначати кількість речовини, що визначається, за об'ємом стандартного розчину, який витрачається на титрування.

Точність вимірювання залежить від якості й кількості індикатора, а також від порядку титрування.

4.3 Корозійна стійкість покриттів

Корозійна стійкість — здатність [матеріалу](#) чинити опір [корозійній](#) дії середовища, що визначається швидкістю корозії в даних умовах [21]..

Корозійна стійкість металевих плівок – це здатність протистояти хімічному або електрохімічному руйнуванню середовища, в якому вона експлуатується [22].

Швидкість корозії — кількість металу, що перетворюється в продукти корозії з одиниці поверхні за одиницю часу.

Для оцінки швидкості корозії використовуються як якісні, так і кількісні характеристики.

До якісних методів оцінки відносяться візуальний метод: зміна зовнішнього вигляду поверхні металу і зміна його мікроструктури є прикладами якісної оцінки швидкості корозії [23].

Для кількісної оцінки можна використовувати:

- час, що минув до появи першого осередку корозії;
- число осередків корозії, що утворилися за певний проміжок часу;
- зменшення товщини матеріалу в одиницю часу;
- зміна маси металу, віднесена до одиниці поверхні за одиницю часу;
- об'єм газу, що виділився (або поглинувся) в ході корозії віднесений до одиниці поверхні за одиницю часу;
- густина електричного струму, що відповідає інтенсивності даного корозійного процесу;
- зміна якоїсь властивості за певний час корозії (наприклад, електричного опору, світловідбивної здатності матеріалу, [механічних властивостей](#)).

Візуальне спостереження стану поверхні застосовують тоді, коли продукти корозії залишаються на зразку у вигляді нерозчинного осаду.

Зміни, що відбуваються з поверхнею, відмічають коротким описом, а також фотографуванням.

Мікродослідження застосовують для ретельнішого вивчення зразків, що піддаються корозії.

Для дослідження зазвичай використовують бінокулярний мікроскоп при збільшенні $\times 20 \dots \times 100$.

Кількісно корозійну стійкість часто оцінюють найбільш простими показниками [24]: часом появи першого корозійного центру і числом корозійних центрів на одиниці площі поверхні.

Найбільш правильне уявлення про корозійну стійкість деталей можна отримати при випробуваннях в природних умовах експлуатації (польові і натурні випробування), але тривалість цих випробувань не дозволяє рекомендувати їх для виробничого контролю.

У виробничих умовах обмежуються прискореними корозійними випробуваннями.

Найпростішим і доступнішим методом визначення корозійної стійкості металу є випробування у відкритій посудині (метод занурення).

Для цього зразок підвішують на нитці з інертного матеріалу (капроною, шовковою тощо).

У одній посудині слід випробувати тільки один зразок (декілька паралельних зразків).

Зазвичай на 1 см^2 площі поверхні зразка доводиться від 20 до 200 мл розчину. Зразок можна занурювати повністю або наполовину. При зануренні зразка наполовину корозійний процес найшвидше проходить на межі розділу повітря – розчин, що необхідно враховувати при розрахунках.

Випробування можна прискорити перемішуванням розчину, а також змінним зануренням зразка. Принцип змінного занурення використовують у дослідному оснащенні, де зразок занурюється і витягається автоматично.

Вимоги до корозійної стійкості у відповідальних сферах застосування, особливо у виробництві контактів, постійно підвищуються, причому спроби стандартизувати їх не завжди відповідають потребам ринку.

Наприклад, випробування в азотній кислоті [25], в ході якого досліджуються корозія і поруватість покриттів контактів із золота і платини. Унаслідок агресивності такого випробування товщина шару золота має бути не менше 0,6 мкм.

Проте останнім часом ціна золота постійно зростає, чим спонукає виробників електроніки зменшувати використання останнього в своїх пристроїв.

Спроби зменшити товщину шару золота вже робилися, крім того, є спроби застосовувати комбіновані покриття (наприклад, "паладій-нікель"), як заміну золотому покриттю [26, 27].

Проте, у багатьох випадках, заміна золота у покриттях є неможливою або нерациональною і може привести до надмірно великих енергетичних, електричних та інформаційних витрат.

Унікальність золотого покриття визначає комбінація відмінних властивостей корозійної стійкості, провідності і термічних характеристик, що особливо важливо у виробництві контактів [28-31].

Перспективним є використання технології осадження шару золота завтовшки всього 0,3 мкм, коли покриття осаджують на оптимальній комбінації покриття "нікель/нікель-фосфор".

При цьому співвідношення тривалості проведених випробувань до товщини шару золота наведена в табл.4.3.

Таблиця 4.3 – Співвідношення тривалості випробувань і товщини шару золота

Товщина шару золота, мкм	Час витримки в парах азотної кислоти, хвилин
менше 0,6 (менше 25)	...
0,6...2,0 (від 25 до 80)	60 ± 5
1,8...2,5 (від 75 до 100)	75 ± 5

Таке поєднання матеріалів витримує випробування в азотній кислоті і при цьому забезпечує високу корозійну стійкість.

Типові методи випробувань для визначення корозії. Для полегшення визначення міри проявів корозії і оцінки зразків застосовували еталони [31].

Зазвичай для визначення корозійної стійкості створюють атмосферу в камері штучного клімату.

Це забезпечує можливість постійного контролю параметрів: вологості, температури і концентрації агресивного газу або суміші газів (наприклад, діоксиду сірки, хлору, азотної кислоти тощо) [32-34].

Також, широко застосовують випробування в соляному тумані, особливе випробування "в нейтральному сольовому тумані" [35], яке імітує високий вміст солі, представлений в морській воді або на поверхні автостради в холодний період року.

Відмітимо, що характер випробування визначають майбутні умови експлуатації виробів і агресивність довкілля.

Приміром, випробування корозійної стійкості декоративних покриттів (прикраси, годинник) обмежують простим зануренням в розчини їдких речовин – соляної або азотної кислоти.

Випробування в парах азотної кислоти [25] говорить про випробування "в парах азотної кислоти", яке застосовують для оцінки поруватості; в цьому випадку міру корозії оцінюють за допомогою мікроскопа, методом підрахунку пор на певній площі поверхні.

Умови проведення випробування: температура: 20...25 °С, вологість повітря: близько 55% (не повинна перевищувати 60%). Кисла пара, що отримується з реагенту азотної кислоти (70% - по масі).

Азотну кислоту поміщають в сушарну камеру або сушарну шафу, залишають приблизно на 30 хв, і тільки після цього там розміщують зразки, вибрані для випробування на корозійну стійкість.

Згідно із стандартом ASTM тривалість випробування – 60 хв. при товщині шару золота до 2 мкм.

Після випробувань зразки сушать в печі за температури 80 °С.

В процесі дослідження поруватості застосовували мікроскоп спільно з програмою аналізу поверхні Aquinto a4i docu/analysis.

Підрахунок числа пір проводився на певній площі поверхні залежно від діаметру кожної пори, за умови, що загальна площа (у відсотках), піддана корозії, відповідає специфікації ASTM.

Для кожного зразка встановлена площа для аналізу 30 мм², однакова для усієї серії намічених вимірів.

Усі випробування проводилися згідно стандарту [25], в електроліті: HNO₃, 70% - по масі за наступною послідовністю, табл.4.4.

Таблиця 4.4 – Послідовність підготовки зразка покриття "нікель-золото" до проведення випробувань на корозійну стійкість

	Температура, °C	Компоненти
Крок 1	50	Очищення (Puropon)
Крок 2	30	Електрополірування (Електророзжарюванням)
Крок 3	55	Нікелювання (Сульфамат нікелю)
Крок 4	70	Фосфорування нікелю (Novoplate)
Крок 5	30	Попереднє нанесення золота (Auocos)
Крок 6	60	Нанесення основного шару золота (Auocos)
Крок 7	30	Завершальна обробка шару золота (EXPT Belatec)

У вищенаведеній послідовності пропущена стадія осадження покриття "нікель-фосфор" та стадія постобробки з метою оцінки повного ефекту стадії електрополірування.

Товщина осадженого шару нікелю з сульфаматного електроліту (Nickelsulphamate HS) – 1,5 мкм. Товщина осадженого шару Au-Co з електроліту (Auocos SC) – 0,3 мкм.

Результати випробувань підтвердили переваги застосування електрополірування для підвищення корозійної стійкості, рис.4.1 [36].

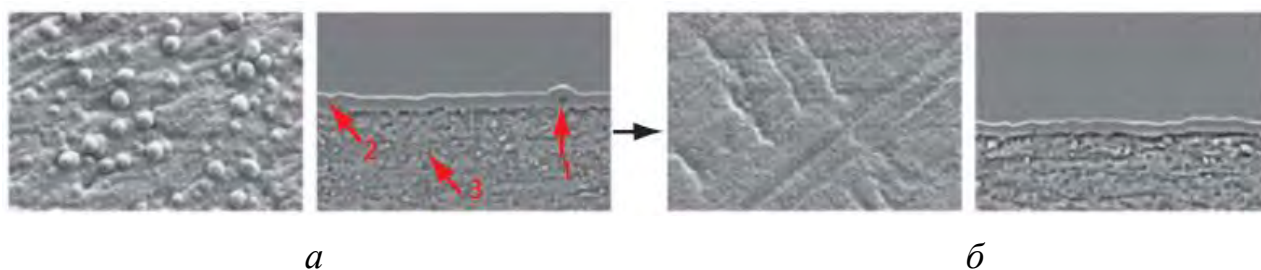


Рисунок 4.1 – Зовнішній вигляд поверхні покриття "нікель-золото" після проведення випробувань на корозійну стійкість без електрополірування (а) та з електрополіруванням (б)

Аналіз випробувань площі поверхні, підданої корозії, показав зменшення у 2...2,2 рази площі корозії у разі застосування електрополірування, рис.4.2.

Вплив міжшарової комбінації покриттів "нікель" і "нікель-фосфор".

Прошарок нікелю, окрім встановлення бар'єру дифузії, повинен також сприяти утворенню пластичної поверхні фінішного покриття, тим самим забезпечуючи низьку міру поруватости для захисту основи від корозії.

В протигагу чистому нікелю, покриття "нікель-фосфор" демонструє високу міру корозійної стійкості і зносостійкості, проте має і недоліки – низьку швидкість осадження і гіршу пластичність шару [37, 38].

Застосування комбінації "нікель/нікель-фосфор" дозволяє уникнути цих недоліків: при цьому об'єднується висока пластичність нікелю (з сульфаматного розчину) з підвищеною корозійною стійкістю покриття "нікель-фосфор". Проте це можливо лише при меншій товщині шару "нікель-фосфор".

Результати випробування на вигин за умов: радіус вигину – 250 мкм; товщина основи – 250 мкм; кут вигину – 90° (рис.4.3) показали високу пластичність покриття з нікелю на основу із сплаву С194, отриманого з сульфаматного електроліту, завтовшки 1 мкм в широкому діапазоні щільності струму (до 50 А/дм²).

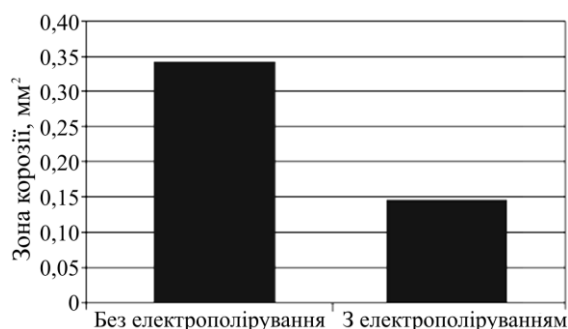


Рисунок 4.2 – Вплив електрополірування на корозійну стійкість в парах азотної кислоти

Результати досліджень покриття Ni на основі С194 показали відсутність тріщин в усіх випадках (рис.3.3).

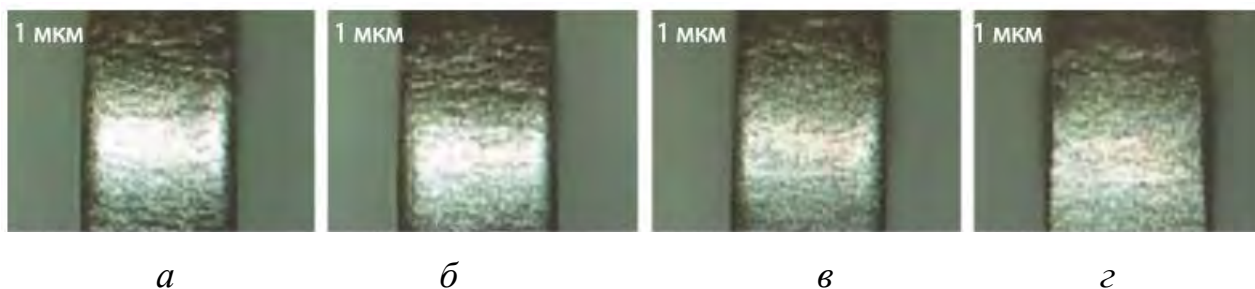


Рисунок 4.3 – Результати випробування на вигин покриття Ni на основі С194 при різних щільностях струму j : $j = 5 \text{ A/дм}^2$ (а); $j = 15 \text{ A/дм}^2$ (б); $j = 30 \text{ A/дм}^2$ (в); $j = 50 \text{ A/дм}^2$ (г).

Подальші випробування корозійної стійкості проводилися для оптимізації процесу і вивчення впливу покриття "нікель-фосфор" (Novoplate HS) [39].

Спочатку, без електрополірування або постобробки, замість шару нікелю завтовшки 1,5 мкм застосовували електролітичне осадження шару покриття "нікель-фосфор".

Ця стадія проводилася безпосередньо перед осадженням фінішного покриття золотом завтовшки 0,3 мкм.

Значне збільшення корозійної стійкості продемонстроване на рис.4.4.

В порівнянні з покриттям з чистого нікелю (сульфаматний електроліт нікелювання) покриття "нікель-фосфор" значно збільшує корозійну стійкість.

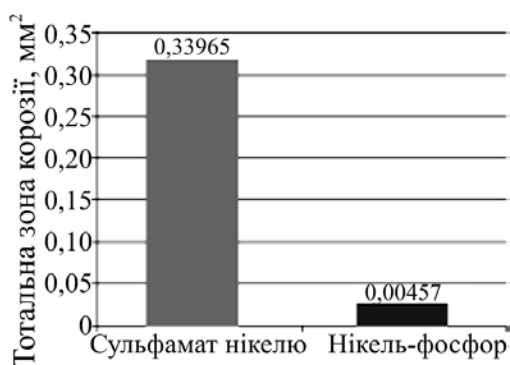


Рисунок 4.4 – Порівняння корозійної стійкості шарів нікелю і "нікель-фосфор"

Спроба застосування комбінації чистого Ni і сплаву Ni-P була зроблена з метою отримання максимальної вигоди від індивідуальних властивостей кожного покриття.

Випробування продовжили для визначення мінімальної необхідної товщини шару "нікель-фосфор".

Як показано на рис.4.5, оптимальна товщина шару покриття "нікель-фосфор" складала 0,1-0,2 мкм.

Метою проведених в роботі [36] випробувань і досліджень було визначення впливу електрополірування (Electro Glow) в комбінації з осадженням шару "нікель-фосфор" (Novoplate HS).

Так, в роботі [36] було встановлено, що корозійну стійкість можна значно підвищити, включивши в техпроцес електрополірування і осадження проміжного шару "нікель-фосфор".

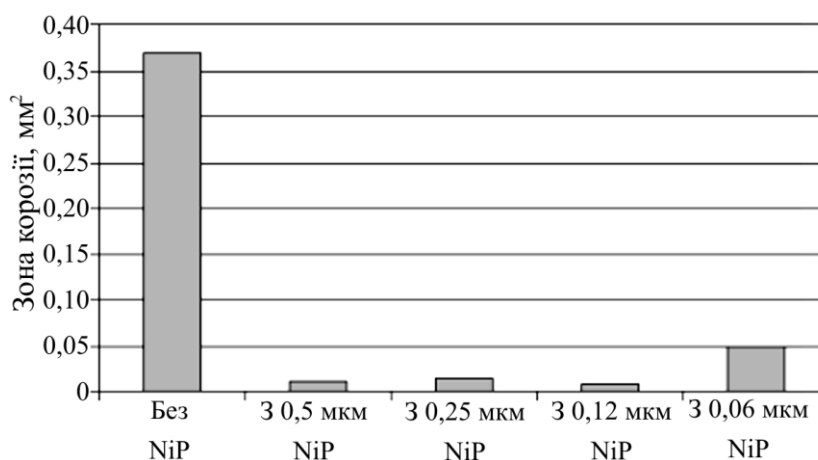


Рисунок 4.5 – Корозійна стійкість при товщині шару 0,1-0,2 мкм, електроліт Novoplate HS

Стадії збільшення корозійної стійкості (після двогодинного випробування в тумані азотної кислоти) представлено на рис.4.6.

Підготовлені зразки контактів перед випробуваннями корозійної стійкості піддавалися вигину.

Перша серія зразків підготовлена без застосування електрополірування і складалася з 1,5 мкм чистого нікелю +0,3 мкм покриття "золото-кобальт".

У шарі нікелю, після вигину, виразно були видні тріщини, в яких після деякого часу спостерігалася значна корозія.

Для другої серії зразків застосовували електрополірування покриття того ж складу, як і в першій серії.

Перевага від застосування електрополірування очевидна, оскільки значно зменшилися розміри тріщин.

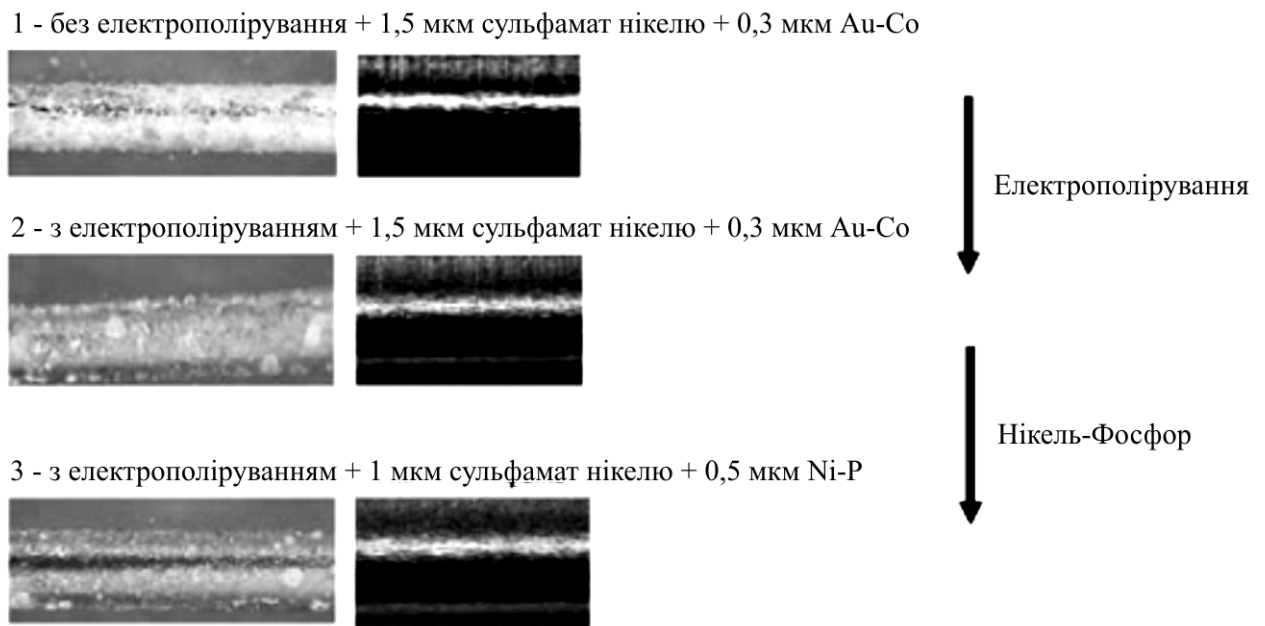


Рисунок 4.6 – Поступове збільшення корозійної стійкості із застосуванням електрополірування і комбінації "електрополірування + покриття Ni-P"

Застосування електрополірування якісно покращило пластичність і запобігло утворенню тріщин усередині шару нікелю.

Третя серія зразків піддавалася електрополіруванню, після чого на них наносили комбінацію двох шарів покриття (1 мкм Ni / 0,5 мкм Ni-P) перед осадженням фінішного шару Au-Co завтовшки 0,3 мкм.

Зразок з підвищеною товщиною шару Ni-P до 0,5 мкм застосовували для оцінки пластичності двох шарів покриття Ni/Ni-P.

Результати показали хорошу пластичність при застосуванні цієї комбінації, включаючи і стадію електрополірування [40].

Ефективною є і наступна водна обробка покриття із золота (процес Betatec). Після цього проводився аналіз переваг такої обробки для подальшого збільшення корозійної стійкості покриття із золота.

Результати випробувань в парах азотної кислоти представлені на рис.4.7. В усіх випадках товщина шарів "нікель-фосфор" і золото була однаковою (1,5 і 0,3 мкм відповідно).

Додатково застосовані процеси інгібування корозії позначені як Benchmark 1-4.

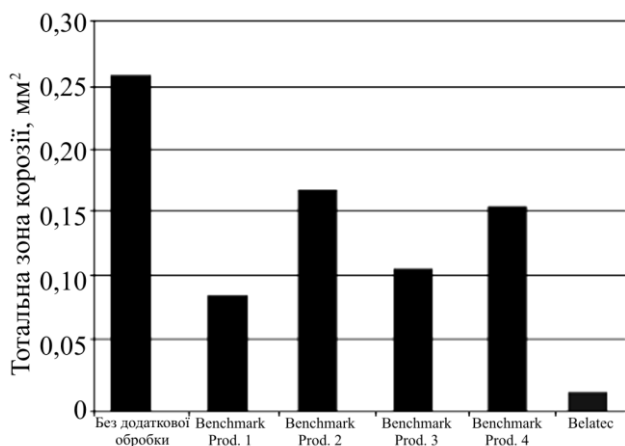


Рисунок 4.7 – Результати випробувань покриття "нікель-фосфор" за різними схемами

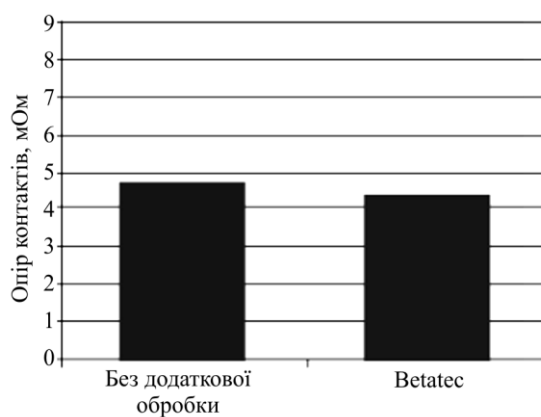


Рисунок 4.8 – Порівняння значень опору контактів за вимогами EN IEC 512, отриманих без додаткової обробки та після Betatec

Виміри корозійної стійкості контактів дозволили визначити, що включення стадії постобробки не несе негативної дії на результуючі значення опору контактів.

В усіх випадках товщина шарів "нікель-фосфор" і золото була однаковою (1,5 і 0,3 мкм відповідно).

Також, виходячи з графіку, показаного на рис.4.8, можна зробити висновок, що при застосуванні постобробки по процесу Betatec не відбувається значної зміни опору контактів.

Далі визначався вплив електрополірування (процес Electro Glow) в комбінації з оса дженням шару "нікель-фосфор" (процес Novoplate HS) і постобробки (процес Betatec).

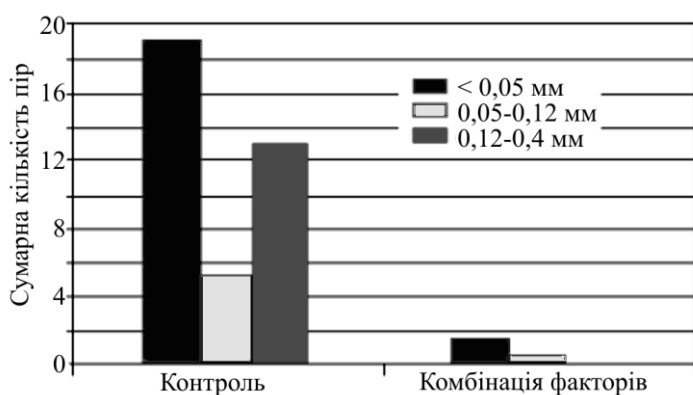


Рисунок 4.9 – Вимірювання поруватості: необроблені зразки (контрольні) і зразки з новим покриттям Ni-Au

Результати випробувань показали значне збільшення корозійної стійкості (на декілька порядків) по відношенню як до кількості пір (рис.4.9), так і до площі поверхні корозії (рис.4.10).

Не спостерігалось ознак корозії після випробування тривалістю 120 хвилин.

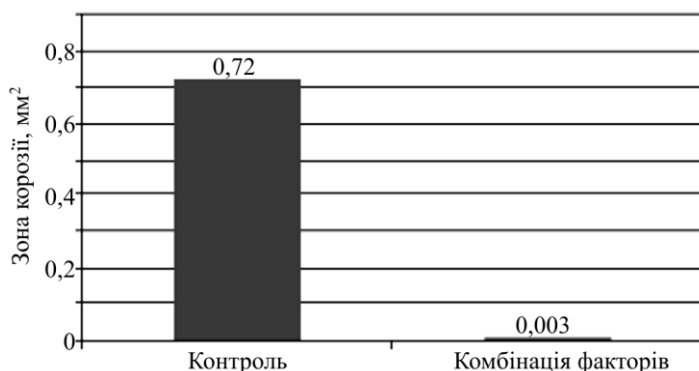


Рисунок 4.10 – Оцінка усієї системи

(електрополірування, проміжний шар "нікель-фосфор" і фінішна постобробка) без ознак очевидної корозії

На рис.4.11 показані контакти, підготовлені і випробувані в промислових умовах. Ці контакти (товщина шару золота – 0,3 мкм) також піддавалися випробуванню в тумані азотної кислоти тривалістю 120 хв. і підтверджують результати лабораторних досліджень.

Проведене дослідження [41] показало, що додаткова обробка гальванічного покриття із застосуванням електрополірування, ніке-лювання, осадження шару "нікель-фосфор" і постобробки значно підвищує корозійну стійкість покриття.

Товщина проміжного шару "нікель-фосфор" оптимізована для забезпечення задовільної пластичності і швидкості осадження і збереження максимальної корозійної стійкості.

Таким чином встановлено, що дані про корозійну стійкість деталей можна отримати при їх прискорених випробуваннях в природних умовах експлуатації.

З іншого боку, вимоги до корозійної стійкості у відповідальних сферах застосування, особливо у виробництві контактів, постійно підвищуються, причому спроби стандартизувати їх не завжди відповідають потребам ринку.

Для цього найчастіше випробування виробів на корозійну стійкість проводять в азотній кислоті для випадку контактів з покриттям із золота.

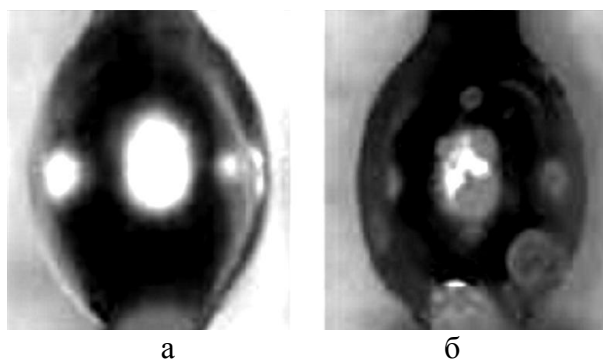


Рисунок 4.11 – Контакти після випробування в парах азотної кислоти: новий процес – немає корозії (а); звичайний процес осадження

Вироби з таким покриттям витримують найсуворіші випробування в парах азотної кислоти, при цьому в два рази перевищуються вимоги стандарту ASTM B 735-06.

В той же час, застосування оптимізованої системи осадження покриття "нікель-золото" дозволяє зменшити товщину шару золота до 0,3 мкм, чим значно зменшує витрати цього металу, і, відповідно, здешевлює вартість покриття.

4.4 Хімічна та біологічна стійкість покриттів

Покриття нанесені на матеріали можуть руйнуватися під впливом хімічних і біологічних чинників.

Хімічна стійкість – це здатність матеріалів протистояти руйнівній дії лугів, кислот, розчинених у воді солей і газів, бензинів, олій тощо [42].

Наприклад, пінополістирол стійкий до води, більшості кислот, лугів і спирту, але розчинний у бензині, бензолі, мінеральних оліях і ефірі.

Хімічну стійкість матеріалів в конструкціях можна збільшити, якщо нанести захисне покриття.

Такі покриття мають бути кислотостійкі при рН не нижче 2,0 для виробів, що експлуатуються в умовах зовнішньої атмосфери та в межах 5,5...6,0 – для гідротехнічних і покрівних виробів, лугостійкі покриття при рН не більше 12 в залежності від призначення матеріалу.

Сульфатостійкість та магнезійна стійкість визначаються кількістю солей (міліграм), розчинених в літрі води, що допускається, і не повинні перевищувати певних значень, які встановлюються в залежності від призначення покриття.

Біологічна стійкість – це властивість матеріалів і виробів довготривало чинити опір руйнівній дії грибків і бактерій. На знос матеріалів впливає дія таких біологічних чинників як мікроорганізми, що викликають руйнування матеріалів та втрату їх механічних властивостей.[43].

При експлуатації виробів можлива дія на них біологічних агентів: ферментів, пліснявих грибків, різних бактерій.

Багато полімерів та матеріалів на їх основі мають фунгицидні властивості, тобто гинуть бактерії. Але інші компоненти, що додаються до полімерів (пластифікатори, наповнювачі, емульгатори) погіршують їх фунгицидні властивості.

За стійкістю до дії мікроорганізмів всі матеріали поділяють на три групи:

- фунгицидні;
- фунгінертні;
- не грибокостійкі.

Органічні теплоізоляційні матеріали або неорганічні на органічних зв'язках, під дією температурних чинників та вологи можуть руйнуватися внаслідок розвитку в них мікроорганізмів, що викликають гниття та руйнування під час експлуатації.

Органічні покриття при підвищених температурі та вологості руйнуються під дією грибків, а минеральні, на крохмальній зв'язці, в умовах зволоження покриваються грибковою пліснявою [44].

Для підвищення біологічної стійкості матеріалів, в них вводять спеціальні хімічні речовини – антисептики.

На швидкість атмосферної корозії металів впливає також склад плівки вологи, температура, контакт з іншими металами.

Домішки в повітрі сильно впливають на швидкість атмосферної корозії. Склад плівки вологи на поверхні металу та міра її агресивності залежать від забрудненості повітря і характеру цих забруднень.

Промислові гази (SO_2 , SO_3 , CO_2 , H_2S , NH_3 , Cl_2 , HCl), що осідає на вологій поверхні металу, збільшують її електропровідність, гігроскопічність продуктів корозії та діють як депасиватори (наприклад SO_2 , HCl).

Тверді частки (наприклад частки вугілля), які потрапляють на поверхню металу, сприяють адсорбції різних газів, конденсації вологи.

Найбільш агресивними є сильно забруднені індустріальні атмосфери, найменш активними – чисті та сухі континентальні атмосфери (табл.4.5) [45].

На швидкість атмосферної корозії металевих плівок впливають різкі температурні коливання.

Підвищення швидкості корозії при переході від негативних до плюсових температур пояснюється підвищенням швидкості електрохімічних процесів у зв'язку з переходом плівки вологості на поверхні металу з твердого агрегатного стану в рідкий.

При зниженні температури, увечері та вночі, відносна вологість повітря різко збільшується, що призводить до випадання роси на поверхні металів і збільшення електрохімічної корозії.

Таблиця 4.5 – Відносна швидкість корозії металевого покриття в різних середовищах

Характер атмосфери	Відносна швидкість корозії металу (по Гадсону), бал
Суха континентальна	1...9
Морська чиста	38
Морська індустріальна	50
Індустріальна	65
Індустріальна, сильно забруднена	100

На швидкість атмосферної корозії значно впливає контакт двох металів, які мають різні значення електродних потенціалів.

Усі метали і сплави розділені на п'ять основних груп:

- 1 - магній;
- 2 - цинк, алюміній, кадмій;
- 3 - залізо, вуглецева сталь, свинець, олово;
- 4 - нікель, хром, хромиста сталь, хромонікелеві сталі;
- 5 - мідно-нікелеві сплави, мідь, срібло.

Контакт металів, що входять до однієї групи, вважається допустимим, але метали кожної подальшої групи посилюють корозію металів попередньої.

Біохімічна корозія. Біохімічна корозія виникає, в основному, через дію бактерій, що знаходяться в ґрунті, водоймах, ґрунтових водах [46-48].

Біохімічна корозія має сезонний характер і найбільш інтенсивна у весняний період, коли створюються найкращі умови для розвитку та існування бактерій.

Бактерії, що викликають корозію, підрозділяються на аеробні і анаеробні [49].

Аеробні бактерії розвиваються лише за умови наявності кисню, анаеробні бактерії розвиваються за відсутності кисню.

Аеробні бактерії, сприяючі корозії, підрозділяються на бактерії – окисники сірки та бактерії, що осаджують залізо.

Аеробні бактерії найактивніше розвиваються в кислому середовищі (рН 0...6).

Суть їх дії полягає в тому, що вони можуть окислювати сірку до сірчаної кислоти, місцева концентрація якої може доходити до 10%.

Бактерії, що осаджують залізо добре розвиваються в інтервалі рН 4...10.

Вони поглинають залізо в йонному стані та виділяють його у вигляді нерозчинних з'єднань, які нерівномірно розподілені по поверхні металу та мають відмінний від основного металу електродний потенціал.

Анаеробні бактерії в основному бувають сульфатвідновлювальні. Вони розвиваються при рН 5...9.

В результаті життєдіяльності бактерії відновлюють сульфат-йони та сульфід-йони.

Ці бактерії активно поглинають водень, що виділяється при катодному процесі. Присутність в корозійному середовищі сульфідів і сірководня прискорює корозію.

Йони двовалентного заліза, які знаходяться в розчині, зв'язують сірководень, що виділяється.

На поверхні металу утворюється наліт сульфиду заліза, який полегшує протікання реакції катодної деполяризації. Корозія має пітинговий характер.

Поведінка металів і сплавів в агресивних хімічних середовищах.

Залізо та його сплави. Потенціал заліза при активній корозії близький до потенціалу процесу $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$, і має значення $E_0 = -0,44 \text{ В}$.

У умовах окислення залізо має позитивний електрохімічний потенціал у зв'язку з його пасивацією.

Проте, при пасиваційній активності залізо знаходиться приблизно в середині ряду пасивності: $\text{Cu} - \text{Pb} - \text{Sn} - \text{Cd} - \text{Zn} - \text{Mn} - \text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni} - \text{Mg} - \text{Mo} - \text{Cr} - \text{Al} - \text{Nb} - \text{Ta} - \text{Zr} - \text{Ti}$.

Ряд зростання міри пасивності не відповідає ряду підвищення корозійної стійкості металів, оскільки корозійна стійкість залежить не лише від пасивності, тобто анодного гальмування, але й від катодного гальмування та термодинамічної стійкості металу в цих умовах.

Характеристики досконалості пасивного стану металу, разом з його термодинамічною стабільністю, є основними чинниками, що визначають корозійну поведінку металу.

Підвищення доступу окисників до поверхні заліза полегшує пасивацію та підвищує корозійну стійкість.

При підвищенні концентрації кисню у воді до $16 \text{ см}^3/\text{л}$ корозія заліза різко зростає, а потім, проходячи через максимум в атмосфері кисню, знижується до дуже малих значень.

Збільшення швидкості корозії пояснюється дією кисню як катодного деполяризатора, а зниження – пасивацією заліза, що настає.

У окислювальних електролітах, наприклад, в 50%-ій азотній кислоті (рис.4.12.а), а також в сірчаній кислоті при зрушенні потенціалу більше $+0,5\text{В}$ залізо переходить в пасивний корозійностійкий стан (рис.4.12.б) [50].

Проте підвищення температури або присутність в розчині Cl^- , Br^- активує залізо в середовищах окислення.

Як видно з рис.4.12.а, максимальна швидкість корозії спостерігається в 35%-ній HNO_3 (що відповідає максимуму електропровідності HNO_3 при данній концентрації).

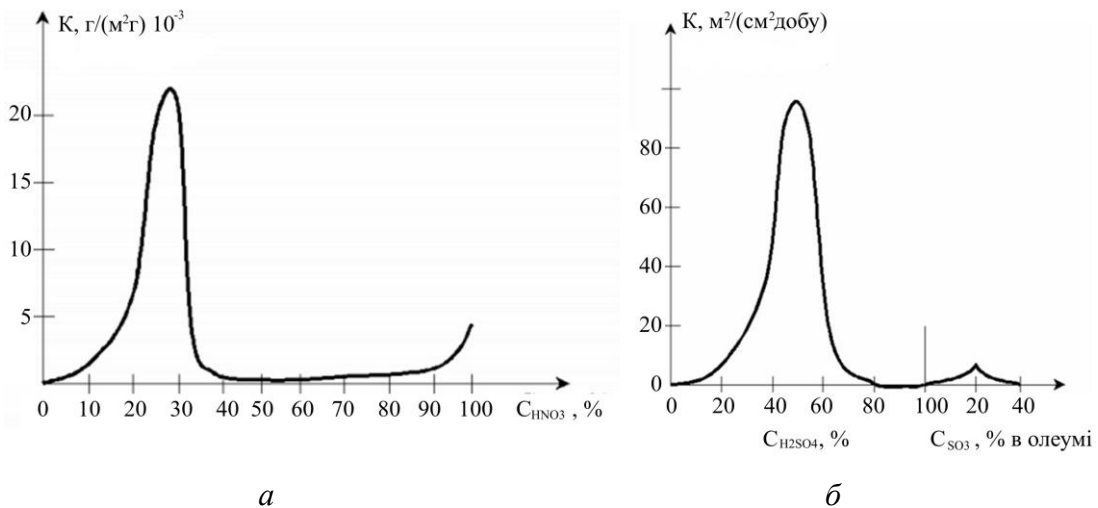


Рисунок 4.12 – Залежність швидкості корозії: вуглецевої сталі (0,3% C) від концентрації азотної кислоти при 25 °С (а); заліза від концентрації сірчаної кислоти при 20°С (б)

У області концентрацій 50...80% залізо практично стійке та має потенціал, близький до потенціалу платинового електроду.

Підвищення швидкості розчинення заліза зі збільшенням концентрації HNO_3 понад 80% пояснюється можливістю утворення більше розчинних оксидів шестивалентного заліза, тобто процесом його перепасивації.

Максимальна швидкість корозії заліза спостерігається в 50%-ній H_2SO_4 (рис.4.12.б). У більше концентрованих розчинах (70...100%) відбувається зменшення швидкості корозії, що пояснюється окислювальною пасивуючою дією концентрованої сірчаної кислоти (H_2SO_4).

Другий максимум корозії (невеликий) спостерігається в сірчаній кислоті з 20%-ним надлишком SO_3 , що можна пояснити руйнуванням оксидних пасивних плівок і подальшим виникненням сульфатних або сульфідних захисних плівок.

Це дозволяє застосовувати залізні ємності для зберігання і транспортування концентрованої H_2SO_4 та олеуму.

Швидкість корозії заліза та низьковуглецевих сталей в соляній кислоті зростає в експоненціальній залежності від концентрації HCl (рис.4.13).

З підвищенням вмісту вуглецю в залізі, швидкість корозії помітно зростає, за рахунок підвищення катодної ефективності внаслідок збільшення карбідної складової в сталі.

У фтористоводневій кислоті залізо швидко руйнується до концентрації 50%, але у більше концентрованих розчинах (60...95%) при звичайній температурі достатньо стійке. Наприклад, допускається зберігання фтористоводневої кислоти в сталевих балонах, якщо концентрація не нижче 60%.

У органічних кислотах, особливо оцтовій, лимонній, щавлевій, мурашиній залізо кородує, але зі значно меншою швидкістю, ніж в мінеральних кислотах.

Розчинений у воді CO_2 збільшує швидкість корозії заліза (котельна корозія). Це пояснюється тим, що йони Ca^{2+} , які знаходяться у воді, не виділяються на поверхні заліза у вигляді щільних захисних шарів малорозчинних карбонатів, а залишаються в розчині у вигляді більше розчинних бікарбонатів, які не мають захисну дію [51].

При нормальних температурах залізо та сталь стійкі в розчинах лугів при їх концентрації вище 1 г/л, проте при концентрації більше 30%, захисні властивості плівок гідроксиду заліза знижуються, оскільки йде їх розчинення з утворенням фератів.

Якщо залізо та низьколеговані стали в лужних розчинах піддаються впливу розтягуючого напруження, особливо при підвищених температурах, то виникає корозійне розтріскування, яке має назву "каустична крихкість".

Залізо стійке в розчинах аміаку, за винятком гарячих концентрованих розчинів, в яких воно помірно кородує.

Корозійностійкі сталі, які мають досить високі механічні та технологічні властивості мають широке застосування в хімічному машинобудуванні.

Високолеговані чавуни – це сплави заліза з вмістом 14...18% кремнію. Вони мають високу корозійну стійкість у багатьох агресивних середовищах.

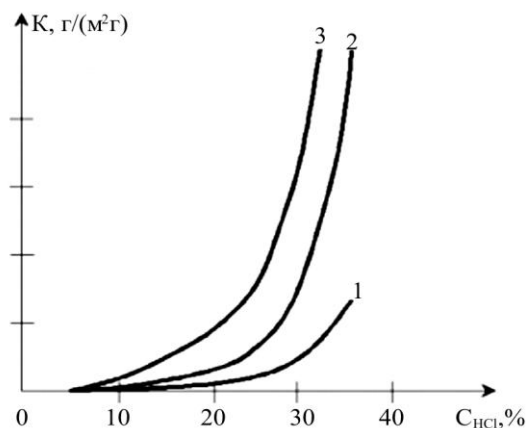


Рисунок 4.13 – Залежність швидкості корозії вуглецевих сталей від концентрації HCl при 25 °C:

HCl при 25 °C:
1 – армко-залізо (0,01% C); 2 – сталь 10 (0,1% C); 3 – сталь 30 (0,3% C)

Як видно з рис.4.14, різке зростання корозійної стійкості чавунів спостерігається в сплавах, що мають вміст не менше ніж 14,5% кремнію [52].

Дана концентрація кремнію відповідає складу сплаву Fe_3Si , при якому відбувається впорядкування в системі Fe-Si.

При вмісті в складі сплаву Fe_3Si кремнію більше 16% відбувається утворення на поверхні сплаву пасивної плівки SiO_2 .

Залізо-кремнієві сплави широко застосовуються при виготовленні відцентрових насосів для перекачування агресивних рідин, вентилів, теплообмінників при переробці високоактивних корозійних середовищ, а також для апаратів по упарюванню H_2SO_4 .

Поліпшення механічних властивостей (зниження крихкості) досягається в результаті збільшення однорідності структури, для цього використовують лігатуру рідкоземельних металів ітрієвої групи.

Нікель та його сплави.

В чистому вигляді нікель в хімічній промисловості не використовується, але є лігуючим компонентом для корозійностійких покриттів.

Необхідно відмітити [53] значну стійкість нікелю до лугів різної концентрації і температур.

Найбільше поширення з мідно-нікелевих сплавів знаходить сплав на основі нікелю типу "монель", що містить близько 30% Cu і 3...4% Fe+Mn, який має підвищену стійкість в неокислювальних кислотах (H_3PO_4 , H_2SO_4 і HCl), а також в розчинах солей і багатьох органічних кислот.

Легування нікелю молібденом (понад 15%) надає сплаву дуже високу стійкість до неокислювальних кислот.

Широке практичне застосування знаходять сплави: ХН70 (хастелой В) та ХН65МВ (хастелой С) [54].

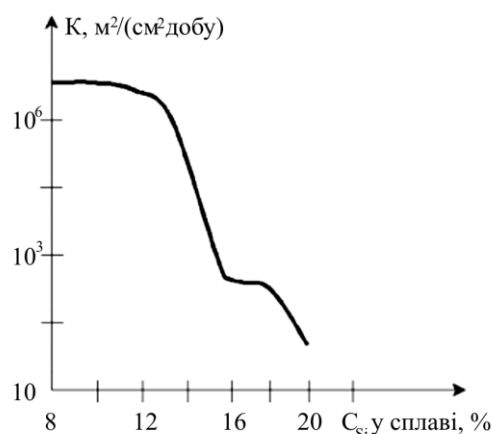


Рисунок 4.14 – Швидкість корозії сплавів Fe-Si в киплячій 35%-ній H_2SO_4

Хастелой В – більш корозійностійкий, ніж хастелой С в неокислювальних кислотах, але в окислювальних, внаслідок високого вмісту молібдену, нестійкий. Хастелой С має високу стійкість навіть в киплячій HNO_3 , а також в розчинах, що містять Cl_2 і гіпохлорити.

Разом з високою хімічною стійкістю вони мають велику міцність і є цінним матеріалом для хімічного приладо- та апаратобудування.

Сплави нікелю з хромом (ніхроми) є жаростійким, жароміцним і кислотостійкими матеріалами.

Найбільше застосування знайшли 2 типи ніхрому: 15Cr60Ni (15...18% Cr, 55...61% Ni, 1% Si, 1,5% Mn, решта - Fe) і 20Cr80Ni (20 Cr, 75...78 Ni, до 1,5% Mn). Ці сплави широко застосовують для нагрівальних елементів.

Хром – важливий компонент для багатьох [легованих сталях](#) (особливо [нержавіючих](#)), а також інших сплавів.

Добавка хрому суттєво підвищує твердість і корозійну стійкість сплавів та зносостойких і декоративних покриттів, які забезпечують захист від [корозії](#) та ерозії, підвищення зносостійкості або для збільшення твердості поверхні.

Товщина хромового покриття зазвичай становить від 0,075 до 0,25 мм, але зустрічаються і товстіші, і більш тонкі шари. Твердість хрому становить від 66 до 70 [HRC](#).

Поверхневі дефекти при хромування посилюються і поверхня підлягає подальшій обробці, так як процес хромування не дає ефекту вирівнювання.

Титан і його сплави.

Останніми роками, у зв'язку зі збільшенням виробництва [нержавіючих сталей](#), до складу яких входить нікель, на ринку спостерігається дефіцит останнього. Тому посилюється тенденція заміни покриття на основі нікелю покриттями на основі титану.

Технічне значення титану та сплавів на його основі визначається тим, що вони є високоміцними і корозійностійкими. Корозійна стійкість титану і його сплавів спостерігається в набагато ширшому наборі агресивних середовищ, чим сплавів на основі заліза або алюмінію.

Особливо важлива їх підвищена стійкість в середовищах, що містять йони Cl^- . Так, в агресивних середовищах («царська горілка», гіпохлорит натрію (10...20 г/л Cl_2), хлористе залізо (20%), фосфорна кислота (30%), хромово кислота (50%), тощо) титан є хімічно стійким на відміну від нержавіючої сталі 18X12H2M, яка швидко руйнується.

В роботах [55-58] йдеться про підвищену стійкість титану і його сплавів по відношенню до місцевих видів корозії – пітингу, міжкристалітної, щілинної корозії й розтріскування.

Титан мало схильний до контактної корозії, що дозволяє приводити його у контакт з іншими металами без спеціальної ізоляції.

Титан не схильний до перепасивації, тобто до втрати пасивності і корозійної стійкості в розчинах сильних окисників або при анодній поляризації до значних позитивних потенціалів.

Попри те, що титан добре пасивується, для поліпшення його корозійних властивостей використовують такі метали як тантал, ніобій, молібден, цирконій.

Тантал – найбільш стійкий метал в кислотах як окислювального, так і відновного характеру – утворює з титаном гомогенні тверді розчини, але для отримання сплавів TiTa , стійких до гарячих розчинів HCl і H_2SO_4 , необхідно, щоб вміст танталу в сплаві перевищував 20%.

Так, сплав зі змістом 40% Ta за стійкістю в киплячих концентрованих кислотах HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 майже не поступається чистому танталу [52].

До титану застосовують новий метод підвищення пасивності і корозійної стійкості – катодне легування або модифікування. Це пояснюється тим, що встановлення самопасивації титану зазвичай досягається при меншому відсотку його легування благородними металами, ніж для інших металів.

Титан, легований паладієм (сплав $\text{Ti}_{0,2}\text{Pd}$), як конструкційний матеріал, має досить рідкісну і цінну властивість для промисловості – одночасною корозійною стійкістю як в окислювальних, тає і в неокислювальних кислих середовищах [58].

Механічні та фізичні властивості цього сплаву відповідають властивостям чистого титану.

Сплави Ti-Ni в кислому розчині 3,5%-ній NaCl при температурі кипіння є більш стійкими до корозії, ніж чистий титан, та не схильні до розтріскування. Ці сплави можна рекомендувати для теплообмінної апаратури, яка працює у морській воді.

Алюміній і його сплави.

Алюміній має досить високу стійкість у воді, нейтральних і слабкокислих розчинах, а також в атмосфері внаслідок схильності до пасивації [56].

Не лише кисень повітря або кисень, розчинений у воді, але і сама вода є пасиваторами для алюмінію.

Пасивна плівка на алюмінії (на відміну від титану) досить легко руйнується під впливом Cl^- , Br^- , F^- , I^- йонів, особливо в розчинах, що підкисляють, а окислювальні йони типу хроматів або біхроматів, а також розчинні солі кремнієвої кислоти та фторосилікати є сильними уповільнювачами корозії алюмінію.

У HNO_3 з підвищенням її концентрації стійкість алюмінію збільшується. Це дозволяє розглядати алюміній як один з кращих матеріалів для зберігання і транспортування концентрованої HNO_3 , за стійкістю до якої він навіть перевершує хромонікелеву сталь, що пояснюється несхильністю алюмінію до перепасивації.

Алюміній є стійким в розбавленій H_2SO_4 і олеумі, але нестійкий в H_2SO_4 середніх і високих концентрацій. В порівнянні з чистим алюмінієм, його сплави мають більш високі механічні властивості, але нижчу корозійну стійкість. Це відноситься до сплавів алюмінію з міддю, кремнієм, цинком, магнієм, марганцем.

Алюміній та його сплави застосовують для зберігання, перевезення і переробки крижаної оцтової кислоти, жирних кислот, гліцерину, перекису водню, мінеральних добрив, антибіотиків, бензину та іншого.

Проте, алюміній абсолютно нестійкий в лугах і лужних розчинах.

Мідь і мідні сплави.

Мідь, незважаючи на її незначну міцність в порівнянні з її сплавами, застосовують внаслідок її специфічної стійкості у ряді хімічних середовищ, а також за рахунок високої електро- і теплопровідності використовують в приладобудуванні, електротехніці та електроніці, для теплообмінної апаратури (радіаторів охолодження), тощо [58, 59].

Мідь корозійностійка в лужних розчинах, а також в розчинах багатьох органічних кислот при малому доступі кисню.

У воді та розчинах нейтральних солей мідь досить стійка, проте доступ повітря й окисників помітно збільшує її розчинення.

Мідь і мідні сплави досить стійкі в розбавлених та середніх концентраціях неокислюючих кислот (HCl, H₂SO₄, оцтова, лимонна), проте наявність окисників (HNO₃, H₂O₂) або навіть продування повітря через розчини помітно підвищує швидкість корозії міді та мідних сплавів.

Бронзи застосовують для виготовлення деталей приладів, що працюють з розбавленими кислотами. Олов'яні бронзи (8...10% олова) мають хорошу корозійну стійкість в неокислювальних кислотах.

В деяких випадках, наприклад, в органічних кислотах, розбавленій соляній і морській воді, хімічна стійкість алюмінієвих бронз вища, ніж олов'янистих. Крем'яні бронзи (3...5% Si, 1% Mn) є більш кислотостійкими.

Латунями називають подвійні (томпак, де 90% і більше – міді і 10% цинку і полутомпакі, де міді 79-86%, а інше – цинк) або багатоконпонентні сплави на основі міді, в яких основним легуючим елементом є цинк. При введенні інших елементів (крім цинку) латуні називають спеціальними по найменуванню елементів, наприклад, залізофосфорномарганцева латунь.

У порівнянні з міддю латуні мають більшу міцність, корозійну стійкість. Механічна міцність латуней вище, ніж міді, і вони краще обробляються (різанням, литтям, тиском). Значною їх перевагою є більш низька вартість, оскільки цинк, що входить до складу латуней, значно дешевше міді.

Латунь застосовують як високопластичний, добре деформований конструкційний матеріал для приладів, що охолоджуються морською водою.

Латуні можуть містити до 40-45% цинку. При більшому вмісті цинку знижується міцність латуні і збільшується її крихкість. Зміст легуючих елементів в спеціальних латунях не перевищує 7-9%.

Латуні позначають початковою буквою Л, потім ставлять цифру, яка вказує на середній відсоток міді в цьому сплаві. Наприклад, Л96 – томпак, міді 96%, цинку 4%.

Латуні більш складного складу в позначенні після букви Л мають іншу букву, а цифри, розміщені після цифри, що вказує відсоток міді, вказують відсоток добавок в марці латуні. Цифри, поміщені за буквами, вказують середній процентний вміст елементів.

Наприклад, ЛАЖМц66-6-3-2 – алюмінієвозалізомарганцова латунь, що містить 66% міді, 6% алюмінію, 3% заліза і 2% марганцю, інше становить цинк.

За технологічною ознакою латуні, як й інші сплави кольорових металів (алюмінієві, титанові, магнієві сплави), підрозділяють на ливарні та деформуємі.

Свинець і його сплави.

Свинець мало схильний до пасивації в окислювальних кислотах, проте на його поверхні можливе утворення захисних криючих шарів з продуктів корозії, які нерозчинні в деяких середовищах, наприклад, в розчинах, що містять сульфат-йони [58, 60].

Нестійкий свинець і в лугах, тому що його гідроксиди амфотерні і легко розчиняються в надлишку лугу. Свинець є стійким в сірчистій, фосфорній, хромовій і фтористоводневій кислотах, а також в розчинах солей, з аніонами яких можливе утворення його нерозчинних з'єднань. Свинець широко використовується в хімічній промисловості, особливо в приладах, пов'язаних з виробництвом або застосуванням сірчаної кислоти.

Для виготовлення деталей кислототривких приладів застосовують сплави свинцю з сурмою (6-13% Sb) - твердий свинець.

Неметалеві конструкційні матеріали. Серед неметалевих конструкційних матеріалів, що знайшли використання в приладобудуванні можна виділити наступні: фаоліт, фторопласти, вуглеграфітові матеріали тощо [61, 62].

Фенопласти використовуються для виготовлення ряду шаруватих пластмас. З них найбільш відомі текстоліт (тканина, просочена резольною смолою) і гетінакс (папір, просочений тією ж смолою).

Із текстоліту виготовляють шестерні, підшипники, втулки та інші деталі машин. Вони відрізняються високою міцністю і працюють із меншим тертям, ніж звичайні антифрикційні сплави (бабіти тощо).

Шестерні з текстоліту забезпечують безшумність роботи машини.

Фаоліт – висококислотостійкий матеріал, що представляє собою резольну смолу із азбестом як наповнювачем. Фаоліт випускають трьох марок в залежності від наповнювача: А - наповнювач - азбест, В - тальк, Т - графіт.

Вироби з фаоліту формуються при звичайних температурах з подальшим затвердінням при температурі 60...130 °С.

Фторопласти – полімери фтор-етиленового ряду. Вони характеризуються високими термостійкістю, міцністю, діелектричними та антифрикційними властивостями, а також високою хімічною стійкістю при збереженні механічних властивостей.

У табл.4.6 наведені дані по хімічній стійкості фторопластів, які використовуються в приладобудуванні за температури експлуатації від 20 до 150 °С [63].

Фторопласти застосовують для виготовлення футерування деталей приладів, що використовуються для транспортування агресивних середовищ в широкому діапазоні температур, виготовлення деталей протикорозійного призначення (поршневих кілець, підшипників ковзання, фасонних частин до трубопроводів, компенсаторів тощо).

Таблиця 4.6 – Хімічна стійкість фторопластів, які використовуються в приладобудуванні*)

Середовище, в якому використовуються фторопласти	Марка фторопласту						
	ПТФЕ	ПТФХЕ	ПВХ	ПВДФ	ТФЕ-ГФП	ТФЕ-Е	ТФЕ-ВДФ
Вода і розчини солей	В	В	В	В	В	В	В
Луги	В	В	В-С	В-С	В	В	В
Кислоти слабкі	В	В	В	В-С	В	В	В
Кислоти сильні	В	В	В	В-С	В	В	В
Кислоти концентровані	В	В	В	В-С	В	В	В
Окислювачі (окрім кислот)	В	В	–	В-С	В	В	В
Бензин, рідке паливо	В	С	В	В	В	–	В
Ефіри	В	М	О	М	В	В	Н
Спирти	В	В	В	В	В	В	В

* Умовні позначення: В – цілком стійкі; С – стійкі; О – відносно стійкі; М – малостійкі; Н – нестійкі.

Вуглеграфітові матеріали – характеризуються низькою щільністю, високою хімічною стійкістю і збереженням міцності при температурі до 2500 °С.

До недоліків відносяться крихкість, низьку стійкість в окислювальних середовищах, поруватість. Зниження поруватості графітових матеріалів досягається нанесенням захисних покриттів, введенням в склад таких матеріалів: кремнію, фосфору, просоченням органічними речовинами з подальшою термічною обробкою тощо.

Вуглеграфітові матеріали бувають наступних типів: крупнозернисті (ГМЗ, ППГ, ЗПС та інші), дрібнозернисті (МГ, МГ-1, АРВ-2), антифрикційний (АТ-1500, АГ-1500, АФГМ та інші), піролітичний графіт (ПГВ, ПГН, ПГИ), вуглецеві композиційні матеріали (УКМ-1, УУТ-2 та інші) й графітопласти (АТМ, АТМ-1Т).

Найбільш висока хімічна стійкість у графіту, просоченого фторопластом.

З вуглеграфітів виготовляють кільця ущільнювачів, напорні і радіальні підшипники для хімічних апаратів, обладнання для контролю параметрів розплавів, проводять футерування корпусів приладів, що є елементами хімічної апаратури та інше.

Скло має високу хімічну стійкість, дозволяє отримувати продукти високої чистоти. Основна сфера застосування технічного скла в приладобудуванні – виготовлення оптичних елементів. Його використовують також для приладів при гідро-, пневмо- і вакуум-транспортування агресивних речовин.

Підвищену термостійкість і хімічну стійкість має кварцеве скло, що містить понад 96% кремнезему. Воно стійкіше, ніж боросилікатне скло.

Процеси старіння. В умовах агресивних середовищ може відбуватися зміна експлуатаційних властивостей полімерних матеріалів, що відбувається внаслідок протікання фізичних і хімічних процесів, таких як хімічні реакції агресивного середовища з хімічно нестійкими зв'язками компонентів матеріалу; дифузія агресивного середовища в об'єм матеріалу; адсорбція агресивного середовища на поверхні полімерного матеріалу; зміна фізичної структури матеріалу, тощо.

Хімічно активні середовища підрозділяються на речовини кислотного основного характеру, солі та речовини, що мають окислювальні властивості. При цьому, при контакті таких середовищ з полімерними матеріалами можуть викликати безповоротні зміни експлуатаційних властивостей.

Стійкість полімерних матеріалів до дії агресивних середовищ характеризується коефіцієнтом старіння, який є відношенням контрольованого показника властивостей полімерного матеріалу після контакту зразків впродовж певного часу з середовищем до цього ж показника до занурення зразка в агресивне середовище.

У довідникових матеріалах [64, 65] приведені коефіцієнти старіння за наступними показниками: руйнівне напруження при розтягуванні, розривне подовження при розтягуванні, руйнівне напруження при стискуванні і вигині тощо.

Нині існує декілька способів збільшення хімічної стійкості полімерних матеріалів, основаних на наступних принципах [66-68]: введення хімічно стійких наповнювачів, хімічна модифікація макромолекул шляхом введення замінників, введення в матеріал акцепторів агресивного середовища тощо.

Проте, жоден з цих способів не є універсальним і для кожної окремої групи полімерів обирається окремо – технологом виробництва.

Таким чином, показано, що хімічними методами гравіметричного та титриметричного аналізу можна проводити кількісні визначення складу різних неорганічних та органічних речовин, що входять до складу покриттів з точністю до 0,01...0,005% (гравіметричний аналіз) й 0,1...0,01% (титриметричний аналіз).

При цьому, методом гравіметричного аналізу можна визначати також середню товщину одношарових покриттів з відомою густиною та відносною похибкою не більше 10%, що робить його незамінним при проведенні науково-дослідних робіт для порівняння аналітично отриманих даних.

При проведенні прискорених випробувань деталей пристроїв приладобудування, в умовах експлуатації, слід враховувати вимоги до корозійної стійкості у відповідальних сферах застосування.

Найчастіше такі випробування проводять в азотній кислоті для випадку контактів з покриттям із дорогоцінних металів, наприклад, золота.

Крім того, застосування хімічно інертних металевих (титан, дорогоцінні метали, алюміній) та неметалевих (композиційні полімерні, керамічні, скло та інші) матеріалів з подальшою їх модифікацією дозволяє не лише збільшити їх хімічну та біологічну стійкість, але й підвищити їх механічні та експлуатаційні характеристики, а також збільшити опір до передчасного старіння та руйнування цих покриттів.

Встановлено, що ефективними способами підвищення хімічної та біологічної стійкості покриттів є надання покриттям властивостей до відштовхування рідких сполук та вологи з газів (гідрофобність), а також створення нових анаеробних покриттів.

Список використаних джерел до розділу 4

1. Горичев, И. Г. Расчет констант кислотно-основных свойств наночастиц оксидных суспензий [Текст] / И.Г. Горичев, Т.К. Атанасян, П.И. Мирзоян. – М.: Прометей, 2016. – 56 с.
2. Химические методы количественного анализа [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/02_analiticheskaya_khimiya_chast_I/4760- (01.04.2017).
3. L.Schonberg, "Development of a Screening System for the Determination of Compounds in Urine by Automated On-line Extraction HPLC-DAD for Toxicological Analysis". Dissertation [Electronic resource]. Accessed on: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/08/08H303/prom.pdf> (19.05.17)
4. Гравиметрический анализ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.chemicalnow.ru/chemies-6419-1.html> (01.04.2017).
5. Петрухин, О. М. Аналитическая химия. Химические методы анализа [Текст] / О. М. Петрухин. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
6. Цитович, И. К. Курс аналитической химии [Текст] / И.К. Цитович. – М.: Высшая школа, 1985. – 400 с.
7. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. Практическое руководство [Текст] / Ю.А. Золотов. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 199-212.
8. Коростелев, П. П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии [Текст] / П.П. Коростелев. – М.: Металлургия, 1985. – 320 с.
9. Гайдукевич, О. М. Аналітична хімія [Текст] / О.М. Гайдукевич, В.В. Болотов [та ін.]. – Харків: Основа, 2000. – С. 180-203.
10. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия [Текст] / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 5-67.
11. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии [Текст] / Ю.А. Золотов. – М.: Высшая школа, 2002. – С. 5-29.
12. Сигиа, С. Количественный органический анализ по функциональным группам [Текст] / С. Сигиа, Дж.Г. Ханна. – М.: Химия, 1983. – 672 с.

13. Багоцкий, В. С. Основы электрохимии [Текст] / В.С. Багоцкий. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
14. Отто, М. Современные методы аналитической химии [Текст] / М. Отто. – М.: Техносфера, 2004. – 412 с.
15. Коренман, И. М. Новые титриметрические методы [Текст] / И.М. Коренман. – М.: Химия, 1983. – 176 с.
16. Бусев, А. И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа [Текст] / А.И. Бусев. – М., 1972.
17. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Часть 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа [Текст] / В.П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. – 320 с.
18. Болотов, В.В. Аналитическая химия [Текст] / В.В. Болотов, А.Н. Гайдукевич, Е.Н. Свечникова [и др.]. – Харьков: Издательство НФАУ, 2001. – 455 с.
19. Кнунянц, И. Л. Химическая энциклопедия [Текст] / И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – 671 с.
20. Дворкин, В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа [Текст] / В.И. Дворкин. – М.: Химия, 2001.
21. ДСТУ 2860-94 Надійність техніки. Терміни та визначення, 1994.
22. Туфанов, Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: Справочник [Текст] / Д.Г. Туфанов. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.
23. Букетов, А. В. Розроблення полімеркомпозиційних захисних покриттів із самоорганізуючою структурою [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / А.В. Букетов: [Місце захисту: Тернопільський держ. педагогічний ун-т ім. Володимира Гнатюка]. – Тернопіль, 2001. – 175 с.
24. Воробьева, Г. А. Химическая стойкость полимерных материалов [Текст] / Г.А. Воробьева. – М.: Химия, 1981. – 259 с.

25. ASTM B 735-06. Standard Test Method for Porosity in Gold Coatings on Metal Substrates by Nitric Acid Vapor [Text]. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006, www.astm.org.
26. Kurtz, O. New Approaches to Palladium-Nickel and Palladium Plating for the Semiconductor & Connector Industry SF China [Text] / O. Kurtz [et al.] // Metal Finishing Magazine. – 2006. – V. 111, iss. 3. – p. 241-244.
27. Kurtz, O. Die Abscheidung von Palladium-Nickel-Legierungen aus chloridfreien Elektrolyten (Plating of PalladiumNickel Alloys from Chloride-free Electrolytes) [Text] / O. Kurtz, J. Barthelmes, R. Rüter // Galvanotechnik. – 2008. – 172 p.
28. Reid, F. H. Gold Plating Technology Amer Electroplaters [Text] / F.H. Reid // Soc.3rd Rep Ed. (June 1987).
29. Kaiser, H. Edelmetallschichten (Precious Metal Coatings) [Text] / H. Kaiser // Leuze Verlag. – 2002.
- 30. Антонюк В.С. Влияние условий нанесения золотого покрытия на структуру рабочей поверхности токосъемника / В. С. Антонюк, Я. В Вовк, А. І. Пономаренко // «Технологія-2012» матер. конф. міжнар. наук-техн. Конф. Частина II, (Сєвєродонецьк, 6-7 квітня 2012 р.) – Сєвєродонецьк – 2012.– С 136-138.**
31. Davis, J. R. Corrosion: Understanding The Basics / J.R. Davis. NY, USA: ASM International, 2000. – 563 p.
32. DIN EN ISO 7384. Corrosion Test in Artificial Atmosphere – General Requirements [Text], 1995.
33. ASTM G 87-02. Standard Practice for Conducting Moist SO₂ Tests [Text]. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org.
34. AACCH 60-01. Standard Practice for Conducting Cyclic Humidity Exposures [Text], 2001.
35. ASTM B 117. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus [Text]. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.

36. Куртц, О. Покрытие «никель-золото» исключительно высокой коррозионной стойкости [Текст] / О. Куртц // Технологии в электронной промышленности. – 2011. – № 4. – С. 28-32.
37. Kanani, N. Galvanotechnik (Galvanizing) [Text] / N. Kanani. – Verlag, 2000.
38. Riedel, W. Funktionelle chemische Vernickelung (Functional chemical nickel plating) [Text] / W. Riedel. – Verlag, 1989.
39. Barthelmes, J. Ni-P layer system and process for its preparation [Text] / J. Barthelmes, R. Rütther, M. Danker, O. Kurtz // EP 2103712 A1 (September 23, 2009).
40. Landolt, D. Mass transport in pulse plating / D. Landolt. – Orlando, FL, 1986. – 328 p.
41. Шлугер, М. А. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник [Текст] / М.А. Шлугер. – М.: Машиностроение, 1985.
42. Nickel Plating Handbook [Electronic resource]. Accessed on: <http://www.nikelinstitute.org> (10.04.14)
43. Билоконь, С.А. Повышение химической стойкости зондов атомно-силовых микроскопов к влиянию биологически активных сред [Текст] / С.А. Билоконь, М.А. Бондаренко // Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об'єктів: матер. конф. X міжнар. наук.-техн. конф. (Кременчук, 4-6 листопада 2011 р.). – Кременчук. – 2011. – С. 60-61.
44. Андреюк, Е.И. Микробная коррозия и ее возбудители [Текст] / Е.И. Андреюк, В.И. Билай, Э.З. Коваль [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1980. – 288 с.
45. Семенова, І.В. Корозія і захист від корозії [Текст] / І.В. Семенова, Г.М. Флоріанович, А.В. Хорошилов. – М.: Физматлит, 2002. – 336 с.
46. Благник, Р. Микробиологическая коррозия [Текст] / Р. Благник, В. Занова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
47. Андреюк, К.І. Мікробна корозія підземних споруд [Текст] / К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева [та ін.]. – Київ: Наукова думка, 2005. – 258 с.

48. Назарьева, Е.Н. Биохимическая коррозия [Текст] / Е.Н. Назарьева, Ю.А. Толстун, Л.С. Манжос // Матеріали наук.-техн. конф. викладачів, співробітників, аспірантів і студ. інж. факультету. – Суми: СумДУ. – 2007, Ч.1. – С. 15.
49. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник [Текст]. Т.1 / Под ред. А.А.Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.
50. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней [Текст] / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревин. – Ленинград: Химия, 1989.
51. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы [Текст] / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М., 1986. – 44 с.
52. Бялік, О.М. Металознавство [Текст] / О.М. Бялік, В.С. Черненко, В.М. Писаренко, Ю.Н. Москаленко. – Киев: Політехніка, 2002. – 383 с.
53. Shams El Din, A. M. Corrosion behavior of nickel in nitric acid solution [Text] / A.M. Shams El Din, F.M. Al-Kharari, Z. Al-Fahd, Y.A. El-Tantawy // Corrosion prevention and Control, 1985. – V. 32, № 5. – P. 92.
54. Міжнародна інженерна енциклопедія. Термінологічний словник. Метали [Текст]. Т. 2. / Под ред. Б.О. Прусакова. – Дніпропетровськ: МоторСіч, 2005. – С. 370.
55. Бахчисарайцян, Н.Г. Коррозия и защита металлов [Текст] / Н.Г. Бахчисарайцян, Ю.И. Капустин, В.И. Харламов, Т.Е. Цупак. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1998. – 32 с.
56. Туфанов, Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов [Текст] / Д.Г. Туфанов. – М., 1973.
57. Андреева, В. В. Титан и его сплавы [Текст] / В.В. Андреева. – М. – 1961. – Вып. 6. – 230 с.
58. Мальцева, Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии [Текст] / Г.Н. Мальцева. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. – 211 с.

59. Тодт, Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии [Текст] / Ф. Тодт. – Ленинград: Химия, 1966. – 848 с.
60. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Захист від корозії» [Текст] / Уклад.: С.В. Нестеренко, Д.Ф. Донський, І.С. Зайцева. – Харків: ХНАМГ, 2010. – 90 с.
61. Сологуб, М. А. Технологія конструкційних матеріалів [Текст] / М.А. Сологуб, І.О. Рожнецький, О.І. Некоз [та ін.]; За ред. М.А. Сологуба. – Київ: Вища школа, 2002. – 374 с.
62. Попович, В. В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство [Текст] / В.В. Попович. – Львів: Світ, 2006. – 624 с.
63. Стечишин, М. С. Кавитационно-эрозионная износостойкость фторопластов [Текст] / М.С. Стечишин, А.В. Мартынюк // Проблемы трибологии. – 2009. – № 4 (54). – С. 62-67.
64. Бовсуновський, А. П. Електротехнічні матеріали: Корот. Довідник [Текст] / А.П. Бовсуновський. – Київ: НУХТ, 2012. – 36 с.
65. Алиев, И. И. Электротехнические материалы и изделия. Справочник [Текст] / И.И. Алиев. – М.: Радиософт, 2007. – 352 с.
66. Фабуляк, Ф.Г. Хімія і технологія олігомерів [Текст] / Ф.Г. Фабуляк, С.В. Іванов, Л.Д. Масленнікова. – Київ: НАУ-друк, 2010. – 401 с.
67. Виноградова, С. В. Поликонденсационные процессы и полимеры [Текст] / С.В. Виноградова, В.А. Васнев. – М.: МАИК «Наука / Интерпериодика», 2000. – 372 с.
68. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров [Текст] / А.А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.

РОЗДІЛ 5

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ

В розділі наведені основні аналітичні фізико-хімічні методи дослідження кількісних та якісних характеристик покриттів елементів виробів приладів. Методи структурного аналізу покриттів, що наведені в монографії розглянуті спираючись на сучасну аналітичну та приладову базу, нові експериментально-дослідні методики і результати їх використання [1-30].

Розглянуто методи та засоби визначення оптичних (віддзеркалююча здатність, стійкість до дії випромінювання, та інше), електромагнітних (електропровідність, діелектрична міцність, намагніченість тощо) та теплових (диференціальний термічний аналіз, дериватографія, тощо) характеристик покриттів [31-59].

5.1 Структурний аналіз покриттів

Структурний аналіз покриттів призначений для з'ясування розташування в покритті складових їх структурних одиниць (молекул, іонів, атомів).

У вузькому сенсі структурний аналіз – визначення геометрії молекул і молекулярних систем, які зазвичай описуються набором довжин зв'язків, валентних (плоских) і двогранних (торсіонних) кутів.

Структурний аналіз, зазвичай, включає отримання експериментальних даних та їх математичну обробку. Кількісну інформацію про будову молекул дають дифракційні методи (рентгенівський структурний аналіз, рентгенофлуоресцентний аналіз, тощо), а також мікрохвильова спектроскопія.

Якісні відомості про будову молекул можна отримати по коливальних спектрах, мас-спектрах (наприклад, інфрачервоної спектроскопії, мас-спектрометрії тощо). Для структурного аналізу найчастіше застосовують методи рентгенівського структурного аналізу і спектрального аналізу.

5.1.1 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз – це метод дослідження будови тіл, що використовує явище дифракції рентгенівських променів, а також структури речовини з розподілу в просторі та інтенсивністю розсіяного на аналізованому об'єкті рентгенівського випромінювання [1-5].

Дифракційна картина залежить від довжини хвилі використаних рентгенівських променів і будови об'єкта. Для дослідження атомної структури застосовують випромінювання з довжиною хвилі порядку розмірів атома.

Рентгеноструктурний аналіз є основним методом визначення структури кристалічних об'єктів та плівок. Це обумовлено тим, що кристали мають сувору періодичність будови і представляють собою створеною самою природою дифракційні ґрати для рентгенівських променів.

Однак він дає цінну інформацію і при дослідженні тіл з менш впорядкованою структурою, таких, як рідини, аморфні тіла, рідкі кристали, полімери тощо.

На основі численних розшифрованих атомних структур може бути вирішене і зворотне завдання: за рентгенограмою полікристалічної речовини можливо встановити кристалічний склад речовини, тобто виконати фазовий аналіз. Рентгеноструктурний аналіз дозволяє об'єктивно встановлювати структуру кристалічних речовин, в тому числі таких складних, як вітаміни, антибіотики, координаційні сполуки тощо.

Повне структурне дослідження кристала часто дозволяє вирішити й чисто хімічні задачі, наприклад встановлення або уточнення хімічної формули, типу зв'язку, молекулярної ваги при відомій щільності або щільності при відомій молекулярній вазі, симетрії та конфігурації молекул і молекулярних іонів. Рентгеноструктурний аналіз з успіхом застосовується для вивчення кристалічного стану полімерів [4].

Цінну інформацію дає рентгеноструктурний аналіз і при дослідженні аморфних і рідких тіл.

Рентгенограми таких тіл містять кілька розмитих дифракційних кілець, інтенсивність яких швидко падає зі збільшенням.

За шириною, формою та інтенсивністю цих кілець можна робити висновки про особливості ближнього порядку в тій чи іншій конкретній рідкій або аморфній структурі.

В основі методу лежить взаємодія рентгенівського випромінювання з електронами речовини, в результаті якого виникає дифракція рентгенівських променів – розсіювання рентгенівських променів кристалами (або молекулами рідин і газів), при якому з початкового пучка променів виникають вторинні відхилені пучки тієї ж довжини хвилі, що з'явилися в результаті взаємодії первинних рентгенівських променів з електронами речовини; напрямки і інтенсивність вторинних пучків залежать від будови розсіювання об'єкта.

Дифракційна картина залежить від довжини хвилі використовуваних рентгенівських променів і будови об'єкта.

Для дослідження атомної структури застосовують випромінювання з довжиною хвилі 1Å , тобто близько розмірів атомів.

Дифракція рентгенівських променів на кристалах була відкрита у 1912 р. німецькими фізиками М.Лауе, В.Фрідріхом та П.Кніппінгом.

Направивши вузький пучок рентгенівських променів на нерухомий кристал, вони зареєстрували на розміщеній за кристалом фотоплатівці дифракційну картину, яка складалася з великого числа закономірно розташованих плям. Кожна пляма – слід дифракційного променя, розсіяного кристалом. Рентгенограма, отримана таким методом, носить назву лауеграми (рис.5.1).

Розроблена Лауе теорія дифракції рентгенівських променів на кристалах дозволила зв'язати довжину хвилі λ випромінювання, параметри елементарної комірки кристала a, b, c з кутами падаючого $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ і дифракційного (α, β, γ) променів співвідношеннями:

$$a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda, \quad b (\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda, \quad c (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda,$$

де h, k, l – цілі числа (мілерівські індекси).

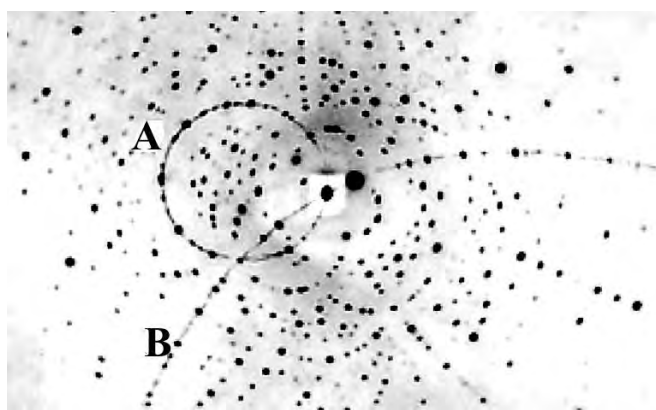


Рисунок 5.1 – Лауеграми довольного встановленого монокристала берилу (тонкими лініями показані зональні криві)

Для виникнення дифракційного променя необхідне виконання наведених умов Лауе, які вимагають, щоб в паралельних променях різниця ходу між променями, розсіяними атомами, що відповідають сусіднім вузлам решітки, були рівні цілому числу довжин хвиль.

У 1913 році У. Л. Брегг і одночасно з ним Г. В. Вульф

запропонували більш наочне трактування виникнення дифракційних променів в кристалі, за яким витікає, що будь-який з дифракційних променів можна розглядати як відбиття падаючого променя від однієї з систем кристалографічних площин (дифракційне відбиття).

У 1913 році У. Л. Брегг вперше досліджував атомні структури простих кристалів за допомогою рентгенівських дифракційних методів.

У 1916 р. П. Дебай і німецький фізик П. Шеррер запропонували використовувати дифракцію рентгенівських променів для дослідження структури полікристалічних матеріалів.

У 1938 році французький кристалограф А. Гіньє розробив метод рентгенівського малокутового розсіювання для дослідження форми і розмірів неоднорідності в речовині.

Рентгенограми. Рентгенограмою називається зареєстроване на світлочутливому матеріалі (фотоплівці, фотоплатівці) зображення об'єкта, що виникає в результаті взаємодії рентгенівських променів з речовиною.

При висвітленні об'єкта рентгенівськими променями може відбуватися поглинання, відбиття або дифракція рентгенівських променів.

Просторовий розподіл їх інтенсивності після взаємодії фіксується на рентгенограмі.

Рентгенограми, що дають «тіньове» зображення об'єкта, виходять внаслідок неоднакового поглинання рентгенівських променів різними ділянками досліджуваного об'єкта (абсорбція рентгенограми) і використовуються для дослідження біологічних об'єктів (зокрема, в медицині), для виявлення різних дефектів в матеріалах і конструкціях (дефектоскопії), для з'ясування неоднорідності складу неорганічних матеріалів (проекційна рентгенівська мікроскопія).

Дифракційні рентгенограми, що виходять в результаті дифракційного розсіювання рентгенівських променів кристалічними зразками, використовуються для вирішення завдань рентгенівського структурного аналізу.

Залежно від типу досліджуваної речовини (полі- або монокристали), характеру використовуюваного рентгенівського випромінювання (безперервного спектра або монохроматичне), а також від геометричних умов зйомки дифракційні рентгенограми носять різні назви [5]:

- рентгенограми обертання (коливання) – дифракційні картини, зареєстровані при обертанні або хитанні кристала під час зйомки;
- вейсс-бергограми, кфорограми – рентгенограми, одержані при синхронному обертанні монокристалу і переміщенні фотоплівки;
- коселеграми, одержані в пучку монохроматичного рентгенівського випромінювання, що широко розходитьься; рентгенівські топограми.

Експериментальні методи рентгеноструктурного аналізу (РСА).

Для створення умов дифракції і реєстрації випромінювання служать рентгенівські камери і рентгенівські дифрактометри.

Розсіяне рентгенівське випромінювання в них фіксується на фотоплівці або вимірюється детекторами ядерних випромінювань.

Залежно від стану зразка, що досліджується і його властивостей, а також від характеру і обсягу інформації, яку необхідно отримати, застосовують різні методи рентгеноструктурного аналізу.

Монокристали, що відбираються для дослідження атомної структури, повинні мати розміри $\sim 0,1$ мм і по можливості мати досконалу структуру.

Рентгенівська камера – прилад для вивчення або контролю атомної структури зразка шляхом реєстрації на фотоплівці картини, що виникає при дифракції рентгенівських променів на досліджуваному зразку. Рентгенівські камери застосовують в рентгенівському структурному аналізі.

Призначення рентгенівської камери – забезпечити виконання умов дифракції рентгенівських променів (умова Брегга-Вульфа) і отримання рентгенограм. Умова Брегга-Вульфа – це умова, що визначає положення інтерференційних максимумів рентгенівських променів, розсіяних кристалом без зміни довжини хвилі.

Відповідно до теорії Брегга-Вульфа, максимуми виникають при відбитті рентгенівських променів від системи паралельних кристалографічних площин, коли промені, відбиті різними площинами цієї системи, мають різницю ходу, що дорівнює цілому числу довжин хвиль (рис.5.2).

Умову Брегга-Вульфа можна записати у вигляді:

$$2d \sin\theta = m\lambda,$$

де d – міжплощинна відстань, θ – кут ковзання, тобто кут між відбиваючою площиною і падаючим променем, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, m – так званий, порядок відбиття, тобто позитивне ціле число.

Джерелом випромінювання для рентгенівської камери служить рентгенівська трубка.

Рентгенівські камери можуть бути конструктивно різними, в залежності



Рисунок 5.2 – Схема взаємодії

рентгенівського променя з

кристалографічними площинами

від спеціалізації камери (рентгенівські камери для дослідження монокристалів, полікристалів, для отримання малокутових рентгенограм, для рентгенівської топографії тощо). Всі типи рентгенівські камери мають коліматор, вузол установки

зразка, касету з фотоплівкою, механізм руху зразка (а іноді і касети).

Коліматор формує робочий пучок первинного випромінювання і представляє собою систему щілин (отворів), які разом з фокусом рентгенівської трубки визначають напрямок і розбіжність пучка (геометрію методу). Замість коліматора на вході камери може встановлюватися кристал-монохроматор (плоский або вигнутий).

Монохроматор обирає в первинному пучку рентгенівське випромінювання певних довжин хвиль: аналогічний ефект може бути досягнутий установкою в камері селективно-поглинаючих фільтрів.

Вузол установки зразка забезпечує його закріплення в утримувачі і завдання йому початкового положення щодо первинного пучка.

Він служить для центрування зразка (виведення його на вісь обертання), а також для дослідження монокристалів і для нахилу зразка на гоніометрі.

Якщо зразок має форму пластини, то його закріплюють на від_юстованих напрямних. Це виключає необхідність додаткового центрування зразка.

У рентгенівській топографії великих монокристалічних пластин, тримач зразка може поступально переміщатися (сканувати) синхронно зі зміщенням плівки при збереженні кутового положення зразка.

Рентгенівська дифрактоскопія дозволяє вивчати структуру речовини як в нормальних умовах, так і при високих і низьких температурах, в глибокому вакуумі, атмосфері спеціального складу, при механічних деформаціях і напруженнях тощо [6].

Тримач зразка може мати пристосування для створення необхідних температур, вакууму, тиску, вимірювальні прилади і захист вузлів камери від небажаних впливів.

Рентгенівські камери для дослідження полікристалів і монокристалів істотно різні.

Для дослідження полікристалів можна використовувати паралельний первинний пучок (дебаєвська камера, рис.5.3, *а*) і розходитьсья (фокусує) камера, рис.5.3, *б* і *в*).

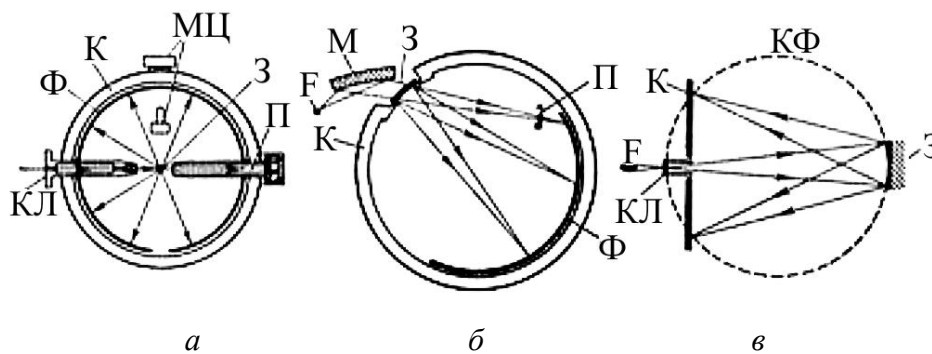


Рисунок 5.3 – Основні схеми рентгенівських камер для дослідження полікристалів: дебаєвська камера (*a*); фокусуєча камера з вигнутим кристалом-монохроматором для дослідження зразків «на просвіт» (область малих кутів дифракції) (*б*); фокусуєча камера для зворотної зйомки (великі кути дифракції) на плоску касету (*в*). Стрілками показані напрямки прямого і дифрагованого пучків. З – зразок; F – фокус рентгенівської трубки; М – кристал-монохроматор; К – касета з фотоплівкою Ф; П – пастка, що перехоплює невикористаний рентгенівський пучок; КФ – коло фокусування (по якому розташовуються дифракційні максимуми); КЛ – коліматор; МЦ – механізм центрування.

Фокусуєчі камери мають велику експресність вимірювань, але рентгенограми, одержувані на них, реєструють лише обмежену область кутів дифракції.

У цих камерах, як джерело первинного випромінювання може служити радіоактивне ізотопне джерело. Рентгенівські камери для дослідження монокристалів конструктивно різні залежно від їх призначення.

Існують камери для орієнтування кристала, тобто визначення напрямку його кристалографічних осей (рис.5.4, *a*); рентгенівські камери обертання-коливання для вимірювання параметрів кристалічної решітки (по виміру кута дифракції окремих відображень або положенню ліній шару) і для визначення типу елементарної комірки (рис. 5.4, *б*, *в*); рентгенівські камери для роздільної реєстрації дифракційних максимумів (розгортки ліній шару), називаються рентгенівськими гоніометрами з фотореєстрації; топографічні.

Так на фотоплівці (рис.5.4, *б*) видно дифракційні максимуми, розташовані за лініями шару; при заміні обертання на коливання зразка число рефлексів на лініях шару обмежена інтервалом коливань.

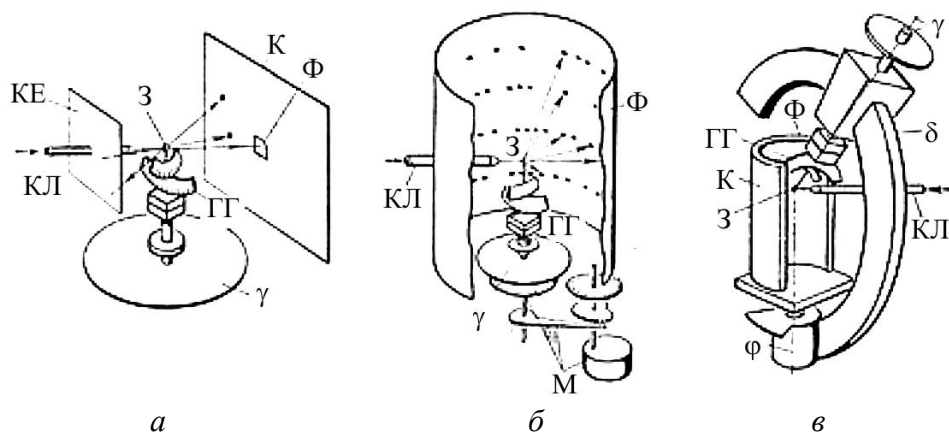


Рисунок 5.4 – Основні схеми рентгенівських камер для дослідження монокристалів: камера для дослідження нерухомих монокристалів по методу Лауе (а); камера обертання (б); рентгенівська камера для визначення розмірів і форми елементарної комірки (в); З – зразок; ГГ – гоніометр; γ – лімб і вісь повороту гоніометру; КЛ – коліматор; К – касета з фотоплівкою Ф; КЕ – касета для зйомки епіграм (зворотна зйомка); М – механізм обертання або коливання зразка; θ – лімб і вісь коливання зразка; δ – дуга напрямна нахилів осі гоніометра

Обертання зразка здійснюють за допомогою шестерень 1 і 2, коливання його – через капоїд 3 і важіль 4.

Рентгенівські камери для дослідження порушень кристалічної решітки в кристалах. Рентгенівські камери для монокристалів часто забезпечені системою відбиваючого гоніометра для вимірювань і початкової установки огранованих кристалів.

Для дослідження аморфних і склоподібних тіл, а також розчинів, використовують камери для реєстрації розсіювання під малими кутами дифракції (порядку декількох кутових секунд) поблизу первинного пучка; коліматори таких камер повинні забезпечити не розбіжність первинного пучка, щоб можна було виділити випромінювання, розсіяне досліджуваним об'єктом під малими кутами.

Для цього використовують збіжність пучка, протяжні ідеальні кристалографічні площини, створюють вакуум. Камери для вивчення об'єктів мікронних розмірів застосовують з гострофокусними рентгенівськими трубками; в цьому випадку відстань зразок – фотоплівка можна значно зменшити (мікрокамери).

Рентгенівські камери часто називають по імені автора методу рентгенографування, використовуваного в даному приладі.

Рентгенівський дифрактометр – прилад для вимірювання інтенсивності і напрямку рентгенівського випромінювання, дифрагованого на кристалічному об'єкті. Зовнішній вигляд дифрактометра моделі «ДРОН» наведено на рис.5.5.

Рентгенівський дифрактометр (РД) застосовується для вирішення різних завдань рентгенівського структурного аналізу.

Він дозволяє вимірювати інтенсивності дифрагованого в заданому напрямку випромінювання з точністю до 10-х часток відсотка і кути дифракції з точністю до 10-х часток хвилини.



Рисунок 5.5 – Зовнішній вигляд дифрактометра моделі «ДРОН»

За допомогою РД можна робити фазовий аналіз полікристалічних об'єктів і дослідження текстур, орієнтування монокристалічних блоків, отримувати повний набір інтенсивності відображень від монокристала, досліджувати структуру багатьох речовин при різних зовнішніх умовах тощо.

Рентгенівський дифрактометр складається з джерела рентгенівського випромінювання, рентгенівського гоніометра, в який поміщають досліджуваний зразок, детектора випромінювання і електронного вимірювально-реєструючого пристрою.

Детектором в рентгенівському дифрактометрі служить не фотоплівка, як в рентгенівській камері, а лічильники квантів (сцинтиляційні, пропорційні, напівпровідникові лічильники або лічильники Гейгера-Мюлера).

Дифракційну картину зразка в РД отримують послідовно: лічильник переміщується в процесі вимірювання і реєструє потрапляння в нього випромінювання за певний інтервал часу.

Порівняно з рентгенівськими камерами, рентгенівські дифрактометри мають більш високу точність, чутливість, більшу експресність.

Процес отримання інформації в РД може бути повністю автоматизований, оскільки в ньому відсутня необхідність прояву фотоплівки, причому в автоматичному рентгенівському рефрактометрі приладом керують ЕОМ, і отримані дані обробляються в ЕОМ.

Універсальні прилади використовують для різних рентгеноструктурних досліджень, замінюючи приставки до гоніометричного пристрою.

У сучасних лабораторіях застосовуються спеціалізовані дифрактометри, призначені для вирішення якої-небудь однієї задачі рентгеноструктурного аналізу.

Для повного дослідження структури монокристала методами рентгеноструктурного аналізу необхідно не тільки встановити положення, але і виміряти інтенсивності якомога більшої кількості дифракційних відображень, які можуть бути отримані від кристала при даній довжині хвилі випромінювання і всіх можливих орієнтаціях зразка.

Для цього дифракційну картину реєструють на фотоплівці в рентгенівському гоніометрі і вимірюють за допомогою мікрофотометра ступінь почорніння кожної плями на рентгенограмі.

У рентгенівському дифрактометрі можна безпосередньо вимірювати інтенсивність дифракційних відображень за допомогою пропорційних, сцинтиляційних й інших лічильників рентгенівських квантів.

Щоб мати повний набір відображень, в рентгенівських гоніометрах отримують серію рентгенограм.

На кожній з них фіксуються дифракційні відбиття, на міллерівські індекси яких накладають певні обмеження (наприклад, на різних рентгенограмах реєструються відбиття типу hk_0 , hk_1 і т.д.).

Найбільш часто роблять рентгеногоніометричний експеримент за методами Вайсенберга-Бюргера (рис.5.3) і де Іонг-Боумена.

Таку ж інформацію можна отримати і за допомогою рентгенограм гойдання.

Для встановлення атомної структури середньої складності (~50...100 атомів в елементарній комірці) необхідно виміряти інтенсивності декількох сотень і навіть тисяч дифракційних відображень.

Цю досить трудомістку і кропітку роботу виконують автоматичні мікроденситометри і дифрактометри, керовані ЕОМ, іноді протягом декількох тижнів і навіть місяців (наприклад, при аналізі структур білків, коли число віддзеркалень зростає до сотень тисяч).

Застосування в дифрактометрі декількох лічильників, які можуть паралельно реєструвати відбиття, час експерименту вдається значно скоротити.

Дифрактометричні вимірювання перевершують фотореєстрації по чутливості і точності.

Метод дослідження полікристалів (метод Дебая-Шеррер).

Плівки металів, сплавів, кристалічних порошоків складаються з безлічі дрібних монокристалів даної речовини. Для їх дослідження використовують монохроматичне випромінювання.

Рентгенограма (дебаєграма) полікристалів є кілька концентричних кілець, в кожне з яких зливається віддзеркалення від певної системи площин по-різному зорієнтованих монокристалів.

Дебаєграми різних речовин мають індивідуальний характер і широко використовуються для ідентифікації з'єднань (в тому числі і в сумішах).

Рентгеноструктурний аналіз полікристалів дозволяє визначати фазовий склад зразків, встановлювати розміри і переважну орієнтацію (текстурування) зерен в речовині, здійснювати контроль за напруженнями в зразку тощо.

Дослідження аморфних матеріалів і частково впорядкованих об'єктів.
Чітку рентгенограму з гострими дифракційними максимумами можна отримати тільки за повної тривимірної періодичності зразка.

Чим нижчий ступінь впорядкованості атомної будови матеріалу, тим більше розмитий, дифузний характер має розсіяне їм рентгенівське випромінювання.

Діаметр дифузного кільця на рентгенограмі аморфної речовини може служити для грубої оцінки середніх міжатомних відстаней в ньому.

Зі зростанням ступеня впорядкованості в будові об'єктів дифракційна картина ускладнюється і, отже, містить більше структурної інформації.

Метод малокутового розсіювання дозволяє вивчати просторові неоднорідності речовини, розміри яких перевищують міжатомні відстані, тобто складають від 5...10 до ~10000 міжатомних відстаней [7].

Розсіяне рентгенівське випромінювання в цьому випадку концентрується поблизу первинного пучка – в області малих кутів розсіювання. Малокутове розсіювання застосовують для дослідження пористих і дрібнодисперсних матеріалів, сплавів і біологічних об'єктів: вірусів, клітинних мембран, хромосом.

Для синтетичних полімерних плівок метод дозволяє визначити упаковку полімерних ланцюгів; в порошках і сорбентах – розподіл частинок і пор за розмірами; в сплавах – виникнення і розміри фаз; в структурах (в рідких кристалах) – форму упаковки молекул в різного роду молекулярних структур.

Рентгенівський малокутовий метод застосовується і в промисловості при контролі процесів виготовлення каталізаторів, високодисперсного вугілля тощо.

Залежно від будови об'єкта вимірювання проводять для кутів розсіювання від хвилин до декількох градусів.

Рентгеноструктурний аналіз дозволяє встановити і більш тонкі характеристики атомних структур, наприклад розподіл валентних електронів в кристалі. Проте ця задача вирішена поки тільки для найпростіших структур [8].

Значні перспективи мають поєднання нейтронографічні і рентгенографічні дослідження [9, 10].

Нейтронографічні дані про координати ядер атомів зіставляють з розподілом в просторі електронної хмари, отриманої за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Для вирішення багатьох фізичних і хімічних задач спільно використовують рентгеноструктурні та резонансні методи.

5.1.2 Рентгенофлуоресцентний аналіз

Один із сучасних спектроскопічних методів дослідження речовини з метою отримання його елементного складу, тобто його елементного аналізу є метод рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) [11].

Метод РФА оснований на отриманні та подальшому аналізі спектра шляхом впливу на досліджуваний матеріал рентгенівським випромінюванням.

При опроміненні атом переходить в збуджений стан, що супроводжується переходом електронів на більш високі квантові рівні.

У збудженому стані атом перебуває вкрай малий час, порядку однієї мікросекунди, після чого повертається в усталене положення (основний стан).

При цьому електрони із зовнішніх оболонок або заповнюють вакантні місця, а надлишок енергії випромінюється у вигляді фотона, або енергія передається іншому електрону із зовнішніх оболонок (Оже-електрон).

При цьому кожен атом випускає фотоелектрон з енергією строго певного значення, наприклад залізо при опроміненні рентгенівськими променями випускає фотони $K_{\alpha} = 6,4$ кеВ.

Далі, відповідно по енергії і кількості квантів судять про будову речовини.

У рентгенофлуоресцентній спектрометрії є можливість провести детальне порівняння зразків не тільки за характеристичними спектрами елементів, але і за інтенсивністю фонового (гальмівного) випромінювання і за формою смуг Комптонівського розсіювання.

Це набуває особливого вмісту у випадку, коли хімічний склад двох проб однаковий за результатами кількісного аналізу, але проби відрізняються іншими властивостями, такими, як зернистість, розмір кристалітів, шорсткість поверхні, пористість, вологість, присутність кристалізаційної води, якість полірування, товщина напилення тощо.

Ідентифікація виконується на підставі детального зіставлення спектрів. При цьому немає необхідності знати хімічний склад проби.

Будь-яка відмінність порівнюваних спектрів незаперечно свідчить про відмінність досліджуваного зразка від еталону.

Даний вид аналізу проводять при необхідності ототожнення складу і деяких фізичних властивостей двох зразків, один з яких є еталонним.

Такий вид аналізу важливий при пошуку будь-яких відмінностей в складі двох зразків.

Область застосування: визначення важких металів, контроль якості сировини, виробничого процесу і готової продукції, аналіз свинцевих фарб, вимірювання концентрацій цінних металів, елементний аналіз тонких покриттів, проведення аналізу та експертиз.

Зазвичай підготовка зразків до всіх видів рентгенофлуоресцентного аналізу не представляє складнощів [12].

Для проведення високонадійного кількісного аналізу зразок повинен бути однорідним і представницьким, мати масу і розмір достатню для проведення аналізу.

Метали шліфуються, порошки подрібнюються до часток заданого розміру і пресуються в круглі зразки. Рідини та сипучі речовини просто поміщають в спеціальні чашки.

Рентгенофлуоресцентна спектрометрія (XRF, РФА, РФСА) – метод аналізу, який використовують для визначення концентрацій елементів від натрію до урану в діапазоні від 0,001% до 100% в речовинах різного походження [13].

Широке застосування методу в індустрії і науці визначається здатністю виконувати точні вимірювання з високою швидкістю.

При аналізі однієї речовини методом рентгенофлуоресцентної спектрометрії можуть бути отримані результати різного типу.

Характер даних, які будуть отримані при аналізі заздалегідь обговорюється і залежить від цілей і завдань досліджень.

Нижче розглянуті основні види рентгенофлуоресцентного аналізу і типи результатів.

Кількісний спектральний аналіз (визначення концентрації заданого набору елементів). Кількісний рентгенофлуоресцентний аналіз характеризується високою відтворюваністю результатів за умови показності проби і дуже хорошою чутливістю.

Чудова стабільність сучасних інструментів виключає необхідність повторення вимірювань або частих перекалібрувань.

Цим гарантується висока точність при невеликих витратах на проведення аналізу. В основі кількісного аналізу лежить залежність інтенсивності характеристичного випромінювання від довжини хвилі [14].

Характер цієї залежності встановлюється експериментально на підставі калібрування, тобто вимірювання інтенсивності (I) характеристичної флуоресценції в декількох стандартних (еталонних) зразках – зразках з точно відомою концентрацією (C) елемента, що визначається.

Перерахунок виміряних інтенсивності елементів невідомого зразка в одиниці концентрації оснований на проведенні калібрування, яке описується математично за допомогою калібрувальної функції. Наприклад: $I = aC + b$.

При обробці результатів вимірювань завдання калібрувальної функції – відповісти на питання: "яка концентрація елемента в зразку, при якій виникає флуоресцентне випромінювання виміряної інтенсивності?"

Результатом кількісного рентгенофлуоресцентного аналізу є значення концентрації елемента в зразку, яке може бути виражено у %, (г/т), г/кг, мг/л або інших одиницях похідних від концентрації.

Для покриттів зазвичай використовується представлення концентрації у вигляді % елементного складу.

Якісний спектральний аналіз елементів, що входять до складу проби.

Основою якісного спектрального аналізу є наявність або відсутність ліній характеристичного випромінювання елемента в спектрі проби [15].

Елемент вважається наявним в зразку в тому випадку, коли в спектрі виявлені як мінімум дві лінії його характеристичного випромінювання.

Виявлення ліній елементів проводиться шляхом знаходження довжин хвиль піків спектра і пошуку знайдених значень в базі даних рентгенівських ліній.

Результат якісного аналізу виглядає як список елементів явно присутніх в пробі і елементів, присутніх в пробі в дуже незначних (слідів) кількостях.

Напівкількісний спектральний аналіз (експрес-визначення якісного і кількісного складу проби).

Напівкількісний спектральний аналіз проводять коли потрібно швидко з'ясувати приблизні концентрації всіх елементів, присутніх в пробі [16].

Такий вид аналізу корисний для планування подальших досліджень речовини, а також в тих випадках, коли елементи, присутні в зразку не можуть бути проаналізовані в кількісному режимі через дуже велику або дуже малу концентрацію, яка не була передбачена при розробці методики кількісного аналізу.

Відсутність стандартних зразків для кількісного аналізу рідкісних елементів теж стає причиною проведення напівкількісного аналізу.

Результат напівкількісного аналізу – орієнтовні значення концентрацій всіх елементів.

Ідентифікація речовини (зіставлення невідомої речовини з еталоном). Даний вид аналізу проводять при необхідності ототожнення складу і деяких фізичних властивостей двох зразків, один з яких є еталоном.

Такий вид аналізу важливий при пошуку будь-яких відмінностей в складі двох зразків.

У рентгенофлуоресцентній спектрометрії є можливість провести детальне порівняння зразків не тільки за характеристичними спектрами елементів, але і за інтенсивністю фонового (гальмівного) випромінювання і за формою смуг Комптонівського розсіювання.

Це набуває особливого сенсу в разі, коли хімічний склад двох проб однаковий за результатами кількісного аналізу, але проби відрізняються іншими властивостями, такими, як зернистість, розмір кристалітів, шорсткість поверхні,

пористість, вологість, наявність кристалізаційної води, якість полірування, товщина напилення тощо.

Ідентифікація виконується на підставі детального зіставлення спектрів. При цьому немає необхідності знати хімічний склад проби.

Будь-яка відмінність порівнюваних спектрів безапелючно свідчить про відмінність досліджуваного зразка від еталону.

Результат такого виду досліджень – підтвердження або спростування ідентичності двох зразків.

Аналіз окремих елементів. Кількісний спектральний аналіз обмеженого числа елементів у великих партіях проб.

Набір аналізованих елементів визначається дослідником.

Обладнання та прилади. Для проведення аналізу використовується рентгенофлуоресцентний спектральний аналізатор.

Прилад призначений для експресного, якісного і кількісного аналізу складу металевих сплавів, порошків, рідин, відкладень на фільтруючих елементах, біопроб, продуктів харчування на вміст хімічних елементів, як правило від Na (атомний номер $Z = 11$) або N ($Z = 14$) до U ($Z = 92$) в широкому діапазоні концентрацій.

Як приклад, можна відмітити портативний рентгенофлуоресцентний аналізатор ElvaX, який представляє нове покоління аналітичного обладнання для високоточного аналізу елементного складу речовин, рис.5.6.

ElvaX – це настільний енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний спектрометр, який не потребує рідкого азоту для експлуатації та зберігання.

Використання спектрометра дозволяє проводити оперативний неруйнівний елементний аналіз сировини та продукції довільної форми без попередньої підготовки проби на усіх етапах виробничого циклу або лабораторних досліджень.

Спектрометр занесений до Державного реєстру засобів вимірювальної техніки, допущених до застосування в Україні, під номером У1411-01 (сертифікат затвердження засобів вимірювальної техніки № UA-MI / 1-971-2001) [17].

Результати, отримані методом рентгенофлуоресцентного спектрометрії (XRF, РФА) відповідають вимогам III категорії точності аналізу згідно ОСТ 41-08-205-99. Дана категорія застосовується при масовому аналізі геологічних проб при розвідувальних роботах, підрахунку запасів і для контрольних аналізів.

Рентгенофлуоресцентний аналіз став одним з основних методів дослідження тонких покриттів, а сучасне обладнання дозволяє отримувати високоточні результати.

З фізичної точки зору, рентгенівські промені мають ту саму природу, що і видиме світло.

Рентгенофлуоресцентний аналіз охоплює наступні діапазони енергій або довжин хвиль: $E = 0,11 \dots 60$ кеВ; $\lambda = 11,3 \dots 0,02$ нм.

За одиницю вимірювання інтенсивності приймається число рентгенівських квантів. Електромагнітне випромінювання виникає завжди, коли електрично заряджені частинки, особливо електрони, в результаті певної зміни втрачають кінетичну енергію.

Це може статися, наприклад, при гальмуванні електрону, зміні його напрямку руху або його перехід на більш низький енергетичний рівень в електронній оболонці атома.

В генерації рентгенівського випромінювання в діапазоні рентгенівської аналітики важливу роль відіграють процеси гальмування електронів і їх переходи з деякого енергетичного рівня в електронній оболонці атома на більш низький рівень.

Для розуміння процесів, що відбуваються в електронній оболонці атома, зручно скористатися моделлю Бора [18].



Рисунок 5.6 - Зовнішній вигляд рентгенофлуоресцентного аналізатора ElvaX ProSpector II

Модель атома Бора описує будову атома у вигляді атомного ядра, оточеного електронними оболонками (рис.5.7).

Позитивно заряджене ядро оточене електронами, які обертаються в певних областях простору (оболонках). Електрони різних оболонок або рівнів суттєво різняться по енергії зв'язку з атомним ядром.

При цьому говорять про енергетичні рівні або енергетичні оболонки.

Це означає, що для того, щоб видалити електрон самої внутрішньої оболонки атома, необхідна точно визначена мінімальна енергія.

Щоб видалити електрон з другої внутрішньої оболонки атома, необхідна точно визначена мінімальна енергія, менша ніж та, яка потрібна для видалення самих внутрішніх електронів.

Зв'язок електронів в атомі тим слабший, чим далі вони віддалені від атомного ядра. Мінімальна енергія, необхідна для видалення електрона з атома, і, таким чином, енергія, з якою електрон пов'язаний з атомом, називається також енергією зв'язку електрона в атомі.

Енергія зв'язку електрона в атомі встановлюється, в основному, в результаті визначення поглиненої енергії, при якій відбувається процес поглинання атомом випромінювання.

Тому в літературі дуже часто зустрічається поняття межа поглинання: енергетичний рівень = енергія зв'язку = край поглинання.

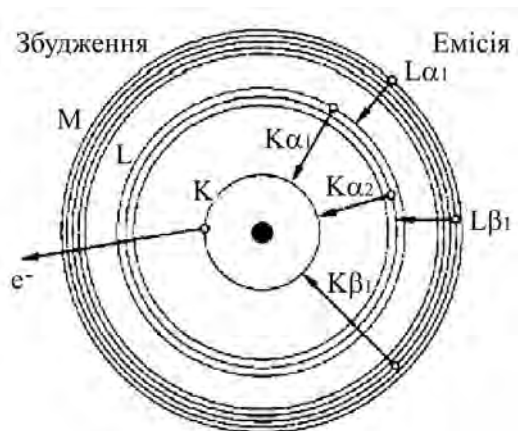


Рисунок 5.7 - Модель атома Бора, модель електронних оболонок

Окремі оболонки позначаються буквами К, L, М, N, ..., причому сама внутрішня оболонка називається К-оболонкою, наступна за нею – L-оболонкою і т.д. К-оболонка зайнята 2 електронами, L-оболонка має три підрівні і може в сукупності містити до 8 електронів. М-оболонка має п'ять підрівнів і може містити до 18 електронів.

Характеристичне випромінювання. Кожен елемент однозначно визначається його атомним номером Z в періодичній системі елементів або по числу його електронів в нейтральному стані.

Завдяки різному числу електронів (носіїв негативного заряду) або числу Z позитивних зарядів в атомному ядрі енергії зв'язку або енергетичні рівні в кожному елементі різні і типові для кожного елемента.

Нехай один з електронів внутрішньої оболонки видалений з атома в результаті опромінення. Новоутворена таким чином вакансія заповнюється електроном з більш високою оболонки.

При цьому вивільняється енергія, відповідна різниці енергетичних рівнів, що беруть участь в цьому процесі.

Вивільнена енергія або емітується у вигляді рентгенівських квантів, або передається іншому електрону оболонки (ефект Оже).

Ймовірність утворення рентгенівського кванта в цьому процесі називається виходом флуоресценції ω . Він залежить від атомного номера елемента і оболонки, в якій утворилася вакансія.

Для легких елементів ω дуже мала (приблизно 10^{-4} для бору) і досягає значення 1 для К-оболонки більш важких елементів (наприклад, урану).

Однак вирішальним фактом є те, що енергія або довжина хвилі рентгенівського кванта є характеристичною для елемента, з якого він був емітовано.

Це випромінювання називається характеристичним рентгенівським випромінюванням. Така основа визначення хімічних елементів за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу.

Номенклатура енергетичних рівнів. Енергія рентгенівського кванта визначається різницею енергій відповідних енергетичних рівнів.

К-випромінюванням називається те випромінювання, яке утворюється при заповненні К-оболонки, L-випромінюванням – те випромінювання, яке утворюється при заповненні L-оболонки (рис.5.8).

До повного позначення рентгенівської лінії, що емітується відноситься ще інформація про те, з якої оболонки приходить той електрон, який заповнює утворену вакансію.

При цьому використовують грецькі літери α , β , γ , ... з нумерацією 1, 2, 3, ... для встановлення відмінностей між різними оболонками і підрівнями.

Приклади: $K_{\alpha 1}$ – електрон з LIII-підрівня в K-оболонці;

$K_{\alpha 2}$ – електрон з LII-підрівня в K-оболонці;

$K_{\alpha 1,2}$ – коли обидві лінії не можуть бути дозволені спектрометром;

$K_{\beta 1}$ – електрон з M-підрівня в K-оболонці;

$L_{\alpha 1}$ – електрон з M-підрівня в L-оболонці.

Щоб викликати рентгенівське випромінювання повинен бути застосований метод, при якому можливе видалення електронів з самих внутрішніх оболонок атома.

До того ж внутрішнім електронам необхідно передати енергію більшу, ніж їх енергія зв'язку в атомі.

Для цього існують такі способи:

- опромінення елементарними частинками достатньої енергії (електрони, протони, α -частинки, ...), які при зіткненні в процесі передають електроні оболонки енергію, необхідну для їх видалення з атома.
- опромінення рентгенівськими або гамма-променями радіонуклідів.
- опромінення рентгенівськими променями з рентгенівської трубки.

Застосування рентгенівської трубки є технічно найбільш простим і найбільш безпечним з точки зору захисту від радіації рішенням (рентгенівська трубка може бути виключена, а радіонукліду немає).

Надлишок енергії атом може випустити у вигляді фотона характеристичного випромінювання.

Оскільки енергії E_1 початкового і E_2 кінцевого станів атома квантовані, виникає випромінювання з частотою

$$\nu = (E_1 - E_2) / h.$$

Всі можливі випромінювальні квантові переходи атома з початкового К-стану утворюють найбільш жорстку (короткохвильову) К-серію.

Аналогічно утворюються L-, M-, N-серії (рис.5.8).

У 1913 році Г.Мозлі експериментально встановив, що корінь квадратний з частоти ν спектральної лінії характеристичного випромінювання елемента є лінійна функція його порядкового номера Z :

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - S_n}{n},$$

де R – постійна Ридберга, S_n – постійна екранування, n – головне квантове число.

На діаграмі Мозлі (рис.5.9) залежність $\sqrt{\nu}$ від Z представляє собою ряд прямих (К-, L-, M- тощо).

Серії, що відповідають значенням $n = 1, 2, 3, \dots$.

Закон Мозлі був неспростовним доказом правильності розміщення елементів у періодичній системі елементів і сприяв з'ясуванню фізичного вмісту Z .

Відповідно до закону Мозлі, характеристичні рентгенівські спектри не виявляють періодичних закономірностей, властивих оптичним спектрам.

Це вказує на те, що проявляються в характеристичних рентгенівських спектрах, де внутрішні електронні оболонки атомів всіх елементів мають аналогічну будову.

Пізніші експерименти виявили деякі відхилення від лінійної залежності для перехідних груп елементів, пов'язаних зі зміною порядку заповнення

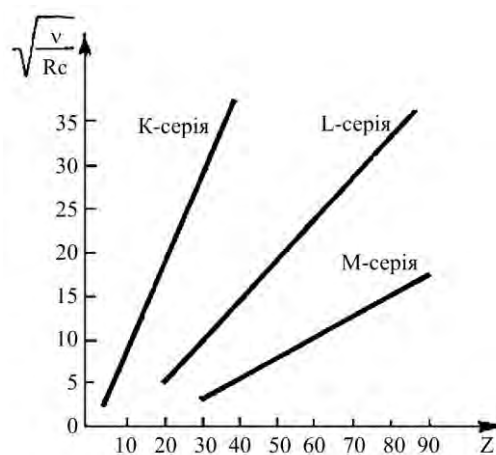


Рисунок 5.9 – Діаграма Мозлі для К-, L-, M-серій характеристичного рентгенівського випромінювання

зовнішніх електронних оболонок, а також для важких атомів, що з'являються в результаті релятивістських ефектів (умовно пояснюється тим, що швидкості внутрішніх порівняли зі швидкістю світла).

Залежно від ряду факторів – від числа нуклонів в ядрі (ізотопний зсув), стану зовнішніх електронних оболонок (хімічний зсув) тощо – положення спектральних ліній на діаграмі Мозлі може дещо змінюватися.

Вивчення цих зрушень дозволяє отримувати детальні відомості про атом.

Кожна серія характеристичного рентгенівського спектру збуджується, яка при проходженні бомбардують частками певної різниці потенціалів – потенціалу збудження U_q (q – індекс серії).

При подальшому зростанні U інтенсивність I ліній цього спектру зростає пропорційно $(U - U_q)^2$ потім зростання інтенсивності сповільнюється і при $U \approx 11 U_q$ починає падати.

Відносні інтенсивності ліній однієї серії визначаються вірогідністю квантових переходів і, отже, відповідними правилами відбору.

Крім найбільш яскравих ліній дипольного електричного випромінювання, в характеристичні рентгенівські спектри можуть бути виявлені лінії квадрупольного і октупольного електричних випромінювань і лінії дипольного і квадрупольного магнітних випромінювань.

Якісний аналіз виконують по спектральному положенню характеристичних ліній в спектрі випускання досліджуваного зразка, його основою є закон Мозлі; кількісний аналіз здійснюють за інтенсивності цих ліній.

Методами спектрального рентгенофлуоресцентного аналізу можуть бути визначені всі елементи з атомним номером $Z \geq 12$ (в деяких випадках – і більш легкі). Поріг чутливості методу в більшості випадків $\sim 10^{-2} \dots 10^{-4}\%$, тривалість його (разом з підготовкою проби) декілька хвилин. На основі загальної теорії аналізу розроблено кілька методів [19].

При відсутності в пробі елементів, що заважають, можна застосовувати найпростіший з них – метод зовнішнього стандарту: вимірявши інтенсивність

аналітичної лінії проби, по аналітичному графіку зразка відомого складу (стандарту) знаходять концентрацію досліджуваного елемента.

Для багатокомпонентних проб іноді застосовують метод внутрішнього стандарту, в якому ординатою аналітичного графіка служить відношення інтенсивності ліній визначуваного елемента і внутрішнього стандарту – доданого в пробу у відомій кількості елемента, сусіднього (в періодичній системі елементів) з визначеним. У багатьох випадках успішно застосовують метод добавок в пробу у відомій кількості визначається елемента або наповнювача. За зміною інтенсивності аналітичної лінії можна знайти первісну концентрацію визначуваного елемента.

Будова рентгенофлуоресцентного спектрометра.

На рис.5.10 показана принципова схема рентгенофлуоресцентного спектрометра.

Для збудження характеристичного випромінювання елемента в матеріалі проби використовуються гальмівне випромінювання і характеристичне випромінювання матеріалу аноду рентгенівської трубки.

Дуже важливо знати, що хімічний елемент в пробі може емітувати рентгенівське випромінювання тоді, коли енергія збуджуючих рентгенівських квантів вище, ніж енергія зв'язку (край поглинання) внутрішнього електрона елемента.

При опроміненні проби з рентгенівським напругою, наприклад, 20 кВ, максимальна енергія квантів, емітованих трубкою, становить 20 кеВ.

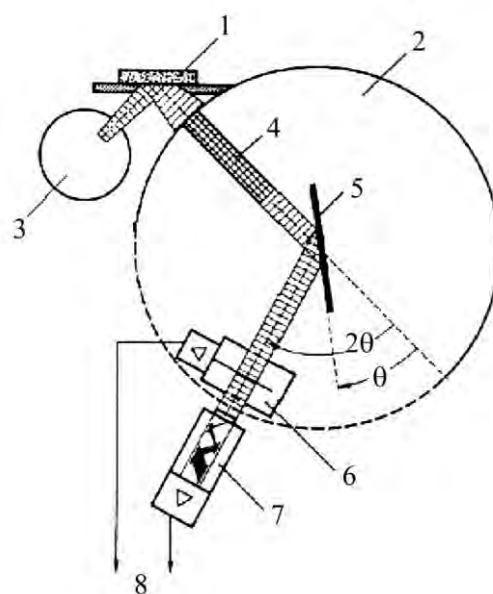


Рисунок 5.10 – Принципова схема рентгенофлуоресцентного спектрометра:
1 – зразок; 2 – камера спектрофотометра; 3 – рентгенівська трубка; 4 – коліматор;
5 – кристал; 6 – гоніометр;
7 – сцинтиляційний лічильник;
8 – електронні пристрої; θ – кут між напрямком рентгенівського променя та площиною кристалічної решітки

Тому, наприклад, неможливо збудити К-випромінювання елементів з атомним номером $Z > 43$, оскільки енергія зв'язку їх К-рівня вище, ніж 20 кеВ.

Збудження К-випромінювання більш важких елементів проводиться при напрузі генератора 60 кеВ.

Як стандартний матеріал анода усіма відомими виробниками використовується родій (Rh), оскільки характеристичне випромінювання цього елемента одночасно підходить для збудження важких і легких елементів.

Після збудження елемента в зразку (за допомогою рентгенівського випромінювання) набір довжин хвиль, характеристичних для елемента, залишає зразок. Це вторинне випромінювання проходить через коліматор і падає на кристал, який служить аналізатором спектру.

Кристали складаються з періодично розташованих атомів (молекул), які складають кристалічну решітку. В такому розташуванні частинок є багато площин різного напрямку, через які проходять вузли кристалічної решітки (атоми, молекули), правда, не тільки горизонтальні і вертикальні, а й косі площині.

Ці площини називаються площинами кристалічної решітки. Всі площини, паралельні площині кристалічної решітки, теж є такими. Вони рівновіддалені один від одного на певну відстань.

Ця відстань називається міжплощинною відстанню d . Якщо паралельно йдуть рентгенівські промені падають на площину кристалічної решітки, то кожна розташована на ній частка діє як центр розсіювання і емітує вторинну хвилю. Хід рентгенівських променів в кристалі зображений на рис.5.11.

Всі вторинні хвилі збираються разом в відбиту хвилю. Те ж саме відбувається до того ж на паралельних площинах кристалічної решітки, тому що в межах міжплощинної відстані d рентгенівські хвилі поглинаються дуже слабо. Всі ці відбиті хвилі інтерферують.

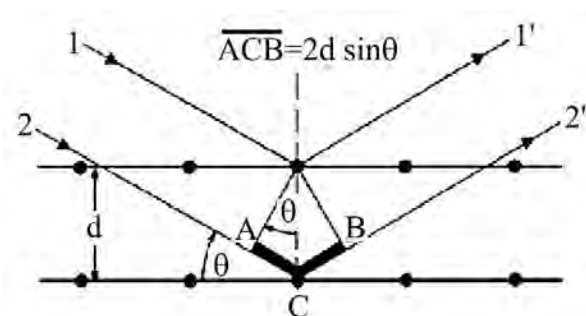


Рисунок 5.11 – Відбиття рентгенівських променів від площин кристала

Якщо умова посилення "Різниця ходу рентгенівських променів дорівнює цілій кратній довжині хвилі" ($\Delta\lambda = n\lambda$) виконується не точно, то відбиті хвилі інтерферують з ослабленням.

Для решти довжин хвиль умова посилення виконується точно.

Для певної довжини хвилі і певного міжплощинним відстані воно виконується тільки при заданому куті, який називається брегівськими кутом.

На кристал з міжплощиною відстанню d падає паралельне, когерентне рентгенівське випромінювання (1,2) за умови посилення і розсіюється під кутом θ ($1'$, $2'$).

Частина випромінювання, яка розсіюється на другій площині, буде мати різниця ходу ACB по відношенню до частини випромінювання, розсіяною на першій площині. З визначення синуса слід, що: $AC / d = \sin \theta$ або $AC = d \sin \theta$. Таким чином, різниця ходу ACB подвоюється: $ACB = 2d \sin \theta$.

Умова посилення виконується в тому випадку, коли різниця ходу дорівнює цілому кратному довжини хвилі. Звідси виходить умова відбиття Брегга: $n\lambda = 2d \sin \theta$, де $n = 1, 2, 3 \dots$ – порядок відбиття.

На основі умови відбиття Брегга стає можливим, вимірюючи кут θ , визначати довжину хвилі λ рентгенівського випромінювання при відомому міжплощинній відстані d , і відповідно, хімічний елемент.

Як кристала для аналізу спектру використовується фторид літію (LiF), антимонід індію (InSb), германій (Ge) і штучно приготовлені багат шарові структури.

Реєстрація рентгенівських променів. При вимірюванні рентгенівських променів використовується їх здатність іонізувати атоми і молекули, тобто за допомогою передачі енергії видаляти з них електрони.

У ряді матеріалів, використаних для детектування рентгенівського випромінювання, під впливом рентгенівських променів виникають імпульси. Амплітуда цих імпульсів пропорційна енергії впливають рентгенівських квантів. Реєструючи амплітуду імпульсів, отримують інформацію про енергію рентгенівських квантів.

Число рентгенівських квантів за час вимірювання, називається інтенсивністю випромінювання і містить, в першому наближенні, інформацію про концентрацію випромінюючого елемента в пробі.

В сучасних хвильодисперсних рентгенофлуоресцентних спектрометрах в основному застосовуються два типи детекторів: газопропорціональний лічильник і сцинтиляційний лічильник.

Нижче описаний принцип дії цих лічильників квантів. Газопропорціональний лічильник (рис.5.12) складається з циліндричної металевої трубки, по осі якої натягнута тонка нитка (рахунковий провід).

Ця трубка заповнена відповідним газом (наприклад, $\text{Ar} + 10\% \text{CH}_4$).

До рахункового проводу прикладена позитивна висока напруга ($+U$). Збоку на трубці є отвір або вікно, закрите матеріалом, проникним для рентгенівського випромінювання.

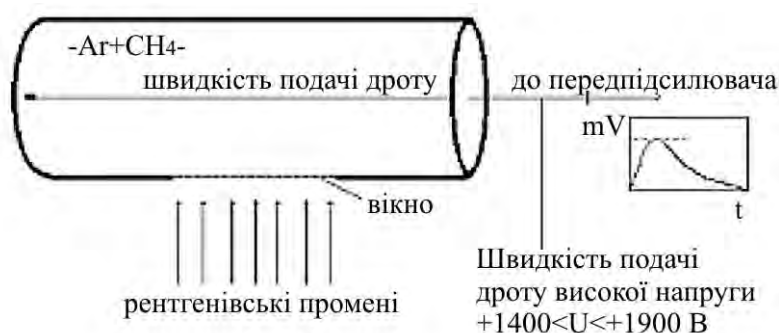


Рисунок 5.12 – Схема газопропорціонального лічильника

Сцинтиляційний лічильник (СС) (англ. Scintillation counter), застосовуваний в РФА, складається з кристалу йодиду натрію, легованого домішкою талію – $\text{NaJ}(\text{Tl})$.

Товщина кристалу досить висока, щоб поглинути усі високоенергетичні кванти, що використовуються в РФА.

Енергія рентгенівських квантів, що проникла в кристал поступово передається атомам кристала, які, в свою чергу, випромінюють світло.

Сукупність таких квантів світла створює світловий спалах. Світлова енергія цих світлових спалахів – це енергія, яка пропорційна енергії рентгенівського кванта, відданої кристалу.

Утворене світлове випромінювання досягає фотокатода, з поверхні якого емітуються електрони.

Ці електрони прискорюються у вторинному електронному помножувачу або фотопомножувачу і створюють за допомогою набору діодів так звані вторинні електрони.

На виході помножувача в результаті лавиноподібного процесу виробляється вимірюваний сигнал (рис.5.13).

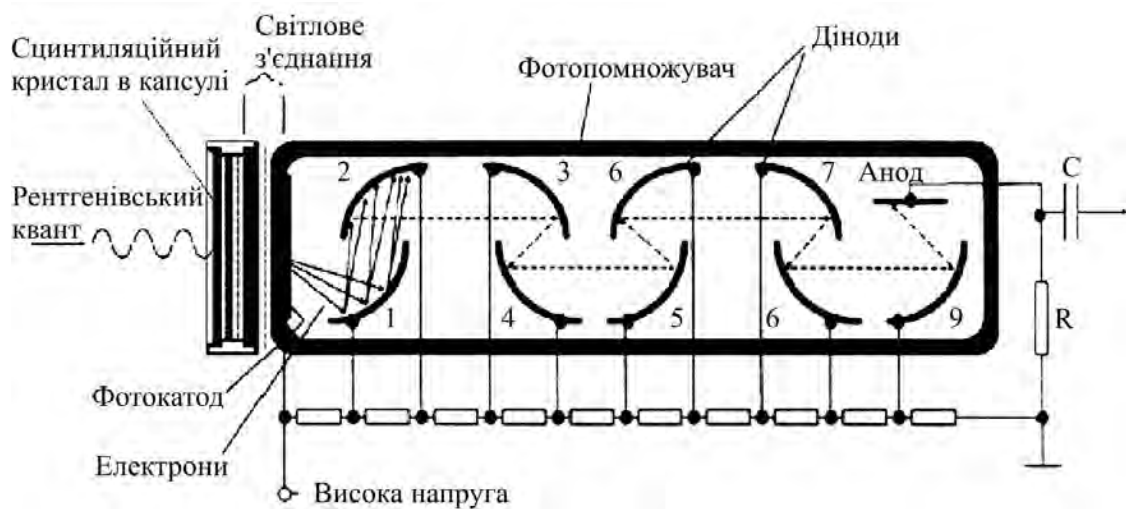


Рисунок 5.13 – Схема сцинтиляційного лічильника і фотопомножувача

Амплітуда імпульсів напруги, що утворилася, як і в разі газопропорційного лічильника, пропорційна енергії рентгенівського кванта, що детектується.

5.1.3 Спектральний аналіз покриттів

Спектральний аналіз (СА) – сукупність методів якісного та кількісного визначення складу об'єкта, яка основана на вивченні спектрів взаємодії матерії з випромінюванням, включаючи спектри електромагнітного випромінювання, акустичних хвиль, розподілу по масах і енергій елементарних частинок тощо.

Фізична основа СА – спектроскопія атомів і молекул, його класифікують за програмними цілями аналізу і типам спектрів.

Залежно від цілей аналізу і типів спектрів виділяють кілька методів спектрального аналізу. Атомний і молекулярний спектральні аналізи дозволяють визначати елементарний і молекулярний склад речовини, відповідно. В емісійному і абсорбційному методах склад визначається по спектрах випускання і поглинання.

Мас-спектрометричний аналіз здійснюється за спектрами мас атомарних або молекулярних іонів і дозволяє визначати ізотопний склад об'єкта.

Атомний СА (АСА) визначає елементний склад зразка по атомних (іонним) спектрах випускання і поглинання, молекулярний СА (МСА) – молекулярний склад речовин по молекулярних спектрах поглинання, люмінесценції і комбінаційного розсіювання світла.

5.1.3.1 Емісійний спектральний аналіз

Емісійний спектральний аналіз (ЕСА) здійснюється по спектрах випускання атомів, іонів і молекул, збудженим різними джерелами електромагнітного випромінювання в діапазоні від α -випромінювання до мікрохвильового.

Абсорбційний СА здійснюють по спектрах поглинання електромагнітного випромінювання аналізованими об'єктами (атомами, молекулами, іонами речовини, що знаходиться в різних агрегатних станах).

Атомний спектральний аналіз (АСА). Емісійний АСА складається з наступних основних процесів:

- відбір проби, що відбиває середній склад аналізованого матеріалу або місцевий розподіл визначених елементів в матеріалі;
- введення проби в джерело випромінювання, в якому відбуваються випаровування твердих і рідких проб, дисоціація з'єднань і збудження атомів й іонів;
- перетворення їх світіння в спектр і його реєстрація (або візуальне спостереження) за допомогою спектрального приладу;

- розшифровка отриманих спектрів за допомогою таблиць і атласів спектральних ліній елементів.

На цій стадії закінчується якісний АСА. Найбільш результативне використання чутливих ліній, що зберігаються в спектрі при мінімальній концентрації елемента.

Спектрограми переглядають на вимірювальних мікроскопах, компараторах, спектропроекторів.

Для якісного аналізу досить встановити наявність або відсутність аналітичних ліній визначуваних елементів. За яскравістю ліній при візуальному перегляді можна дати грубу оцінку вмісту тих чи інших елементів в пробі.

Кількісний АСА здійснюють порівнянням інтенсивності двох спектральних ліній в спектрі проби, одна з яких належить визначеного елемента, а інша (лінія порівняння) – основного елемента проби, концентрація якого відома, або спеціально вводиться у відомій концентрації елемента («внутрішнього стандарту»).

Принципи атомно-емісійного спектрального аналізу. Атомно-емісійні спектрометри реалізують у своїй роботі принципи атомно-емісійного спектрального аналізу (АЕСА). Ці прилади є найбільш поширеними аналітичними приладами. Вони призначені для аналізу (найчастіше елементного аналізу) складу самих різних речовин в різних агрегатних станах.

Часто, особливо за кордоном, ці спектрометри називають оптико-емісійними спектрометрами (optical-emission spectrometers або OE-spectrometers).

Таку назву застосовують, щоб підкреслити відмінність від рентгенофлуоресцентних спектрометрів (X-ray fluorescence spectrometers або XRF Spectrometers).

Принцип дії останніх також оснований на реєстрації емісійного спектра, але іншого діапазону довжин хвиль – рентгенівського, а не оптичного.

Скрізь надалі, при вживанні загальної назви «АЕ-спектрометр» завжди мається на увазі саме оптико-емісійний спектрометр.

Також такі прилади іноді називають просто емісійними спектрометрами. Крім того, широко використовують назви, в яких явно вказують місце застосовуваного джерела збудження спектрів.

Наприклад, іскровий або дуговий спектрометр для атомно-емісійного спектрометра з іскровим або дуговим джерелом збудження спектрів, відповідно, чи ІЗП-спектрометр (ICP Spectrometer або ICP) – це атомно-емісійний спектрометр з джерелом збудження спектрів у вигляді індуктивно-зв'язаної плазми.

Для спектрометрів з лазерними джерелами збудження спектрів використовують назви лазерний або лазерно-іскровий спектрометр.

Застосування для неруйнівного контролю. Деякі типи АЕ-спектрометрів відносяться до приладів для неруйнівного контролю (наприклад, мобільні іскрові спектрометри).

Хоча вони і залишають на об'єкті сліди іскрової ерозії глибиною кілька мікрон і діаметром менше 10 мм, але придатність об'єкта до подальшого використання і експлуатації, як правило, не порушується.

З іншого боку, наприклад, ІЗП-спектрометри в класичному своєму варіанті застосовуються для спектрального аналізу проб в рідкій фазі.

Тому спектральний аналіз на цих приладах твердих проб вимагає їх попереднього хімічного розчинення, тобто руйнування.

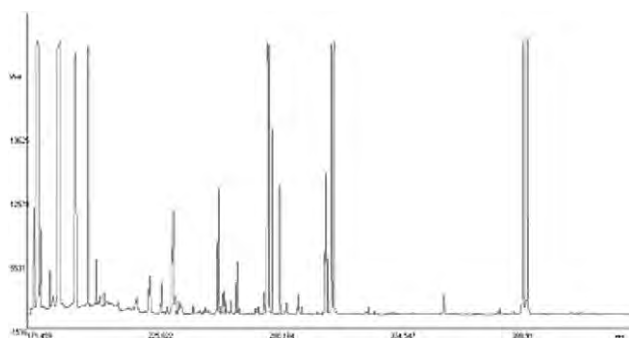
Але якщо застосовувати для аналізу твердих проб ІЗП-спектрометри, оснащені іскровим або лазерним аблятора, то такий комбінований АЕ - спектрометр вже можна знову віднести до приладів для неруйнівного контролю.

Принцип дії АЕ-спектрометрів. Атомно-емісійний спектральний аналіз складу речовини, в свою чергу, оснований на двох фундаментальних принципах:

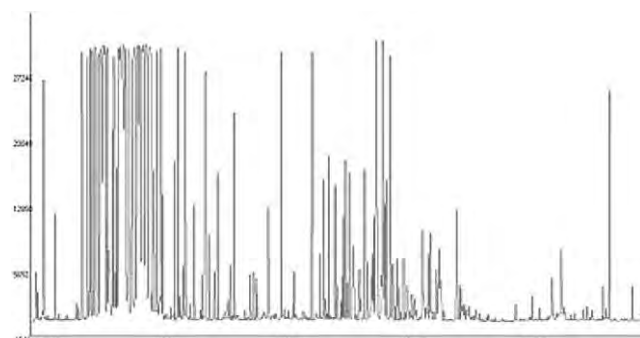
- спектр, що випускається попередньо збудженими атомами і іонами даного хімічного елемента, строго індивідуальний (тобто характерний тільки для даного хімічного елемента);

- інтенсивність ліній цього спектру залежить від концентрації цього елемента, визначення якої і є метою аналізу.

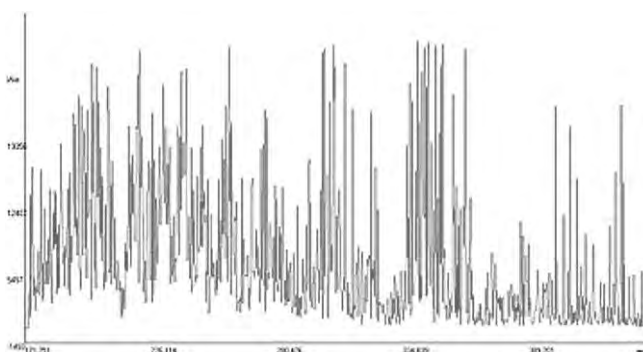
На рис.5.14 показано, наскільки відрізняються один від одного спектри різних елементів (в даному прикладі це алюміній, мідь, вольфрам і залізо) [20].



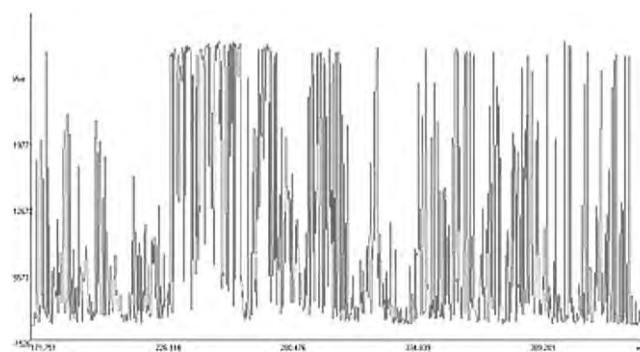
Спектр алюмінію (марка АД31, вміст Al
близько 98%)



Спектр міді (VSM14-4, вміст Cu
близько 99,95%)



Спектр вольфрамового сплаву з вмістом W
близько 90%



Спектр заліза (вуглецева низьколегована
сталь УГ2и, вміст Fe близько 99,5%)

Рисунок 5.14 – Спектри різних елементів зняті на іскровому спектрометрі

Тут, по осі ординат – інтенсивність I в умовних одиницях; по осі абсцис – довжина хвилі λ в нанометрах, спектральний діапазон 172...441 нм.

Спектри зареєстровані на іскровому спектрометрі моделі PolySpek Neo (ТОВ «Макролаб Лтд.»).

На рис.5.15 показано спектри чотирьох стандартних зразків інструментальної сталі з різною концентрацією молібдену (зразки: РГ15 (Мо-5,74%), РГ14 (Мо-2,23%), РГ18 (Мо-1,15%), РГ13 (Мо-0,254%), накладені один на одного для наочності [21].

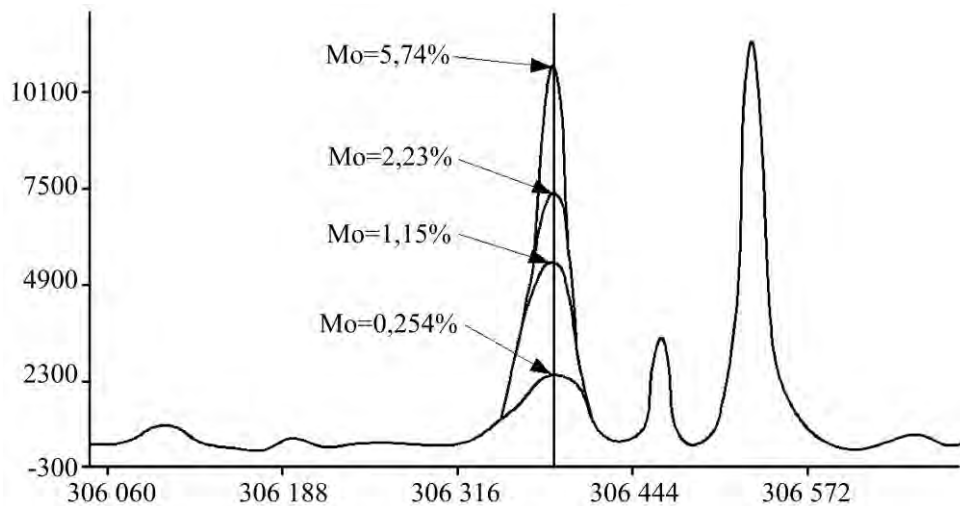


Рисунок 5.15 – Спектри чотирьох стандартних зразків інструментальної сталі з різною концентрацією молібдену

З рисунка 5.15 видно, що аналітична лінія молібдену ($\lambda = 368,410$ нм, ділянка спектра шириною 0,6 нм) має різну інтенсивність (висоту) на всіх спектрах. Причому, чим більша концентрація молібдену, тим вище інтенсивність аналітичної лінії.

Спектр, рис.5.15, представляє собою розподіл потужності випромінювання по довжинах хвиль і характеризується залежністю інтенсивності від довжини хвилі.

Для отримання емісійного спектра атомам аналізованого речовини необхідно надати додаткову енергію так, щоб електрони перейшли на більш високі орбіти, тобто перевести атоми в збуджений стан.

З цією метою, аналізовану пробу вводять в джерело збудження спектрів, де воно піддається абляції (тобто «виривання» з поверхні мікрочастинок), нагрівання і випаровування.

Джерело збудження спектрів тим чи іншим способом формує насичену енергією область простору з досить високою температурою.

Потрапивши в цю високотемпературну область простору мікрочастинок аналізованої проби розпадаються на атоми. Ці атоми проби при зіткненнях з іншими частками переходять в збуджений та іонізований стан. В такому стані атоми і іони можуть перебувати дуже короткий час ($10^{-8} \dots 10^{-7}$ с).

Мимовільно повертаючись до нормального або проміжного стану, вони випускають надлишкову енергію у вигляді фотонів, сукупність яких і утворює емісійний спектр. Вимірюючи інтенсивність ліній спектра атомів (або іонів) того чи іншого хімічного елемента, визначають концентрацію цього хімічного елемента в аналізованій пробі.

Як джерела збудження спектрів в атомно-емісійному спектральному аналізі часто використовують різні плазмові розряди в газі: іскровий, дуговий, тліючий, високочастотний (індукційний і ємнісний), СВЧ та інші, а також їх комбінації. Найбільшого поширення при аналізі металів і сплавів отримали електроіскрові, дугові і тліючі розряди.

У загальному вигляді інтенсивність ліній спектра нейтральних атомів даного хімічного елемента в плазмі описується виразом:

$$I_n = N\tau_0 \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}} A_n h\nu_n, \quad (5.1)$$

а інтенсивність ліній спектра одноразово іонізованих атомів (однорядних іонів) даного хімічного елемента в плазмі описується аналогічним виразом:

$$I_m = N\tau_1 \alpha \frac{g_m}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} A_m h\nu_m, \quad (5.2)$$

де N – загальне число атомів і іонів даного хімічного елемента в випромінюваній хмарі розряду; τ_0 і τ_1 – часи перебування в розряді атомів і іонів, відповідно;

α – ступінь іонізації атомів; g_n , g_m , g_0 – статичні ваги відповідних рівнів; E_n і E_m – енергія збудження атома й іона; k – стала Больцмана; T – температура розряду; A_n і A_m – ймовірність спонтанного випромінювання атома і іона з відповідного рівня, h – стала Планка; ν_n і ν_m – частоти відповідних спектральних ліній атомів і іонів,.

Таким чином, вимірюючи інтенсивність деякої спектральної лінії даного хімічного елемента, можна визначити концентрацію N цього хімічного елемента в плазмі.

Але предметом кількісного спектрального аналізу є визначення концентрації того чи іншого хімічного елемента не в плазмі, а в аналізованій пробі.

Для того, щоб визначити концентрацію C хімічного елемента в аналізованій пробі за результатами вимірювання інтенсивності ліній спектра цього хімічного елемента, необхідно знати залежність концентрації N хімічного елемента в плазмі від його концентрації в аналізованій пробі: $N = f(C)$.

Функція $f(\{C\})$ описує особливості вступу атомів аналізованого елемента з проби в розряд.

Ця функція може мати дуже складний характер, залежачи не тільки від концентрації елемента, але і від концентрацій всіх елементів в пробі (цей факт відображений тим, що позначення концентрації C укладено в фігурні дужки), а також і від часу впливу розряду на пробу, температури проби, від виду міжелементних хімічних зв'язків в пробі тощо.

Формула (5.1) набуває вигляду:

$$I_m = N \tau_1 \alpha \frac{g_m}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} A_m h \nu_m \quad (5.3)$$

На перший погляд може здатися, що формула (5.3) марна на практиці для аналітичних цілей через наявність в ній багатьох невідомих або недостатньо точно відомих атомних констант, температури і складної, також, взагалі кажучи, невідомої функції $f(\{C\})$.

І це перекреслює, незважаючи на всю її привабливість, саму ідею кількісного атомно-емісійного спектрального аналізу – визначати концентрації елементів в пробі за інтенсивністю емісійних спектрів.

Про градування (або калібрування) за стандартними зразками для кількісного спектрального аналізу. Ідея полягає в тому, що для проведення кількісного спектрального аналізу, атомно-емісійний спектрометр проходить попереднє калібрування (або градування) по стандартним зразкам (СО), іноді також званим зразками порівняння.

Стандартні зразки відрізняються від аналізованих проб тим, що концентрації елементів в них уже заздалегідь відомі. Ці концентрації і похибки їх вимірювань вказуються в супровідній документації на стандартні зразки.

В даний час в світі розробка, виробництво і атестація СО для цілей кількісного атомно-емісійного спектрального аналізу (АЕСА) представляє собою цілу індустрію, в якій беруть участь високотехнологічні фірми [22].

В результаті попереднього калібрування АЕ-спектрометра будується і зберігається в пам'яті комп'ютера, градуовальна характеристика ($ГХ$).

Характеристика $ГХ$ є залежністю інтенсивності I аналітичної спектральної лінії з довжиною хвилі λ_n визначеного елемента від його концентрації в стандартних зразках: $I(\lambda_n, C_g) = \gamma_n(C_g)$.

Тут індекс g номерує стандартні зразки в комплекті, призначеному для побудови $ГХ$. На практиці зручніше будувати зворотну залежність $C = \Gamma_n(I_g(\lambda_n))$.

В обох випадках для побудови функцій γ або Γ , що описують відповідну $ГХ$, по виміряним значенням інтенсивності $I_g(\lambda_n)$ і відомим значенням C_g найчастіше використовують метод найменших квадратів.

Залежно від типу застосовуваних в АЕСА джерел збудження спектрів, градуовальні характеристики атомно-емісійних спектрометрів можуть мати найбільш простий і привабливий вигляд – лінійний, а можуть описуватися і досить складними нелінійними функціями, хоча, зрозуміло, мають в обов'язковому порядку монотонний характер.

Так, на рис.5.16 наведені приклади градуовальних характеристик іскрового спектрометра, де по осі абсцис відкладена відносна інтенсивність (відношення інтенсивності аналітичної лінії і лінії порівняння), величина безрозмірна, а по осі ординат – відносна концентрація.

Наприклад, одним з найважливіших аналітичних переваг ІЗП-спектрометрів є лінійна $ГХ$ (точніше, дуже близька до лінійної) в діапазоні зміни концентрацій 5-6 порядків.

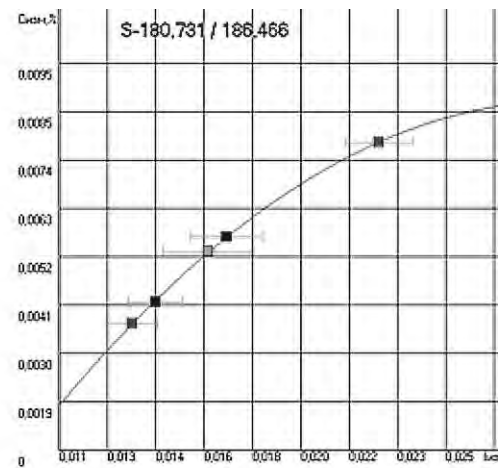
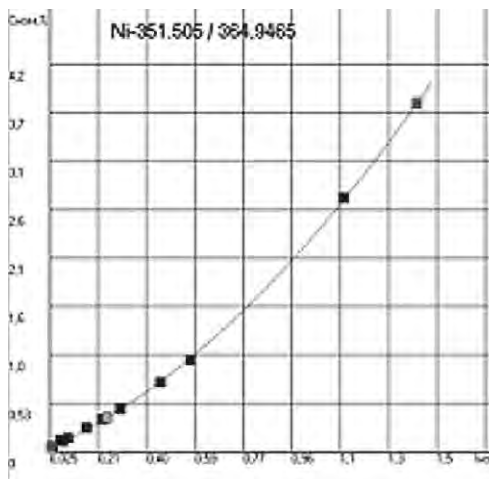


Рисунок 5.16 – Приклади градувальних характеристик іскрового спектрометра

З іншого боку, градувальні характеристики іскрових спектрометрів, дуже широко застосовуються при експрес аналізі металів і сплавів (у вигляді твердих монолітних проб), дуже рідко мають лінійний характер і найчастіше описуються нелінійними монотонними функціями.

Це обумовлено тим, що в процесі реєстрації спектра можливі зміни як умов надходження елементів проби сплаву в зону розряду, так і умов збудження в ньому атомів і іонів. Зміни цих умов можуть проявлятися в зміні температури розряду, концентрації електронів, ступеня іонізації атомів елементів, що визначаються, зміни часу перебування атомів і іонів в розряді та інше.

Під час впливу іскрового розряду на поверхню проби відбувається сильний локальний розігрів поверхні, в процесі якого відбувається руйнування мікрокристалічної структури, локальне плавлення сплаву, а також мікровибуховий викид речовини проби в зону розряду (абляція).

Через сильний локальний розігрів поверхні проби активізують процеси термодифузії атомів хімічних елементів, що утворюють сплав, з глибинних шарів до поверхневих.

Але у різних елементів коефіцієнти термодифузії теж різні, тому надходження атомів різних елементів, що становлять сплав, в поверхневий шар йде з різними швидкостями.

Це означає, що в поверхневому шарі сплаву з часом співвідношення концентрацій елементів може стати відмінним від співвідношення концентрацій елементів в глибині сплаву.

Відповідно, буде змінюватися співвідношення концентрацій елементів і в розряді. Крім того, під впливом розряду на поверхні сплаву можуть йти і хімічні реакції, що призводять, наприклад, до утворення стійких до впливу розряду хімічних сполук.

Цей процес також може привести до зміни кількості виходу в розряд матеріалу сплаву під впливом розряду.

Слід також мати на увазі, що збільшення швидкості надходження речовини сплавів при зміні їх складу супроводжується підвищенням концентрації атомів в зоні розряду і, відповідно, появою і зміною ступеня реабсорбції (тобто самопоглинання) спектральних ліній.

Внутрішні стандарти, лінії порівняння. Як видно з формул (5.1)-(5.3) вплив коливань температури в розряді на інтенсивність ліній спектрів є особливо сильним, тому що температура є аргументом експоненціальної функції.

Для того, щоб мінімізувати цей вплив в атомно-емісійному спектральному аналізі (АЕСА) застосовують спеціальний прийом.

Він полягає в тому, що для кожної аналітичної спектральної лінії визначення елемента підбирають ще одну спектральну лінію іншого елемента (який часто називають внутрішнім стандартом) з рівним або близьким потенціалом збудження.

При цьому в якості аналітичного сигналу береться не інтенсивність аналітичної лінії елемента, що визначається, а відношення інтенсивності аналітичної лінії елемента, що визначається і інтенсивності спектральної лінії внутрішнього стандарту з рівним або близьким потенціалом збудження.

При цьому відношення інтенсивності приймає вигляд:

$$\frac{I_1}{I_2} = \beta \frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2} \cdot e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}, \quad (5.4)$$

де постійна β містить статичні ваги станів, імовірності випромінювання і довжини хвиль, індекси 1 і 2 позначають величини, що відносяться до аналітичної лінії елемента, що визначається і спектральної лінії внутрішнього стандарту, відповідно.

При однакових або близьких потенціалах збудження E_1 і E_2 експонентний множник у формулі (5.4) стає рівним або близьким до одиниці, що і мінімізує вплив температури.

Пари ліній з рівними або близькими потенціалами збудження, що застосовують для аналізу, називаються аналітичними гомологічними лініями або аналітичними парами ліній.

Дуже часто спектральну лінію внутрішнього стандарту, що входить в аналітичну пару, називають лінією порівняння.

В ідеалі бажано, щоб атоми елементів, лінії яких входять в аналітичну пару, мали б ще й близькі потенціали іонізації, що забезпечило б ще і близькі значення ступенів іонізації α_1 і α_2 .

З формули (5.4) видно, що аналітичний сигнал у вигляді відношення інтенсивності аналітичної лінії і лінії порівняння пропорційний відношенню концентрацій аналізованих атомів і атомів внутрішнього стандарту.

Часто аналітичний сигнал у вигляді відношення інтенсивності аналітичної лінії і лінії порівняння називають відносною інтенсивністю, а відношення концентрацій аналізованих атомів і атомів внутрішнього стандарту – відносною концентрацією.

При такому підході і зв'язок між концентрацією N аналізованого хімічного елемента в плазмі від його концентрації в аналізованій пробі C в цьому випадку шукають у вигляді функції, що зв'язує відповідні відносні концентрації:

$$N_1/N_2 = f(C_1/C_2).$$

Зрозуміло, що в цьому випадку градувальні характеристики пов'язують між собою відносні інтенсивності (аналітичної лінії і лінії порівняння) і відносні концентрації (атомів аналізованого хімічного елемента і атомів внутрішнього стандарту) в аналізованій пробі:

$$\frac{I \lambda_{AL}, C_g^{(AE)}}{I \lambda_{CL}, C_g^{(IS)}} = \gamma \left(\frac{C_g^{(AE)}}{C_g^{(IS)}} \right) \quad (5.5)$$

або на практиці більш зручною є зворотна залежність:

$$\left(\frac{C_g^{(AE)}}{C_g^{(IS)}} \right) = \Gamma \left(\frac{I \lambda_{AL}, C_g^{(AE)}}{I \lambda_{CL}, C_g^{(IS)}} \right) \quad (5.6)$$

де AL – аналітична лінія (analytical line), AE – аналізований елемент (analyzed element), CL – лінія порівняння (comparison line), IS – внутрішній стандарт (internal standard), індекс g номерує стандартні зразки в комплекті, призначеному для побудови $ГХ$.

З формул (5.5) і (5.6) зрозуміло, що при застосуванні описаного підходу, тобто для отримання значення концентрації аналізованого елемента $C(AE)$ в пробі необхідно знати концентрації елемента внутрішнього стандарту як в градувальних стандартних зразках $\left[\begin{matrix} C_g^{(IS)} \\ \end{matrix} \right]$ так і в самій аналізованій пробі.

В процесі розвитку АЕСА вироблено два підходи до вирішення питання вибору елемента внутрішнього стандарту.

Перший застосовується в разі, коли вихідний аналізований зразок піддається процесу пробопідготовки.

Наприклад, в разі ІЗП-спектрометрів вихідна тверда проба піддається хімічному розчиненню і перетворюється в рідкий розчин.

Під час цієї процедури в розчинений зразок можна додати певну кількість відповідного елемента внутрішнього стандарту, за умови, що його не було в складі вихідного зразка.

Таким чином, концентрація внутрішнього стандарту представляється відомою за процедурою приготування.

Цей підхід не прийнятний в тих випадках, коли агрегатний стан вихідного аналізованого зразка в процесі аналізу не змінюється, наприклад, при спектральному експрес-аналізі металів і сплавів у вигляді твердих монолітів на іскрових спектрометрах.

Але в цьому випадку основу таких проб завжди становить один елемент (рідше кілька елементів) з дуже великою концентрацією, тобто матричний елемент або основа. Наприклад, в сталях і чавунах матричним елементом є залізо, в бронзі і латуні – мідь, і т.д.

Причому в переважній більшості аналітичних програм потрібно визначати концентрації домішкових елементів, а не матричних.

Досі застосовувався термін концентрація атомів (або іонів) елемента (тобто число відповідних часток в одиниці об'єму), тому що інтенсивність спектральних ліній в розряді залежить саме від цієї фізичної величини.

Але оперувати концентраціями атомів (або іонів) елемента для цілей аналізу складу проби вкрай не зручно.

По-перше, тому, що це дуже великі числа (наприклад, при 1%-му вмісті вуглецю в сталі число атомів вуглецю в кубічному сантиметрі приблизно $4 \cdot 10^{21}$).

По-друге, результатом аналізу є з'ясування кількості тієї чи іншої речовини (хімічного елемента) в складі даного зразка, яке зазвичай виражається в одиницях маси (г або кг).

Але абсолютне значення маси даного елемента в даній пробі теж показово, тому що воно залежить від маси проби. Щоб уникнути цього використовують поняття масової частки елемента в зразку.

Масова частка елемента представляє собою відношення маси даного хімічного елемента в пробі до маси цієї проби. Масова частка – безрозмірна величина і найчастіше виражається у % (іноді уточнюють: мас.%).

Або в інших часто використовуваних пайових одиницях, таких як ppm (part per million – одна мільйонна частина), або ppb (part per billion – одна мільярдна частина), або г/т. Очевидно, що $1 \text{ ppm} = 1 \text{ г/т} = 10^{-4}\% = 1000 \text{ ppb}$.

Величина, пропорційна концентрації, але виражається в масових частках, називається вмістом елемента в зразку.

Відповідно, у всіх вищевказаних формулах під величинами концентрацій C можна мати на увазі вміст елемента в зразку, виражене в масових частках.

Вибір елемента внутрішнього стандарту при аналізі складу зразків металів і сплавів у вигляді твердих монолітів на іскрових спектрометрах.

У цьому випадку, як елемент внутрішнього стандарту обирається матричний елемент (Fe для сталей, Cu для сплавів міді тощо).

Для кожної аналітичної лінії λ_{AL} визначеного елемента підбирається лінія порівняння λ_{CL} – підходяща по близькості потенціалу збудження спектральна лінія матричного елемента.

Далі для кожного стандартного зразка (нумерованих нижче індексом g) проводяться вимірювання інтенсивності аналітичної лінії $I \lambda_{AL}, C_g^{(AE)}$ і лінії порівняння $I \lambda_{CL}, C_g^{(ME)}$ і утворюється масив точок з координатами:

$$X_g = \frac{I \lambda_{AL}, C_g^{(AE)}}{I \lambda_{CL}, C_g^{(ME)}} \text{ і } Y_g = 100 \left(\frac{C_g^{(AE)}}{C_g^{(ME)}} \right).$$

Кількість точок дорівнює кількості стандартних зразків.

Нагадаємо, що утримання аналізованих елементів $C_g^{(AE)}$ в стандартних зразках заздалегідь відомі.

А утримання матричного елемента в g -тому стандартному зразку визначаються з того факту, що сума вмістів (в мас.%) всіх елементів дорівнює 100%:

$$C_g^{ME} = 100 - \sum_{\varepsilon} C_{g,\varepsilon}^{AE}, \quad (5.7)$$

де цілий індекс ε номерує аналізовані елементи в g -тому стандартному зразку.

Потім будується (наприклад, методом найменших квадратів) градувальна характеристика у вигляді функції Γ , що проходить через або поблизу точок масиву і зв'язує відносні інтенсивності та відносні вмісту:

$$100 \left(\frac{C^{(AE)}}{C^{(ME)}} \right) = \Gamma \left(\frac{I \lambda_{AL}, C^{(AE)}}{I \lambda_{CL}, C^{(ME)}} \right). \quad (5.8)$$

Застосовуючи в подальшому цю градувальну характеристику для визначення невідомих вмістів елементів в аналізованій пробі за результатами

вимірювання відносних інтенсивності $\frac{I_{AL}}{I_{CL}}$ отримуємо значення відносних вмістів \hat{C}^{AE} в ній:

$$\hat{C}^{AE} \equiv 100 \cdot \frac{C^{AE}}{C^{ME}} \quad (5.9)$$

Але результатом аналізу проби повинні бути не відносні вмісту елементів в ній, а абсолютні, тобто значення C^{AE} .

А як їх знайти, якщо для аналізованої проби вміст матричного елемента C^{ME} невідомо?

З формули (5.9) знаходимо:

$$C^{AE} = \frac{\hat{C}^{AE} \cdot C^{ME}}{100} \quad (5.10)$$

Підсумуємо (5.10) по всіх аналізованих елементів:

$$\sum_{\varepsilon} C_{\varepsilon}^{AE} = \frac{C^{ME} \cdot \sum_{\varepsilon} \hat{C}_{\varepsilon}^{AE}}{100}, \quad (5.11)$$

де цілий індекс ε номерує аналізовані елементи в пробі.

Згадавши, що $\sum_{\varepsilon} C_{\varepsilon}^{AE} = 100 - C^{ME}$,

з (5.10) і (5.11) отримуємо:

$$C^{ME} = 100 \cdot \frac{100}{100 + \sum_{\varepsilon} \hat{C}_{\varepsilon}^{AE}} \quad (5.12)$$

і шукане значення абсолютного вмісту визначеного елемента в пробі:

$$C^{AE} = \hat{C}^{AE} \cdot \frac{100}{100 + \sum_{\varepsilon} \hat{C}_{\varepsilon}^{AE}} \quad (5.13)$$

Таким чином, для переходу від виміряного відносного вмісту елемента в пробі до шуканого абсолютного вмісту.

Необхідно знати суму відносних вмістів всіх елементів, присутніх в пробі, крім матричного.

Часто зустрічається більш складна ситуація, коли методом атомно-емісійного спектрального аналізу визначаються не всі присутні в пробі елементи, а лише їх частину.

Відповідно, дані по іншим елементам або відомі заздалегідь, або отримані при аналізі тієї ж проби іншими методами (наприклад, хімічними).

В цьому випадку формули (5.12) і (5.13) набувають вигляду:

$$C^{ME} = 100 \cdot \frac{100 - \sum_{\chi} C_{\chi}^{AE}}{100 + \sum_{\varepsilon} \hat{C}_{\varepsilon}^{AE}}, \quad (5.14)$$

$$C^{AE} = \hat{C}^{AE} \cdot \frac{100 - \sum_{\chi} C_{\chi}^{AE}}{100 + \sum_{\varepsilon} \hat{C}_{\varepsilon}^{AE}}, \quad (5.15)$$

де цілий індекс χ номерує аналізовані елементи в пробі, вміст яких визначені іншими методами.

Суть особливості атомно-емісійного спектрального аналізу, яка визначається термінами «матричні впливи» або «вплив основи» або «межеlementні впливи» в тому, що в багатьох випадках значення аналітичного сигналу і результат аналізу виявляються залежними не тільки від відносного вмісту елемента, що визначається, але і від вмісту інших елементів (в тому числі і матричного), фазового складу і мікроструктури аналізованих зразків.

Фізична природа матричних ефектів вельми різноманітна і тому до сих пір для них немає жодних єдиних аналітичних співвідношень.

На практиці, з метою мінімізації спотворення отриманих результатів аналізу через матричні ефекти, прагнуть до максимально можливого зближення складу та властивостей аналізованих проб і застосовуваних для градування спектрометрів стандартних зразків, включаючи в тому числі і такі фактори, як структура матеріалу, маса, форма і розміри зразків.

Однією з ознак прояви матричних ефектів є той факт, що градувальні точки, тобто точки з координатами:

$$X_g = \frac{I \lambda_{AL}, C_g^{(AE)}}{I \lambda_{CL}, C_g^{(ME)}} \text{ та } Y_g = 100 \left(\frac{C_g^{(AE)}}{C_g^{(ME)}} \right),$$

сильно «скачуть», тобто не лягають на монотонну криву.

Іншими словами, не вдається побудувати монотонну градууювальну функцію, що проходить близько точок з координатами:

$$X_g = \frac{I \lambda_{AL}, C_g^{(AE)}}{I \lambda_{CL}, C_g^{(ME)}} \text{ та } Y_g = 100 \left(\frac{C_g^{(AE)}}{C_g^{(ME)}} \right),$$

в межах похибок цих точок.

В даний час найбільш поширеним є метод урахування матричних ефектів, що полягає в корекції вихідної градууювальної характеристики шляхом введення додаткових параметрів.

Цей метод умовно поділяє всі матричні ефекти на два типи:

- адитивні, що зміщують вихідну градууювальну характеристику паралельно самій собі в залежності від вмісту елемента;
- мультиплікативні, що призводять до зміни кута нахилу градууювальної характеристики щодо координатних осей також в залежності від вмісту елемента.

Побудова градууювальних характеристик. Найчастіше градууювальна характеристика для даної аналітичної пари визначається у вигляді полінома

$\Gamma_{AL/CL}^m \hat{I}_{AE}$ ступеня m вигляду:

$$\Gamma_{AL/CL}^m \hat{I}_{AE} = \gamma_0 + \gamma_1 \hat{I}_{AE} + \dots + \gamma_m \hat{I}_{AE}^m \equiv \sum_m \gamma_m \hat{I}_{AE}^m \quad (5.16)$$

де $\hat{I}_{AE} \equiv \frac{I(\lambda_{AE})}{I(\lambda_{CL})}$ – вимірне значення відносної інтенсивності аналітичної лінії аналізованого елемента $I(\lambda_{AE})$ і лінії порівняння внутрішнього стандарту $I(\lambda_{CL})$, $\{\gamma\}$ – коефіцієнти контрастності градууювальної характеристики аналізованого елемента в межах відповідної аналітичної лінії.

Очевидно, що величина ступеня полінома m не може перевищувати числа градууювальних стандартних зразків, зменшеного на одиницю. Часто в якості \hat{I}_{AE} беруть не відносну інтенсивність, а її логарифм.

Іноді градууювальна характеристика (5.16) знаходиться, як залежність за ступенями відносної інтенсивності (або її логарифма), а у вигляді відрізка ряду

за поліномами Чебишева (оскільки саме ці поліноми мають найбільш високу точність за метод найменших квадратів).

Коефіцієнти $\{\gamma\}$ визначають регресійним методом, наприклад, методом найменших квадратів. Суть цього методу в тому, що шукані коефіцієнти $\{\gamma\}$ повинні бути такими, щоб сума квадратів відхилень вмістів елемента в градуювальних зразках від шуканої градуювальної характеристики була мінімальною:

$$Q_{AL/CL} \equiv \sum_g \left[\frac{\hat{C}_g^{AE} - \Gamma_{AL/CL}^m \hat{I}_{AE}}{\delta \hat{C}_g^{AE}} \right]^2 = \min, \quad (5.17)$$

де підсумовування ведеться по градуюванню стандартних зразків, $\delta \hat{C}_g^{AE}$ – похибка вмісту аналізованого елемента в g -тому стандартному зразку.

Умови досягнення мінімуму:

$$\begin{cases} \frac{\partial Q_{AL/CL}}{\partial \gamma_0} = 0 \\ \frac{\partial Q_{AL/CL}}{\partial \gamma_1} = 0 \\ \dots \\ \frac{\partial Q_{AL/CL}}{\partial \gamma_m} = 0 \end{cases} \quad (5.18)$$

Сукупність рівнянь (5.18) утворює систему лінійних рівнянь щодо шуканих коефіцієнтів $\{\gamma\}$, які і перебувають застосуванням будь-якого методу вирішення таких систем.

Перший тип впливів – адитивний, враховують введенням у формулу (5.16) для градуювальної характеристики даного аналізованого елемента додаткових доданків, пропорційних вимірним значенням відносної інтенсивності інших елементів зразка:

$$\Gamma_{AL/CL}^m \hat{I}_{AE} = \sum_m \gamma_m \hat{I}_{AE}^m + \sum_\varepsilon \alpha_\varepsilon \hat{I}_\varepsilon, \quad (5.19)$$

де індекс ε нумерує інші елементи зразка, які приймаються як фактори впливу.

Це може бути один або кілька інших елементів, але не обов'язково всі інші елементи. Коефіцієнти $\{\alpha\}$ також обчислюються регресійним методом.

Другий тип впливів – мультиплікативний, градуовальна характеристика враховується добутком скоригованої на адитивні впливу градуовальної функції (5.19) на відповідний множник:

$$\Gamma_{AL/CL}^m \hat{I}_{AE} = \left(\sum_m \gamma_m \hat{I}_{AE}^m + \sum_{\varepsilon} \alpha_{\varepsilon} \hat{I}_{\varepsilon} \right) \left(1 + \sum_{\varepsilon} \beta_{\varepsilon} \hat{I}_{\varepsilon} \right). \quad (5.20)$$

Коефіцієнти $\{\beta\}$ обчислюються регресійним методом.

Такий підхід до врахування міжелементних впливів є формальним, тому що не відповідає на питання які конкретно елементи в зразках слід включати в формулу (5.20) в якості впливу. Чисто формальне введення в формулу (5.20) факторів впливу, є підгонкою і тому є неприпустимим.

Звичайно, якщо є будь-які фізичні міркування або моделі, з яких можна зробити висновок про вплив одного елемента на інший, то вони допомагають визначитись з переліком елементів, що чинять вплив у формулі (5.20).

Тут велику роль відіграє аналітичний досвід і ерудиція оператора.

У багатьох випадках вплив того чи іншого елемента на аналізований елемент допомагає обчислити коефіцієнти кореляції r для кожного градуовального зразка:

$$r_{AE-IE}^g = \frac{\sum_{n=1}^N \hat{I}_{AE,n}^g - \overline{\hat{I}_{AE}^g} \quad \hat{I}_{IE,n}^g - \overline{\hat{I}_{IE}^g}}{\sqrt{\sum_{n=1}^N \hat{I}_{AE,n}^g - \overline{\hat{I}_{AE}^g}^2 \quad \sum_{n=1}^N \hat{I}_{IE,n}^g - \overline{\hat{I}_{IE}^g}^2}}, \quad (5.21)$$

де індекс g – нумерує градуовальний стандартний зразок, AE – позначає аналізований елемент (analyzed element), IE – позначає елемент впливу (influencing element), N – число паралельних вимірювань відповідних відносної інтенсивності, $\overline{\hat{I}^g}$ – середнє арифметичне: $\overline{\hat{I}^g} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \hat{I}_n^g$.

Якщо модуль коефіцієнта кореляції r_{AE-IE}^g є близький до 1, то це може бути підставою для висновку про можливість дії з боку елемента впливу на аналізований елемент в даному градуєвальному зразку.

Дуже важливим при обчисленнях коефіцієнта кореляції є досить велике число паралельних вимірювань, – не менше $10N \geq 10$.

Слід також чітко розуміти, що наявність виявленого кореляційного зв'язку ще не дає підстави однозначно стверджувати, що має місце саме вплив одного елемента на інший.

Можливо, що наявність зв'язку з цим вказує на дію ще одного, третього, невідомого фактора.

5.1.3.2 Атомно-абсорбційний спектральний аналіз

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз (ААА) і атомно-флуоресцентний спектральний аналіз (АФА). У цих методах пробу перетворюють на пару в атомізаторі (полум'я, графітової трубки, плазмі стабілізованого ВЧ або СВЧ-розряду).

В атомно-абсорбційному спектральному аналізі світло від джерела дискретного випромінювання, проходячи через цей пар, послаблюється і в міру ослаблення інтенсивності ліній визначуваного елемента судять про концентрацію його в пробі.

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз проводять на спеціальних спектрофотометрах.

Методика проведення ААА в порівнянні з іншими методами значно простіша, для нього характерна висока точність визначення не тільки малих, але і великих концентрацій елементів в пробах.

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз з успіхом замінює трудомісткі і тривалі хімічні методи аналізу, не уступаючи їм в точності.

В АФА атомні пари проби опромінюють світлом джерела резонансного випромінювання і реєструють флуоресценцію визначеного елемента.

Для деяких елементів (Zn, Cd, Hg та ін.) відносні межі їх виявлення цим методом досить малі ($10^{-5} \dots 10^{-6} \%$).

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз дозволяє проводити вимірювання ізотопного складу. Ізотопний склад цих елементів можна вимірювати на звичайних спектральних приладах за допомогою джерел світла, які дають тонкі спектральні лінії (порожнистий катод, безелектродні ВЧ і СВЧ-лампи). Для проведення ізотопного спектрального аналізу більшості елементів потрібні прилади високої роздільної здатності (наприклад, еталон Фабрі-Перо).

Ізотопний спектральний аналіз можна також проводити по електронно-коливальних спектрах молекул, вимірюючи ізотопні зрушення смуг, що досягають у ряді випадків значної величини. Значну роль ААА грає в атомній техніці, виробництві чистих напівпровідникових матеріалів, надпровідників тощо. Методами ААА виконується більш 3/4 всіх аналізів в металургії.

За допомогою квантометрів проводять оперативний (протягом 2...3 хв) контроль в ході плавки в мартенівському і конвертерному виробництвах.

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз застосовується в криміналістиці і медицині, у дослідженні складу верхніх шарів атмосфери, при розділенні ізотопів, а також у приладобудуванні.

Метод атомно-абсорбційного аналізу (ААА) оснований на резонансному поглинанні світла вільними атомами, що виникає при пропусненні пучка світла через шар атомного пара.

Селективно поглинаючи світло на частоті резонансного переходу, атоми переходять з основного стану в збуджений, а інтенсивність проходу пучка світла на цій частоті експоненціально убуває за законом Буггера-Ламберта:

$$I = I_0 \cdot e^{-kh},$$

де k – коефіцієнт поглинання світла; h – товщина поглинаючого шару.

При практичних вимірах зазвичай користуються значенням оптичної щільності поглинання:

$$D = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = kh \cdot \lg e = 0,4343 kh.$$

Для застосування цього співвідношення в кількісному хімічному аналізі необхідно встановити зв'язок між коефіцієнтом поглинання k і концентрацією атомів в поглинає шарі.

У сучасній техніці атомно-абсорбційного аналізу використовуються два способи атомізації – атомізація в полум'я і електричних атомізаторах [23-25].

Атомізація в полум'ї. Для отримання полум'я використовують різні комбінації горючих газів з окислювачами, наприклад водню, пропану або ацетилену з повітрям або оксидом азоту.

Кисень в чистому вигляді майже не застосовують як окислювач, оскільки суміші горючих газів з ним мають дуже високу швидкістю горіння, практично не піддаються контролю.

У практиці атомно-абсорбційного аналізу найбільше застосування отримали два полум'я: повітряно-ацетиленове і полум'я оксиду азоту з ацетиленом. Ці дві газові суміші взаємно доповнюють один одного і спільно дозволяють визначати приблизно 70 елементів.

Повітряно-пропанове полум'я придатне в основному для визначення лужних металів; кадмію, міді, свинцю, срібла і цинку.

Первинна реакційна зона (рис.5.17, поз.1) для аналізу не використовується, оскільки температура в ній менше 1000 °С.

Зона внутрішнього конуса (2) сприятлива для вимірювання атомної абсорбції елементів, що утворюють термостійкі оксиди і гідроксиди (алюмінію, молібдену, тощо).

Вторинна реакційна зона (3) краща для вимірювання атомної абсорбції елементів, що не утворюють термостійких оксидів (мідь, срібло, цинк, марганець тощо).

Вимірювання в цій зоні характеризується найбільшою стабільністю і найменшими шумами.

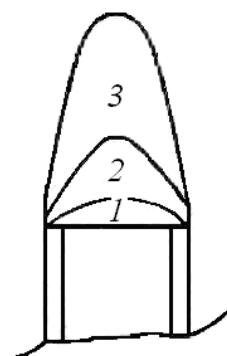


Рисунок 5.17 – Зони ламінарного полум'я: 1 – первинна реакційна; 2 – внутрішнього конуса; 3 – вторинна реакційна зона

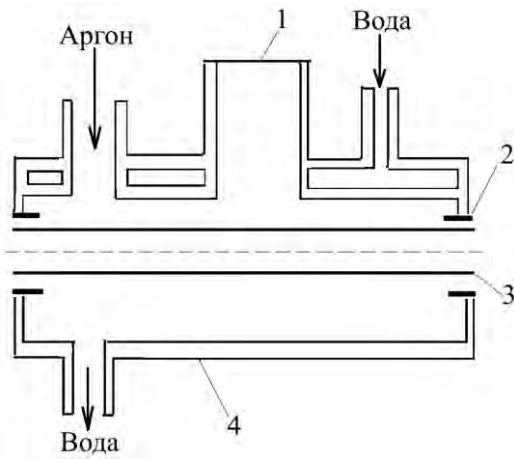


Рисунок 5.18 – Графітова піч Массмана:

1 – вікно для контролю температури;
2 – електричні контакти; 3 – тонкостінна графітова труба; 4 – металевий кожух

Утворення вільних атомів в полум'ї є наслідком великої сукупності процесів, включаючи:

- отримання аерозолу з розчину аналізованої проби;
- випаровування розчинника з крапельок аерозолу;
- випаровування твердих частинок аерозолу і дисоціацію молекул на атоми;
- процеси збудження і іонізації атомів, а також утворення нових сполук в результаті

реакцій з радикалами, аніонами, атомами кисню і вуглецю, наявними в полум'я.

Незважаючи на простоту цього способу атомізації, він має ряд серйозних обмежень, обумовлених іншими реакціями в полум'я і малою тривалістю перебування частинок в ньому (10^{-3} с).

Крім того, полум'я небезпечно в роботі і вимагає витрат досить великих об'ємів газоподібного пального і окислювача.

Дешевшими, безпечними і ефективними у багатьох відношеннях виявилися електротермічні атомізатори.

Атомізація в електротермічних атомізаторах. Дуже простою в експлуатації є тонкостінна графітова піч, схема якої показана на рис.5.18.

Аналізовану пробу у вигляді розчину дозують мікропіпеткою в кількості 5...100 мкл через центральний отвір на стінку холодної печі, кінці якої закріплені всередині масивних графітових контактів.

Піч постійно обдувається потоком аргону, що оберігає її від обгорання і сприяє видаленню випареної проби з атомізатора.

Після висушування проба випаровується до атомів, і атомний пар заповнює всю трубку.

Температура графітової печі регулюється спеціальним електронним пристроєм з програмним управлінням.

Зазвичай температурну програму по часу можна розділити на 3 етапи: висушування проби, озолення (піроліз органічних компонентів і видалення деяких інших компонентів матриці), атомізація, тобто власне випаровування і перехід визначається елемента в стан атомного пара.

Кожному етапу відповідає своя оптимальна температура. Необхідність в такій ступінчастій температурній програмі пов'язана з тим, що на стадіях висушування і озолення часто спостерігається інший сигнал абсорбції, обумовлений розсіюванням зондуючого випромінювання димом, частинками золи тощо.

Атомізація проби в графітовій печі в залежності від фізико-хімічних особливостей визначених елементів і матриць проби може відбуватися двома шляхами:

- проба спочатку випаровується з нагрітої поверхні атомізатора, а потім дисоціює на елементи в газовій фазі;
- проба спочатку термічно дисоціюють до відповідних оксидів, які потім відновлюються до металу, або вуглецем до твердофазної реакції на межі поверхонь: $MO + C \rightarrow M + CO$ або оксидом вуглецю: $MO + CO \rightarrow M + CO_2$

Метод атомної абсорбції з застосуванням електротермічного атомізатора забезпечує рекордно низькі межі виявлення за багатьма елементами.

Їх чисельні значення коливаються для різних елементів від десятих до десятитисячних доль нанограма в одному міліметрі розчину проби, досягаючи іноді в абсолютному вираженні значення $10^{-12} \dots 10^{-4}$ г.

Для вимірювання атомної абсорбції застосовують однопроменеві і двопробеневі атомно-абсорбційні спектрофотометри (аналізатори), рис.5.19.

Будова і принципи дії атомно-абсорбційних аналізаторів.

Схема однопроменевого атомно-абсорбційного спектрофотометра показана на рис. 5.20.

Світло від джерела світла (1) довжиною хвилі, відповідної лінії поглинання досліджуваного елемента, пропускають через полум'я, в яке вприскується дрібнодисперсний аерозоль розчину проби (10, 11).



Рисунок 5.19 – Зовнішній вигляд атомно-абсорбційного автоматизованого спектрофотометру AAS-3 (Німеччина) з полум'яною атомізацією

Для збільшення продуктивності спектрофотометри забезпечуються пристроями цифрового друку (7) і автоматичної подачі зразків.

Інтенсивність резонансного випромінювання вимірюють двічі: до розпилення аналізованого зразка в полум'я і в момент його розпилення. Різниця цих двох відліків і визначає значення аналітичного сигналу.

На рис.5.21 показана схема двохпроменевого атомно-абсорбційного спектрофотометра.

У таких приладах пучок резонансного випромінювання за допомогою обтюратора і поворотних дзеркал ділиться на два пучки, один з яких (II) далі проходить через атомізатор, а другий (I) – в обхід його.

У полум'ї проба утворює атомні пари, які поглинають падаюче випромінювання в відношенні, прямо пропорційному його концентрації.

Випромінювання резонансної лінії виділяють із спектру за допомогою монохроматора (2) і направляють на фотоелектричний детектор (3) (зазвичай – фотопомножувач).

Вихідний сигнал детектора після посилення (4) реєструють

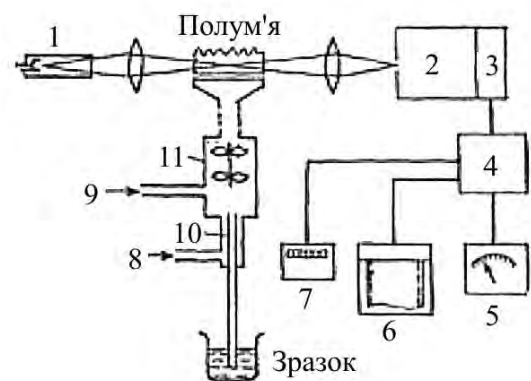


Рисунок 5.20 – Схема атомно-абсорбційного спектрофотометра: 1 – джерело світла; 2 – монохроматор; 3 – детектор; 4 – підсилювач; 5 – індикатор; 6 – самописець; 7 – цифродрукувальний пристрій; 8, 9 – відповідно, введення окислювача та палива; 10 – розпилювач; 11 – розпилююча камера

Потім обидва пучки поперемінно направляються на вхідну щілину монохроматора і по черзі (через зрушення по фазі) детектуються, посилюються і порівнюються один з одним.

На виході такого приладу відраховується безпосередньо значення поглинання: $D = \lg(I_0/I)$.

Відтворюваність вимірювань атомно-абсорбційного сигналу в полум'я, що досягається за допомогою двохпроменевого сигналу в полум'я, що досягається за допомогою значенням стандартного відхилення 0,2...0,5%.

При тих же умовах однопроменеві прилади лише в рідкісних випадках дозволяють виміряти сигнал з похибкою 1%.

У більшості варіантів атомно-абсорбційних спектрометрів визначаються елементи з точно взятої наважки.

Кількісний аналіз атомно-абсорбційним методом виконується за допомогою градуювальних графіків, побудованих за стандартними розчинами, найчастіше стандартні розчини готують з солей відповідних металів.

В даний час ААА використовують для визначення важких металів при проведенні сертифікаційних з важких металів харчових продуктів і продовольчої сировини. Для цього використовують атомно-абсорбційні спектрометри «Спектр 5-1», а також прилади фірм Hitachi.

Метод оснований на озоленні (мінералізації) проби, розчинені зольного залишку, введенні приготованого розчину в атомізатор (полум'я або електротермічний) і вимірюванні абсорбційних сигналів на частоті, відповідній аналітичній лінії. Пропорційні концентрації речовини, що визначається в розчинах, градууюють в одиницях концентрації по розчинам порівняння.

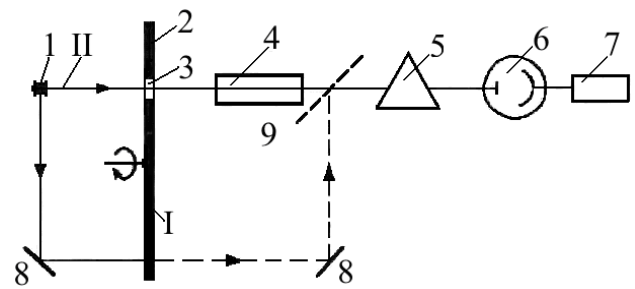


Рисунок 5.21 – Схема двохпроменевого атомно-абсорбційного спектрофотометра: 1 – джерело світла; 2 – диск-переривач; 3 – вікно в диску; 4 – атомізатор; 5 – монохроматор; 6 – фотопомножувач; 7 – електронна схема реєстрації; 8 – пово-ротні дзеркала; 9 – напівпрозоре дзеркало; I, II – потоки випромінювання

Не дивлячись на те, що атомно-абсорбційний спектральний аналіз застосовується на практиці доволі тривалий час, даний метод не втрачає своєї популярності. Так, останнім часом, поширення набули емісійні та мас-спектрометричні методи спектрального аналізу, основані на збудженні атомів і їх іонізації в аргонівій плазмі індукційних розрядів, а також в лазерній іскрі.

5.1.3.3 Інфрачервона спектроскопія

Метод інфрачервоної (ІЧ) Фур'є-спектроскопії є одним із сучасних фізичних методів ідентифікації матеріалів різного походження, хімічних сполук, вивчення будови молекул, кількісного і якісного аналізу домішок в матеріалах за характерними смугами поглинання в інфрачервоній області спектру [26–30].

Він застосовується для проведення досліджень коливальних спектрів алмазів, алмазоподібних матеріалів, полікристалів, плівок і інших об'єктів з метою їхньої ідентифікації, визначення фазового та домішкового складу.

Метод топографування прост ться. За рахунок вимірювання серії спектрів із ряду локальних просторових поверхневих областей досліджуваних зразків в результаті її застосування стає можливим відслідковувати просторово детерміновані зміни в їх структурних характеристиках та хімічному складі.

Достатньо часто спектральне картографування є єдиним шляхом, яким можна отримати таку детальну інформацію. Технологія спектрального картографування дозволяє отримувати значну кількість спектральних вимірювань швидко і в автоматичному режимі.

За допомогою функціонального поєднання складових частин картографічної системи – ІЧ-мікроскопу, моторизованого столика, відеокамери орового розподілу значень інтенсивності коливальних смуг або ж спектральне картографування в інфрачервоній мікроспектроскопії – це потужна аналітична технологія, що динамічно розвиває та відповідного програмного забезпечення можливо ефективно аналізувати складні композитні мікроспектроскопічно розмірні зразки.

До складу сучасного комплексу ІЧ-Фур'є спектроскопії (на прикладі приладу Nicolet Instrument Corporation – Nexus) входить спектрометр Nicolet 6700 (рис.5.22) та узгоджений із ним ІЧ-мікроскоп Nicolet Continuum (рис.5.23).

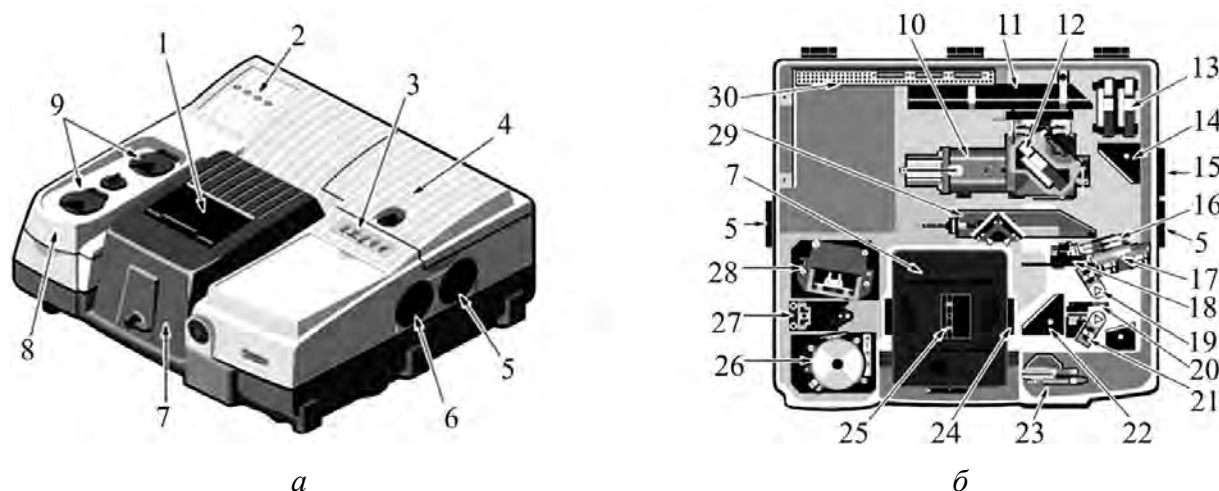


Рисунок 5.22 – Зовнішній вигляд (а) та будова (б) ІЧ-Фур'є спектрометра Nicolet 6700:

1 – зсувні дверцята, 2 – індикатори стану, 3 – кнопки для збору даних, 4 – відсік для світлоподільника та десиканту; 5 – емісійний порт для зовнішнього джерела; 6 – отвір для зовнішнього променя; 7 – кюветне відділення; 8 – відсік детектора; 9 – отвори для заповнення детектора; 10 – інтерферометр; 11 – лазер; 12 – світлоподільник; 13 – місце зберігання світлоподільника; 14 – фіксоване дзеркало або додаткова емісійна оптика; 15 – зовнішній емісійний порт; 16 – колесо фільтра; 17 – діафрагма; 18 – колеса з енергетичними екранами; 19 – джерело ІЧ-випромінювання; 20 – оптика для вибору джерела; 21 – джерело ближнього ІЧ-випромінювання; 22 – фіксоване дзеркало; 23 – порт StabIR; 24 – поляризатор; 25 – тримач зразка; 26 – передній детектор; 27 – дзеркало детектора; 28 – задній детектор; 29 – оптика; 30 – електроніка.

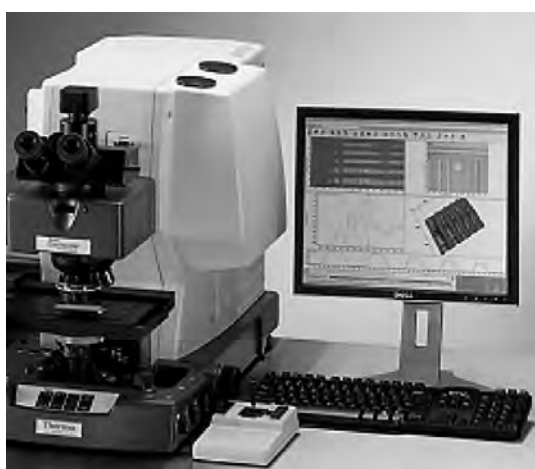


Рисунок 5.23 – Зовнішній вигляд ІЧ-мікроскопу Nicolet Continuum

Використання аналітичного приладу дає ряд переваг, зокрема: високе значення відношення сигнал/шум та короткий час сканування. Спектрометр дозволяє проводити реєстрацію в середній ІЧ області а також у дальній та ближній, повний можливий діапазон сканування перекриває спектральну область від 27000 см^{-1} до 100 см^{-1} .

Максимальна роздільна здатність приладу – $0,125 \text{ см}^{-1}$.

Відношення сигнал/шум від піку до піку (сканування 1 хв. при роздільній здатності 4 см^{-1}) – 50000/1.

Точність за хвильовим числом – $0,01 \text{ см}^{-1}$. Швидкість сканування 10^5 скан/с. Таким чином в межах одного комплексу можливо реалізувати вимірювання різних властивостей зразків.

В базовій камері для макрооб'єктів спектрометру Nicolet 6700 вимірюються спектри поглинання.

Використовуючи спеціальні приставки, реалізовується вимірювання відбивання, в залежності від кута та порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ), методу зручного для експрес-аналізу.

Як активний елемент в приставці ППВВ використовують кристал алмазу, що дуже ефективно при дослідженні надтвердих матеріалів.

Дослідження мікрооб'єктів та мікророзмірних областей виконується при застосуванні мікроскопу Nicolet Continuum.

Із його застосуванням можливо реалізувати вимірювання спектрів поглинання, порушеного повного відбивання та нормального відбивання.

Зчитування інформації відбувається із квадратної області досліджуваного зразка розміром від 50 до 150 мкм, варіювання розмірів області сканування дозволяє розділяти окремі зерна чи вкраплення в зернистих чи неоднорідних зразках відповідно.

Також, можливо дослідити макрооб'єкт під мікроскопом, провести картографування всього зразку вимірюючи певний спектроскопічний параметр у певній просторовій області зразка від точки до точки чи побудувати розподіл вимірюваного параметра по загальній площі зразка.

Використовуючи спеціальні приставки, реалізують вимірювання відбивання, в залежності від кута падіння та порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ) в діапазоні $7000 \dots 650 \text{ см}^{-1}$.

Як активний елемент в приставці ППВВ використовують кристал алмазу, що дуже ефективно при дослідженні надтвердих матеріалів.

Еванесцентна (стояча) хвиля, що утворюється в такій приставці, дозволяє аналізувати алотропні вуглецеві матеріали на глибину близько 1...2 мкм.

Для дослідження функціонального покрову вихідних та плазмохімічно модифікованих вуглецевих плівкових конденсатів ефективно використовують приставка спектроскопії дифузного розсіяння (ДР) (DR) (Collektor™ II) в ІЧ діапазоні 7000...400 см⁻¹.

Метод ІЧ-Фур'є спектроскопії включає отримання, дослідження та застосування спектрів випускання, поглинання і відбиття в інфрачервоній області спектра (0,76...1000 мкм).

ІЧ-Фур'є спектроскопії призначений, головним чином, для вивчення молекулярних спектрів, тому що в ІК-області розташовано більшість коливальних і обертальних спектрів молекул.

Найбільш широкого поширення набуло дослідження ІЧ-спектрів поглинання, що виникають при проходженні ІЧ-випромінювання через речовину. При цьому селективно поглинається енергія на тих частотах, які збігаються з частотами обертання молекули як цілого, а в разі кристалічного з'єднання з частотами коливань кристалічної решітки.

ІК-спектр поглинання – ймовірно, унікальна в своєму роді фізична властивість. Не існує двох сполук, за винятком оптичних ізомерів, з різними структурами, але однаковими ІЧ-спектрами.

У деяких випадках, таких як полімери з близькою молекулярною вагою, відмінності можуть бути практично непомітні, але вони завжди є.

У більшості випадків ІЧ-спектр є "відбитком пальців" молекули, який легко відрізнити від спектрів інших молекул.

Крім того, що поглинання типове для окремих груп атомів, його інтенсивність прямопропорційна їх концентрації.

Таким чином вимірювання інтенсивності поглинання дає після простих обчислень кількість даного компонента в зразку. ІК-спектроскопія застосовується в дослідженні будови напівпровідникових матеріалів, полімерів, біологічних об'єктів і безпосередньо живих клітин.

У молочній промисловості метод інфрачервоної спектроскопії застосовують для визначення масової частки жиру, білка, лактози, сухих речовин, точки замерзання тощо.

Рідка речовина найчастіше знімають у вигляді тонкої плівки між кришками з солей NaCl або KBr.

Тверду речовина найчастіше знімають у вигляді пасти в вазеліновій олії. Розчини знімають в розбірних кюветах.

Таким чином встановлено, що для проведення структурного аналізу покриттів у приладобудуванні найбільш часто вживаними та використовуваними є наступні методи: рентгеноструктурний аналіз, рентгенофлуоресцентний аналіз, спектральний аналіз (емісійний, атомно-абсорбційний, інфрачервоної спектроскопії, тощо).

5.2 Дослідження оптичних характеристик покриттів

Розвиток оптики тонкошарових покриттів тісно пов'язаний з прогресом в оптичному приладобудуванні, квантовій електроніці, спектроскопії, голографії.

Оптичні покриття використовуються для отримання високих коефіцієнтів відбивання (дзеркальні покриття), для збільшення пропускання і покращення контрастності оптичних систем (просвітлюючі покриття), для спектрального і енергетичного розділу і суміщення оптичних сигналів та їх хроматичної корекції (вузькосмугові, смугові, відрізаючі фільтри), для поляризації випромінювання (інтерференційні поляризатори) і т.д.

Останнім часом в Україні досягнуто суттєвих успіхів у вдосконаленні методів отримання плівок з відтворюваними оптичними характеристиками.

Поряд з традиційними методами (хімічним, електрохімічним, іоно-плазмовий, термічного випаровування), широке розповсюдження отримали методи електронно-променевого та іонізаційного випаровування у вакуумі, які дозволяють отримувати плівки тугоплавких окисів металів та напівпровідників.

Розвиток нових методів отримання плівок для оптичних цілей, вдосконалення технологічного обладнання, а також розширення номенклатури плівкових матеріалів, в значній степені стимулював розробку нових методів дослідження та контролю оптичних характеристик покриттів. Тому, високоточне дослідження таких характеристик оптичних покриттів, як віддзеркалююча здатність, стійкість до дії випромінювання, та інше, на сьогодні є необхідною умовою контролю виробів в яких такі покриття використовуються.

5.2.1 Віддзеркалююча здатність покриття

Хімічний склад плівки відіграє важливу роль, проте різні технології обробки по різному діють на той або інший склад. Так, найкращі результати виходять при використанні алюмінію найвищої якості або деяких алюмінієвих сплавів, виготовлених на високочистій алюмінієвій основі.

Деякі технологічні процеси взагалі не можуть ефективно використовуватися для обробки матеріалу низької чистоти. Наприклад, вміст заліза у високочистому алюмінії робить значний вплив на дзеркальну відбивну здатність алюмінію, який піддається хімічному глянсуванню за допомогою технологічного процесу Ерфтверк, особливо якщо метал обпалюється при нижчій температурі.

За наявності в металі більше 0,032% заліза спостерігається різке погіршення відбивної здатності, ця закономірність була встановлена в Німеччині при виробництві болванок Ерфталъ і Ремірал з алюмінію, що містить менше 0,035% заліза і 0,04% кремнію. В результаті якості глянсування металу з цією чистотою у ванні Ерфтверк не гірша за якість надчистого матеріалу [31].

В той же час в сплаві 99,9% Al – 0,5% Mg, присутність навіть 0,025...0,035% кремнію або заліза призводила до значного погіршення якості глянсового покриття, що, можливо, було результатом присутності MgSi. Виняток становили випадки, коли після хімічної обробки у ванні Ерфтверк і анодування цей сплав піддавався гомогенізації, при 590...600 °C упродовж однієї години.

Подальше зменшення чистоти алюмінію до 99,85% призводить до значного погіршення відбивних якостей, що отримуються за допомогою процесу хімічної обробки Ерфтверк.

Вміст міді більше 0,06% призводить до істотного погіршення відбивних властивостей, при використанні обробки Ерфтверк, проте присутність кремнію і магнію в кількості до 0,3% взагалі не роблять жодного впливу, так само як і присутність титану до 0,3%, а кількість цинку при присутності в твердому розчині може навіть перевищувати значення 0,3%.

Розчини на основі фосфорної і азотної кислоти дозволяють з одного боку отримати добрі результати обробки для алюмінію комерційної чистоти і багатьох кованих металів при досить вираженій втраті відбивної здатності після анодування. Американський досвід виробництва глянцевого анодованого алюмінію [32] в електронній промисловості, так само в основному відноситься до сплавів цього типу, приклади яких наведені в табл.5.1, 5.2.

З іншого боку практичний досвід показує, що для алюмінію з чистотою 99,7...99,85% можуть бути отримані такі ж результати, як і для надчистого алюмінію.

Так, найбільшу відбивну здатність і товщину покриття, що годиться для забезпечення захисту проти зношення і корозії, тобто приблизно 10 мкм, можна отримати шляхом анодування високочистого металу і високочистих сплавів алюмінію і магнію із складом для хімічної обробки на основі азотної кислоти і біфториду амонію.

Таблиця 5.1 – Відбивна здатність алюмінію і його сплавів, підданих електроглясуванню за допомогою технології Брітал

Метал основи	Відбивна здатність	
	Загальна %	Дзеркальна % (відносно срібного дзеркала)
Al (99,99%)	86	83...84
+ 0,5% Mg	86	83...84
+ 2,0% Mg	85,5...86,5	82...83

Таблиця 5.2 – Відбивна здатність алюмінію, підданого хімічній обробці до і після анодування з різною товщиною покриття

Технологічний процес Алуполь IV					Ерфтверк (12 сек, 54...56 °С)			
Метал основи	Товщина основи, мм	Товщина анодного покриття, мкм	Метал, що видаляється, г/м	Віддзеркалююча здатність, %	Дзеркальна відбивна здатність (відносно срібного дзеркала), %	Метал, що видаляється, г/м	Віддзеркалююча здатність, %	Дзеркальна відбивна здатність (відносно срібного дзеркала), %
Al 99,5%	–	–		90,0	83,6		63,1	12,0
	0,08	2	26	79,0	61,0	64	55,8	9,0
	0,2	5		75,2	53,0		49,0	6,0
	0,4	10		66,7	41,0		38,7	4,5
	0,6	15		59,0	31,0		35,9	4,0
Al 99,8%	–	–		90,0	84,3		82,0	36,0
	0,08	2	29	82,8	73,0	71	77,2	34,0
	0,2	5		81,4	67,0		74,7	30,0
	0,4	10		79,5	58,0		73,3	26,5
Al 99,8%	0,6	15		77,1	53,0		71,8	22,5
Al 99,99% + 2,0%Mg	–	–		90,7	85,4		90,8	88,0
	0,08	2	18	85,4	80,8	61	86,4	82,5
	0,2	5		85,0	79,0		86,4	81,1
	0,4	10		84,7	75,4		86,2	78,8
	0,6	15		84,5	74,0		86,2	76,8
Al 99,99%+ 2,0%Mg	–	–		91,3	87,4		91,3	87,0
	0,08	2	31	85,9	79,1	67	86,4	79,5
	0,2	5		85,4	71,8		85,9	77,5
	0,4	10		84,0	68,6		85,7	76,0
	0,6	15		82,5	66,5		85,0	71,5

На практиці найчастіше доводиться шукати компроміс між якістю блиску і захисними якостями покриття. Для багатьох сплавів покриття 10 мкм є занадто товстими для отримання відповідної якості кінцевої обробки.

Тому в результаті дослідження [34], проведеного в США компанією Ford Motor, визнана необхідність збільшити товщину анодного покриття вироблюваних компанією деталей з 3 мкм до 7,5 мкм.

Це стало можливим завдяки розробці сплавів 5457 і 5557, в яких можна використати велику товщину анодного покриття без втрати блиску.

Вплив складу сплаву на дзеркальну здатність є досить вираженим, проте, різним для розчину Алуполь на основі фосфорної і азотної кислоти і розчину Ерфтверк на основі азотної кислоти і біфториду амонію.

У першому випадку алюміній, що має комерційну чистоту, може бути підданий хімічній обробці до досягнення високої відбивної здатності, яка, проте, істотно зменшується після анодування.

Високочистий алюміній і його сплави можуть бути піддані анодуванню після обробки Алуполь з мінімальною втратою віддзеркалюючої здатності.

За допомогою процесу Ерфтвер може здійснюватися обробка тільки високочистого алюмінію і його сплавів. Загалом, сплав з вмістом магнію 0,5% має дещо меншу відбивну здатність, чим сплав із вмістом магнію 2%, проте останній має кращі механічні якості.

В Європі використовується деяка кількість сплавів на основі високочистого алюмінію, що містять до 5% магнію.

У Великобританії ці сплави увійшли до використання значно пізніше, проте більшість компаній, що займаються виробництвом алюмінію, виготовляли сплави на основі високочистого алюмінію і магнію у формі листів, при цьому для екструдювання використовувалися високочисті сплави алюмінію, магнію і кремнію.

Метою додавання магнію і магнію з кремнієм є збільшення міцності, найбільш типовим прикладом є сплави Al – 1% Mg для глясової правки, що мають механічні властивості, схожі зі сплавом 3003 (Al – 1,25% Mn).

Інтерес, що проявився, до високоміцних матеріалів для виготовлення деталей приладів машин привів до розробки сплавів на основі алюмінію, цинку, магнію і міді, особливо в Північній Америці.

Для високочистого алюмінію велику роль грає розмір зерен, із-за тенденції до їх росту. Розмір зерна залежить від деформації перед випаленням і від, власне, умов випалення. Таким чином, дуже важливим моментом є уточнення у постачальника типу дрібнозернистого матеріалу і, по можливості, діапазону допустимих розмірів зерна.

Оптичні властивості аморфних плівок кремнію і кремній-германієвого сплаву. Дослідження оптичних властивостей аморфного кремнію і сплавів на його основі, зокрема з германієм, цікаво для застосування в якості високозаломлюючого матеріалу для оптичних покриттів.

Ці покриття передбачалося використати як дзеркала для потужних напівпровідникових лазерів. Дійсно, надійність потужних (~1 Вт) напівпровідникових лазерів визначається, зокрема, і багат шаровим інтерференційним дзеркалом, що формується на торці структури.

У зв'язку з цим до матеріалів, використовуваних в таких оптичних покриттях, пред'являються вимоги, що забезпечують високу стійкість до випромінювання аж до $\sim 1 \text{ МВт/см}^2$.

Використання аморфного кремнію як високозаломлюючого шару в інтерференційних дзеркалах структур на основі твердих напівпровідникових розчинів типу $A_{III}B_V$ має важливі переваги в порівнянні з чисто діелектричними дзеркалами.

По-перше, – це порівняно мала товщина покриття в цілому, обумовлена високою величиною відбиття на межі розділу аморфний кремній – діелектрик, показників заломлення, що мають велику різницю. Товщина оптичного дзеркального покриття буває критичним параметром в структурах, у яких вихідний промінь має велику апертуру.

По-друге, зазвичай довжина хвилі випромінювання напівпровідникового лазера на основі $A_{III}B_V$ знаходиться в області 1 мкм – близькій до області прозорості $a\text{-Si}$, тобто з прийнятно низьким коефіцієнтом поглинання.

Враховуючи, що оптичні властивості аморфного кремнію сильно залежать від умов отримання, ретельний підбір умов отримання може дозволити оптимально зменшити поглинання $a\text{-Si}$ і підвищити надійність лазерної структури в цілому. У роботах [35-37] повідомлялося про успішне функціонування потужних лазерних структур InGaAs/GaAs/InGaP , випромінюючих на довжині хвилі 980 нм, в яких використовувалися дзеркала на основі $a\text{-Si}$.

Відомо, що фундаментальними чинниками, що впливають на властивості a -Si, є: концентрація дефектів типу обірваного зв'язку і наявність домішок.

Ізовалентне легування аморфного кремнію германієм з концентраціями до ~10 ат. % дозволяє стабілізувати властивості a -Si і зменшити оптичні постійні матеріалу, зокрема показник поглинання, у ближній ІЧ-області.

Крім того, дослідження фундаментальних властивостей аморфних плівок SixGex мають нині особливу актуальність з точки зору формування на їх основі багат шарових наноперіодичних структур – аморфних аналогів композиційних надграток і перспективою створення активних плівкових приладів квантової електроніки.

У роботі [38] розглядається вплив умов отримання методом електронно-променевого випару на оптичні властивості a -Si і їх зміна при введенні ізовалентного германію до 15 ат. %.

Тонких (~1 мкм) плівок аморфних сплавів кремній-германій отримували при спільному випарі Si і Ge з двох незалежних джерел в серійній вакуумній установці ВУ-1А.

Випар кремнію здійснювався електронним променем випарника УЭЛИ-1. Випар германію проводився резистивно з вольфрамового човника. Отримання плівок a -SixGex різного складу здійснювалося при зміні швидкості випару Ge, тоді як швидкість випару кремнію підтримувалася постійною.

Швидкість випару германію фіксувалася за допомогою системи контролю за типом кварцового резонатора, а контроль товщини плівки a -SixGex здійснювався за допомогою системи фотометричного контролю СФКТ-751В.

За допомогою рентгенівського спектрального флуоресцентного аналізу визначався склад і товщина плівок a -SixGex, сформованих на полікорових підкладках.

Аналіз проводили на рентгенофлуоресцентному спектрометрі VRA-20R фірми "Carl Zeiss Jena". Виміри показників заломлення і поглинання плівок проводилися методом спектрофотометрії.

Тут були використані плівки, напилені на плавлений кварц, що має показник заломлення 1,46...1,44 в області спектру 0,8...2,4 мкм.

Оптична товщина напилених плівок $a\text{-SiGe}$ була 2...2,5 мкм, що забезпечувало отримання необхідної точності n і k і експериментальне визначення їх дисперсії.

На рис.5.24 показані спектральні залежності показника заломлення n і коефіцієнта екстинкції k плівок $a\text{-Si}$, отриманих методом електронно-променевого випару у вакуумі (ВУ-1А).

У даному випадку (рис.5.24, крива 1) значення і дисперсія показника заломлення плівок $a\text{-Si}$ вище, ніж у кристалічного кремнію ($c\text{-Si}$) і у гідрогенізованого аморфного кремнію ($a\text{-Si:H}$) в досліджуваному інтервалі частот.

Цей факт можна пояснити, враховуючи, що в аморфному кремнію окрім порушення далекого порядку є висока концентрація дефектів матриці: обірвані зв'язки, пори, сторонні домішки тощо.

Розглянемо вплив пір на оптичні властивості плівок $a\text{-Si}$, отриманих при різних температурах підкладки (T_s), швидкості напилення (V_s) і підданих відпалу на повітрі.

Оптичні властивості оксидних плівок.

Дослідження оптичних властивостей оксидних плівок, отриманих електронно-променевою випаром, зокрема ZrO_2 , HfO_2 , цікаві для застосування їх в якості високозаломлюючих матеріалів, а таких як Al_2O_3 , SiO_2 – в якості низькозаломлюючих матеріалів для оптичних покриттів [39].

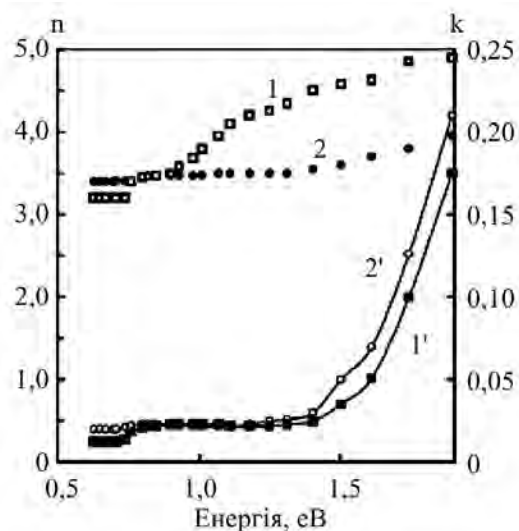


Рисунок 5.24 – Спектральні залежності показника заломлення n (1, 2) і коефіцієнта екстинкції k (1', 2') плівок $a\text{-Si}$, отриманих електронно-променевою випаровуванням при температурах підкладки $T_s = 250$ (1, 1') і 20°C (2, 2')

Ці тонкоплівкові матеріали можуть використовуватися при створенні як дзеркальних, так і просвітлюючих покриттів для потужних напівпровідникових лазерів. Використання просвітлюючих покриттів з дуже низькому рівнем відбиття (менше 0,5%) на обох гранях лазерної структури дозволяє їх застосування в системах із зовнішнім резонатором і відкриває нові можливості дослідження особливостей випромінювання структур і їх застосування.

Така мала величина відбиття може бути досягнута тільки при використанні багатошарових просвітлюючих покриттів, що складаються з високо- і низькозаломлюючих матеріалів.

Найбільш відповідними матеріалами для створення оптичних інтерференційних покриттів напівпровідникових лазерів прийнято вважати оксиди металів і напівпровідників.

Оксиди цирконію і гафнію відносяться до найбільш вживаним високозаломлюючим ($n \geq 2$), а SiO_2 і Al_2O_3 – до низькозаломлюючих ($n \leq 1,5$) матеріалів. Вони характеризуються високою прозорістю, оптичною однорідністю, високою механічною міцністю в порівнянні з плівкоутворюючими матеріалами для інших оптичних застосувань (фторидів, сульфідів). Проте, згідно з даними, оптичні властивості оксидів важких металів (цирконій і гафній) сильно залежать від умов отримання плівок, що пов'язано з порушенням стехіометричного складу в плівках і виникненням оптичної неоднорідності на поверхні і в об'ємі плівки.

Це обмежує відтворюваність оптичних покриттів із заданими характеристиками, призводить до метастабільності останніх в часі. Враховуючи прецизійність створюваних просвітлюючих покриттів з рівнем відбиття менше 0,5%, вивчення впливу умов отримання на структурні неоднорідності і оптичні характеристики плівок є дуже актуальним.

У роботах [40, 41] представлені результати по вивченню морфології поверхні і оптичних властивостей тонких плівок ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 і SiO_2 залежно від умов отримання з метою оптимізації останніх для використання матеріалів в просвітлюючих покриттях лазерів на основі InGaP/GaAs/InGaAs .

Окремі плівки оксидів і просвітлюючі покриття були отримані методом електронно-променевого випару на вакуумній установці ВУ-1А, оснащеної фотометричним контролем товщини СФКТ-751В.

Як підкладинки використовували кремній марки КЭФ-4.5 і арсенід галію марки АГНК-4. Температура підкладинки була 20 і 150 °С, а швидкість напилення плівок VS варіювалася від 1 до 7 нм/с.

Виміри топографії поверхні проводили за допомогою атомно-силового мікроскопа "Topometrix Accurex TM TMX 2100" в контактній моді (максимальний розмір ділянки – 100×100 мкм). Для аналізу даних використовували програмне забезпечення Topometrix SPM Lab. Частина вимірювань проводили на мікроскопі "ScanMultimicroscope-2000" в контактній моді (ділянка – до 49,81×49,81 мкм).

Аналіз даних здійснювали за допомогою пакету Professional Scanning & Analysis Program. Виміри коефіцієнта відбиття покриттів проводили на монохроматорі МДР-12 від 0,8 до 1,2 мкм. Оптичні постійні визначали еліпсометричним методом (ЛЭФ-3М) на довжині хвилі 0,63 мкм.

На рис.5.25 наведені результати атомно-силової мікроскопії з досліджень топографії поверхні плівок ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 і SiO_2 , отриманих електронно-променевим випаром при температурі підкладинки 150°С.

Ці дані показують, що з високозаломлюючих матеріалів плівки HfO_2 , а з низькозаломлюючих – Al_2O_3 мають максимально рівну поверхню.

Для цих плівок характерні лише окремі флуктуації по висоті від 2 до 6 нм. Плівки ZrO_2 характеризуються досить сильно розвиненою поверхнею. Припускаючи, що нерівність поверхні пов'язана з неоднорідністю в об'ємі плівки, можна вважати, що плівки HfO_2 мають бути оптично однорідними.

Видно, що для усіх досліджуваних матеріалів оптимальна температура підкладинки TS відповідає 150 °С.

Вплив швидкості напилення плівок дає загальну закономірність, яка зводиться до того, що при вказаних температурах оптимальна швидкість напилення має бути мінімальною.

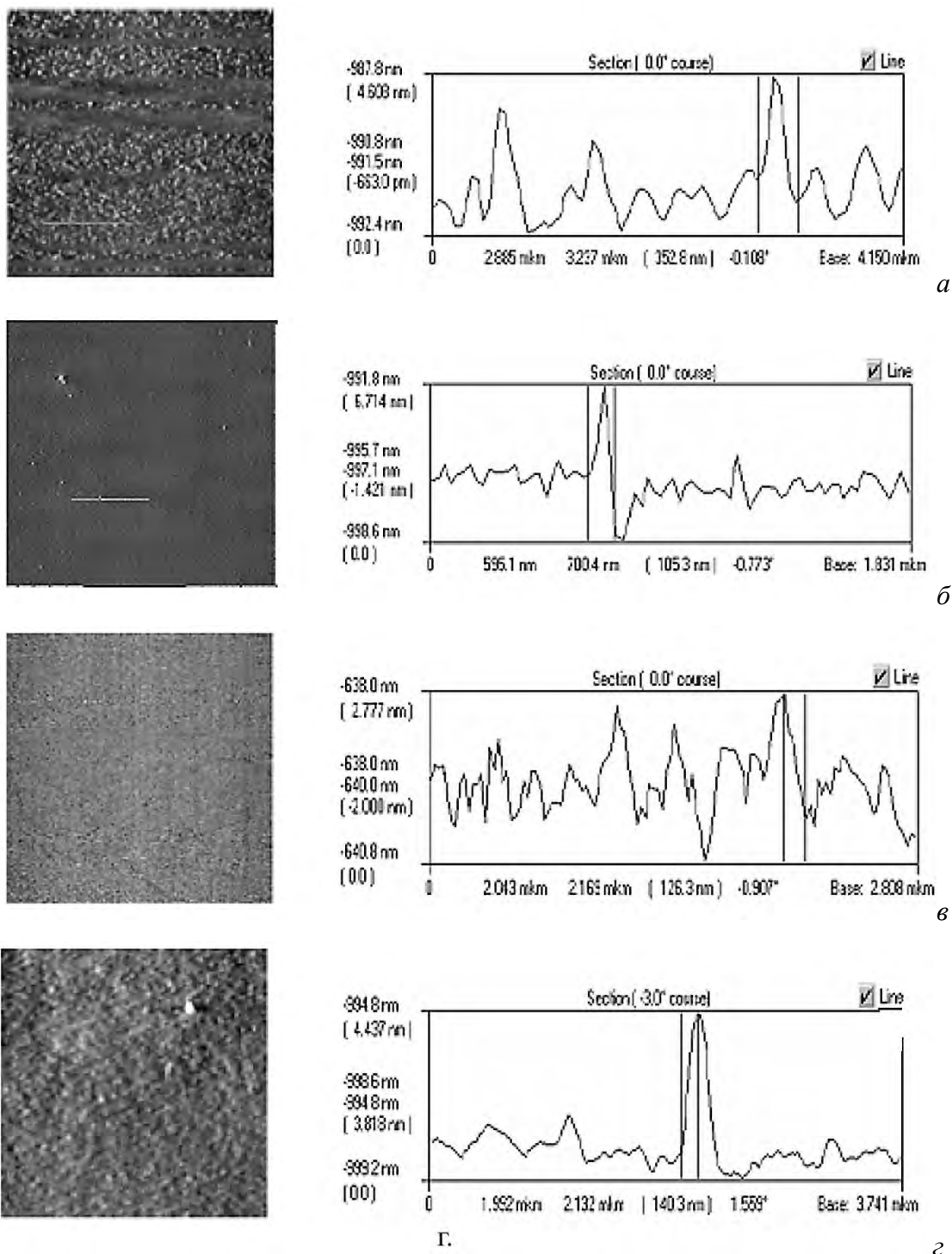


Рисунок 5.25 – Топографія і відповідна лінія профілю поверхні плівок, отриманих електронно-променевим випаром при температурі підкладки 150 °С: ZrO₂ – розмір ділянки 14×45 мкм (а); HfO₂ – розмір ділянки – 6×26 мкм (б); Al₂O₃ – розмір ділянки – 7×3 мкм (в); SiO₂ – розмір ділянки – 6×26 мкм (г)

Збільшенням швидкості напилення веде до росту висоти нерівностей і зменшення показника заломлення плівок.

Методи визначення оптичних властивостей покриттів. Для визначення оптичних характеристик покриттів використовують три способи: спектрофотометрія, колориметричний і візуальний.

Перший спосіб дозволяє визначати спектральний склад випромінювання, спектральні коефіцієнти пропускання і відбиття і яскравість зразків, що відбивають світло.

Вимірювання колориметричним методом оснований на принципі зміщення забарвлених світлових потоків з відомими параметрами (чи зміщення кольорів), при якому досягається ідентифікація визначуваного кольору.

Для кожної області спектру переважно використовують свої прилади.

Так, для характеристики плівок і покриттів у видимій області застосовують спектрофотометр СФ-18, фотометри ФО-1, ФОУ, колориметри фотоелектричні КФО і КФК-2.

Ширший діапазон вимірювань, включаючи видиму і УФ-області, мають спектрофотометри СФ-20 і СФ-26 і фотометри ФМ-59, ФМ-85 і ФМ-99. Останні два прилади працюють і у ближній ІЧ-області.

Проте для ІЧ-області застосовують в основному спеціальні прилади – спектрометри ІКС-29 і ІКС-31.

Для визначення коефіцієнта випромінювання непрозорих матеріалів користуються терморадіометрами ТИС, ТРМ-И і тепловізором АГА-680, а коефіцієнта поглинання сонячного випромінювання a_s – альбедометром М-69.

Для інструментальної оцінки кольору покриттів служать фільтровий колориметр ФМ-104м і компаратор кольору КЦ-2.

Візуальний метод визначення кольору пов'язаний з порівнянням випробовуваних зразків з еталонами або по атласу колірних еталонів.

Блиск покриттів визначають за допомогою фотоелектричних блискомірів ФБ-2 і ФБ-5.

Визначення ґрунтується на вимірюванні фотоструму, що виникає під дією пучка світла, що падає на поверхню покриття під кутом 45° і відбитого від неї.

5.2.2 Стійкість до дії інфрачервоного, світлового та ультрафіолетового випромінювання

Фотохімічне старіння. Ультрафіолетові промені ($\lambda=250\dots400$ нм), що становлять значну частину сонячного випромінювання, чинять сильну руйнівну дію на покриття. Енергія зростає зі зменшенням довжини хвилі випромінювання. В ультрафіолетовій області спектру вона стає сумарною з енергією С-С й інших зв'язків полімерів.

Під дією УФ молекули полімерів переходять в активний, або збуджений стан. При цьому можлива трансформація або енергії, або випромінювання.

У першому випадку світлова енергія переходить в хімічну і можливий розрив відповідних зв'язків (по слабких місцях), що призводить до утворення низькомолекулярних продуктів деструкції.

У другому збуджена молекула може викликати випромінювання з іншою (зазвичай більшою) довжиною хвилі, наприклад, у вигляді теплової енергії.

Чим більше світлової енергії здатне перетворювати полімер в теплову, тим менший квантовий вихід (число розірваних зв'язків на один поглинений квант світла) і тим вище стійкість покриття до фотодеструкції.

Процес деструкції різко прискорюється і ускладнюється в присутності кисню повітря і при підвищенні температури, при цьому утворюються різноманітні продукти окислення і спостерігається зменшення маси матеріалу плівки (рис.5.26).

Зменшення маси пов'язане з інтенсивністю УФ. Стійкість покриттів до УФ-старіння залежить від їх складу.

Найменш схильні до руйнування плінкоуворюючі покриття, що не мають активних функціональних груп: фторопласти, полістирол, поліакрилати, безмастильні поліефіри, полісилоксани, хлорсульфійований поліетилен (у затверділому вигляді).

Дещо гірше чинять опір УФ-старінню сечовино- і фенолоформальдегідні, алкідні, вінілові плівкоутворювачі.

Проте їх досить широко використовують для виготовлення покриттів, що експлуатуються в умовах підвищеної сонячної радіації.

Порівняно швидко старіють під дією УФ масляні, бітумні, поліетиленові, поліамідні, нітратцелюлозні покриття і особливо покриття на основі ненасичених каучуків.

Пігменти, що мають підвищену фотохімічну активність (оксид цинку, анатазний діоксид титану), прискорюють руйнування покриттів, навпаки, пігменти, що екранують випромінювання (технічний вуглець, алюмінієва пудра, бронзи), затримують старіння.

Особливо ефективно оберігають покриття від руйнування фотостабілізатори – похідні оксибензофенону, бензотриазоли, арилсаліцилати, ароматичні аміни й інші, проте багато з них, будучи введеними в масляні плівкоутворювачі, затримують їх висихання.

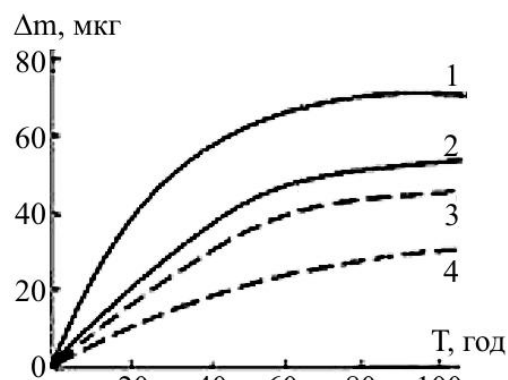
Вплив сонячної радіації на стійкість покриття. Зміна декоративних властивостей покриттів в основному пов'язана з процесами фотоокислювальної деструкції, особливо на висотах близько 10 км, де фіксується випромінювання з довжиною хвилі 0,2...0,3 мкм, яке відсутнє у поверхні Землі.

За таких умов експлуатації була виявлена недостатня атмосферостійкість емалі АС-1115 на основі сополімера С-38.

Ініційовані світлом реакції полімерів можна розділити на два типи, залежно від участі в первинній фотохімічній реакції полімеру у збудженому або незбудженому стані.

У останньому випадку з полімером в основному взаємодіють газоподібні компоненти довкілля (атмосфери), що знаходяться у збудженому стані, або продукти їх фотореакції.

Найефективніші серед фотохімічних реакцій ті, які відбуваються з фотозбудженими полімерами.



Проте багато полімерів, а саме поліолефіни, аліфатичні прості поліефіри і ряд інших полімерів поглинають світлове випромінювання в області менших довжин хвиль, чим короткохвильова межа сонячного ультрафіолету.

Лише деякі полімери мають у складі макромолекул хромофори, здатні поглинати хоча б частину УФ складової сонячного світла.

Під впливом сонячної радіації відбувається в тому або іншому ступені руйнування полімерів із-за наявності в них хромофорів.

Прикладом служать поліолефіни, власне поглинання яких припадає на область 170...180 нм, але уздовж їх ланцюгів завжди є перекисні (поглинання в області 300...360 нм), карбонільні (250...300 нм), ароматичні групи (200...400 нм); до складу полімеру входять і металеві каталізатори (300...400 нм).

У разі забарвлених полімерів фотохімічно активним може бути і видиме світло. Показано, що за наявності сторонніх хромофорів, що поглинають світлове випромінювання відбувається перенесення до макромолекули енергії хромофору, що поглинув випромінювання.

У загальному вигляді швидкість фотоперетворень в полімері можна представити [42] у вигляді рівняння:

$$v = \sum_{\lambda} \left(\varphi^{\lambda} I^{\lambda} + \sum_{i=1}^{i=n} \varphi^{\lambda} I_i^{\lambda} \right),$$

де I та I_i^{λ} – інтенсивність поглинання світла цієї довжини хвилі макромолекулами полімеру і молекулами сенсibilізатора відповідно, ейнштейн/год; θ – квантові виходи, що оцінюються рівнянням:

$$\varphi = \frac{G \cdot n}{M_{n0} \cdot I \cdot t},$$

де G – маса зразка полімеру (чи сенсibilізатора), г; n – відношення середньочислових молекулярних мас полімеру до і після опромінення; I – інтенсивність поглинання світла, ейнштейн/год; t – тривалість, год.

Використовуючи ці рівняння, маємо:

$$v = \frac{G}{t} \cdot \sum_{\lambda} \left(\frac{x n^{пол}}{M_{n0}^{пол}} + \sum_{i=1}^{i=n} \frac{1-x}{M_{n0}^{сенси}} \right), \quad (5.22)$$

де $x = 0,01\%$ – масовий вміст полімеру без сенсibilізатора.

Індекси "пол" і "сенси" відносяться до полімеру або сенсibilізатора.

Таким чином, при рівній тривалості опромінення і масі зразків швидкість фотоперетворень в полімері може визначатися по зміні молекулярної маси, а світлостійкість як величина, зворотна швидкості.

Природно виникає питання про вплив пігментів і наповнювачів на швидкість фотоокислювальної деструкції.

Швидкість фотоперетворень в наповненому плівкоутворювачі можна розрахувати за рівнянням (5.22), якщо розглядати пігмент як стороннє включення в полімер.

Стійкість плівкоутворювача до фотоокислення залежить від зменшення світлового випромінювання за рахунок його поглинання плівкоутворювачем і домішками і від зміни швидкості ініціації фотоокислення і швидкості пониження збуджених станів макромолекул плівкоутворювача під впливом пігменту і наповнювачів.

У мікрогетерогенній структурі пігментованого покриття при опроміненні виникають два зустрічні потоки випромінювання: той, що входить через його зовнішній кордон і той, що виходить з нього.

Виходячи з цього основного положення теорії двопотокового наближення перенесення випромінювання, поверхневий шар покриття випробовує максимальну дію від потоку світлового випромінювання, а отже, найактивніше руйнується. Тому втрата блиску покриття і його руйнування, незалежно від пігменту, йтиме від шару лаку над поверхнею частки пігменту, що освітлюється прямим потоком вивчення.

На фотохімічний процес руйнування покриття від поверхні частки дисперсної фази впливає також підвищення температури із-за часткового поглинання світлового випромінювання.

Максимального значення зустрічний потік досягає при використанні пігментів з високою відбивною здатністю.

Ультрафіолетовий тест для визначення атмосферостійкості дозволяє оцінити вплив сонячного випромінювання.

Існують два способи тестування, вибір яких залежить від типу і сфери застосування матеріалу.

Найчастіше для проведення випробувань використовують прилад з флуоресцентними лампами.

Матеріали витримують в камері під флуоресцентними лампами, випромінюючими строго контрольований спектр УФ, що має найвищу енергію.

Одночасно підтримують підвищену температуру і вологість.

Вивчення атмосферостійкості полімерів дозволило продемонструвати вплив УФ на полімерний ланцюг.

Поглинання матеріалом енергії може призводити до розриву молекулярних зв'язків і зниження молекулярної маси полімеру.

Внаслідок цього погіршується еластичність й інші фізико-механічні властивості матеріалу. УФ дозволяє з'ясувати, чи схильний матеріал до руйнування з розтріскуванням і утворенням волосяних тріщин.

Другим способом визначення атмосферостійкості є використання Xenon-Arc тесту. Ключовою відмінністю між двома способами є тип лампи, що знаходиться усередині камери.

В даному випадку лампи, заповнені ксеноном, розташовані усередині герметичної кварцової трубки і утворюють світлову дугу.

Лампи випромінюють світло аналогічний сонячному, а не тільки в УФ-області.

Випробування також проводять при підвищеній температурі і вологості. Завдяки ширшому спектру випромінювання цей метод зазвичай використовують при випробуваннях, коли зміна кольору є найбільш важливим параметром покриття.

5.2.3 Стійкість покриттів до іонізуючого випромінювання

Вплив радіації на речовину залежить від виду радіації, дози (поток) опромінення, потужності дози (поток) опромінення, розподілу енергії радіації по спектру, природи опромінюваної речовини, навколишніх умов (температури, вологості тощо).

Опромінення швидкими нейтронами носить об'ємний характер і викликає порушення структури речовини (зміщення атомів в кристалічній решітці, утворення домішок інших елементів і, зокрема, утворення радіоактивних ізотопів); іонізацію (у невеликому ступені) внаслідок виділення з атомів заряджених часток.

Опромінення швидкими протонами є поверхневим і викликає іонізацію і порушення структури речовини (у невеликому ступені).

Дія гамма-променів також має об'ємний характер. Під впливом гамма-випромінювання виникає сильна іонізація, явище фотопровідності, люмінесценція, хімічні реакції, підвищення температури, зміна анізотропних властивостей кристалічних речовин.

Опромінення електронами (бета-випромінювання) носить поверхневий характер і викликає іонізацію, вторинну емісію, невеликі зміни в ґратах речовини, жорстке рентгенівське опромінення.

Дію альфа-частинок і осколків ядер можна практично не враховувати внаслідок малої довжини пробігу і поверхневого характеру.

Дія випромінювання може викликати оборотні, безповоротні або напівпостійні зміни в речовині.

Оборотні зміни виникають одночасно з початком опромінення і зникають з припиненням опромінення. Безповоротні зміни настають під впливом певної дози опромінення, не зникають і не зменшуються після припинення опромінення.

Напівпостійні зміни починаються при опроміненні, розвиваються у міру збільшення дози і зникають через деякий час після закінчення опромінення.

Вплив опромінення на конструкційні матеріали. На металеві плівки іонізуюче опромінення майже не впливає. На властивості металів впливають тільки нейтронні потоки великої інтенсивності більше 10^{20} нейтр/см².

При бомбардуванні нейтронами може збільшитися тимчасово міцність на розрив, змінитися плинність і еластичність, підвищитися питомий опір (на 10...20%). У місці контакту металів з органічними матеріалами може утворитися металоорганічна сполука. Органічні речовини дуже чутливі до радіації. Дія іонізуючого випромінювання призводить до перетворення молекул, що супроводжується хімічними реакціями, що викликають безповоротні зміни природи речовини і його механічних властивостей.

Перетворення супроводжується виділенням газів, які в поєднанні з вологою утворюють кислоти, що роблять шкідливий вплив на ізоляційні матеріали. Більшість пластмас отримують механічне ушкодження при дозах $10^7...10^8$ рад. Фенолформальдегід і метилметакрилат стають крихкими і деформуються. Поліетилен і полістирол – спочатку збільшується опір розриву і твердість, а потім вони стають крихкими. Більшість пластмас темніють і знебарвлюються. Просочення і ізоляційні олії псуються, як і оргматеріали. Синтетичний каучук і кремнійорганічна гума тверднуть при 10^8 рад, а натуральний каучук – при 10^9 рад. Бутиловий каучук перетворюється на клейку масу при 10^8 рад.

Зміна електричних властивостей органічних речовин (провідність, діелектрична проникність, кут втрат) носить оборотний характер. Час відновлення залежить від природи матеріалу і умов опромінення. На неорганічні речовини радіація впливає менше, ніж на органічні. При опроміненні нейтронами можливе об'ємне розширення (1% при опроміненні потоком 10^{20} нейтр/см²). Кварц і скло втрачають прозорість при великих дозах, табл.5.3.

Під допустимою дозою (потоком) розуміється величина, при якій характеристики матеріалу погіршуються на 25%; допустима доза визначається за допомогою потоку нейтронів і потужності дози гамма-опромінення відповідно до $10^{11}...10^{12}$ нейтр/(см².с) і $(10^6...10^7)$ рад/с [43].

Таблиця 5.3 – Характеристики радіаційної стійкості матеріалів

Матеріал	Допустимий потік нейтронного опромінення, нейтр/см ²	Допустима доза гамма-опромінення, рад
1	2	3
Матеріали з низькою радіаційною стійкістю		
Ацетатцелюлоза (папір)	$9 \cdot 10^{14} \dots 2 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^6 \dots 4 \cdot 10^7$
Органічне скло	$10^{14} \dots 10^{15}$	10^{15}
Фенольні смоли (без наповнення)	$7 \cdot 10^{14}$	10^7
Поліаміди різні	$4 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^6$
Полівінілхлорид	10^{15}	10^6
Поліетилен – терефталат	10^{15}	10^7
Кремнійорганічне скло	$7 \cdot 10^{13} \dots 3 \cdot 10^{14}$	$(1 \dots 5) \cdot 10^6$
Матеріали з середньою радіаційною стійкістю		
Фенольні смоли з органічними наповнювачами	10^{16}	10^8
Поліетилен	10^{17}	107
Склотканина	10^{16}	10^8
Епоксидні лаки	–	$(5 \dots 10) \cdot 10^8$
Нітролак	–	$(5 \dots 7) \cdot 10^8$
Матеріали з високою радіаційною стійкістю		
Кераміка (стеатит)	$3 \cdot 10^{20}$	$5 \cdot 10^{12}$
Скло	10^{18}	$3 \cdot 10^9$
Кварц	10^{19}	10^{10}
Мікамекс	10^{19}	10^{11}
Слюда	10^{18}	10^{10}
Полістирол	$1,3 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^9$

Вплив іонізуючого опромінення на резистивні покриття. Наслідком дії може бути пробій в єднальних і просочуючих ізоляцію матеріалах, зміна властивостей основного матеріалу резистора, поява провідності з-за іонізації матеріалу каркаса і покриття.

Величина і знак зміни опору резистора визначаються основним матеріалом резистора, номінальною величиною опору, розмірами, величиною напруги і особливостями технології їх виготовлення, табл.5.4, рис.5.27.

Чим більше величина опору, тим більші оборотні зміни викликаються опроміненням; тому резистори з опором близько 10^9 Ом можуть бути ненадійні.

Таблиця 5.4 – Зміна номінального опору резисторів (%) при короткочасній дії нейтронного опромінення

Тип резисторних покриттів	Оборотні зміни		Безповоротні зміни	
	Величина потоку, нейтр/см ²			
	10 ⁷	10 ⁹	10 ¹⁵	10 ¹⁸
Вуглецеві композиційні постійні	-2...-8	-4...-10	0...-9	0...-11
змінні	–	–	–	10...30
Вуглецеві плівкові постійні	-1...+2	-2...+3	-0,2...+1,5	-0,8...+2
змінні	–	–	–	15
Металоплівкові	0...+1	0...+2	0...+0,4	0...+0,6
Дротяні	0...+0,5	0...1,2	0...+0,2	0...+0,4
Дротяні і стрічкові змінні	–	–	–	5

Опромінення резисторів потоком швидких нейтронів викликає як безповоротні, так і оборотні зміни (залежно від величини потоку), а гамма-випромінювання – тільки оборотні зміни, табл.5.5.

Імпульсне (тривалість імпульсу 0,1 мс) гамма-опромінення дозою 10^3 рад при потужності дози 10^7 рад/с в резисторах викликає оборотні зміни.



Рисунок 5.27 – Залежність опору ($\Delta R/R$, %) тонкоплівкових (1-3) і дротяних (4) резисторів від тривалості (T , год) гамма-опромінення при загальній дозі $2 \cdot 10^9$ рад.

впливають одночасно, зміна параметрів резисторів різних типів носить оборотний характер (величина зміни визначається не конструкцією, а розмірами резисторів). Характеристики резисторів повністю відновлюються через 1...5 мс після опромінення.

Таблиця 5.5 – Величини нейтронного потоку при якому виникають безповоротні зміни в резисторах і коротке замикання, нейтр/см²

Тип резисторних покриттів	Початок змін	Коротке замикання
Вуглецеві композиційні постійні	10 ¹³	10 ¹⁹
змінні	10 ¹³	10 ¹⁹
Вуглецеві плівкові постійні	10 ¹³	10 ¹⁹
змінні	10 ¹³	10 ¹⁹
Дротяні постійні	10 ¹⁹	10 ²⁰
Дротяні і стрічкові змінні	10 ¹⁹	10 ²⁰

Вплив іонізуючого опромінення на ємнісні покриття. Іонізуюче опромінення викликає оборотну або безповоротну зміну ємності і оборотну зміну величини витоку і тангенса кута витрат. Нейтронна радіація призводить до безповоротних і оборотних змін характеристик конденсаторів, а гамма-опромінення – в основному – до оборотних змін. Загальною причиною цього є зміна електричних характеристик діелектрика, табл.5.6.

Таблиця 5.6 – Вплив радіації на ємнісні плівки

Вид ємнісних покриттів	Інтенсивність сумарного нейтронного і γ -випромінювання (нейтр/см ² + ерг/кал)	Характер впливу радіації
Керамічні	1,3·10 ⁸ ... 2,5·10 ¹⁰	Оборотні зміни C на 4...19%
Сегнетокерамічні	1,0·10 ¹³ ... 8,3·10 ⁴	Струми витоку у зворотному напрямі. Оборотні зміни $C < 1\%$
Склоемалеві	2,5·10 ¹⁷ ... 6,1·10 ¹⁰	Зміна опору ізоляції на 2-3 порядки
Слюдяні	1·10 ¹⁴ ... 5,7·10 ⁸	Безповоротні зміни $C < 1\%$
	1,23·10 ⁸ – 0	Оборотні зміни $C < 1\%$
Паперові	1·10 ¹⁸ ... 2,5·10 ¹⁰	Значення ємності виходить за межі допусків
Паперомасяні	1,1·10 ¹⁸ ... 0	Безповоротні зміни ємності від +37 до -20%
Електролітичні	—	Струм витоку зростає з підвищенням потужності і дози опромінення
Танталові	(3,4·10 ¹² ... 2,5·10 ¹⁸) - + (5,7·10 ⁸ ... 4,4·10 ¹⁰)	Безповоротні зміни ємності від -10 до +3,0%
Алюмінієві	те ж	Безповоротні зміни ємності від -6 до +65%
	9·10 ¹⁶ ... 0	Коротке замикання

Крім того відбувається виділення газів при опроміненні в електролітичних конденсаторах і конденсаторах з масляним заповненням, що може привести до їх руйнування.

Сегнетокерамічні ємності піддавалися імпульсному опроміненню, інші – безперервному.

Вплив радіації на напівпровідникові покриття. Дія радіації на напівпровідник залежить від того, який ефект використаний в якості основи його роботи, виду матеріалу, питомого опору його, а також конструктивних особливостей покриття.

Германієві. При опроміненні нейтронами провідність покриттів (площинних і точкових) у зворотному напрямі збільшується, в прямому – зменшується.

При потоках більше 10^{13} нейтр/см² виходять з ладу, при 10^{11} нейтр/см² – відбувається значна зміна характеристик. За таких умов опромінення вони можуть працювати в схемах, на працездатність яких не позначається істотна зміна характеристик провідності у зворотному напрямі.

При дії малих доз гамма-опромінення (10^4 рад при потужності дози $6 \cdot 10^4$ рад/год) зворотний струм плівок зростає на 10%, на таку ж величину зменшується ємність *p-n* переходу, а також виникають фотоструми.

Через декілька днів після опромінення параметри відновлюються до первинного рівня.

Кремнієві. Під впливом нейтронної радіації провідність точково-контактних плівок зменшується в прямому і зворотному напрямках; провідність в прямому напрямі також зменшується. Ушкодження плівок обумовлюється зміною характеристик провідності в прямому напрямі. Зміна характеристик збільшується при збільшені потужності потоку.

Доза 10^{12} нейтр/см² нейтронного опромінення викликає помітну зміну характеристик плівок. Плівки можуть бути використані при опроміненні нейтронним потоком 10^{13} - 10^{17} нейтр/см², якщо зміна характеристик в прямому напрямі не впливає на роботу схеми.

Дія гамма-опромінення (потужність дози 10^6 рад/год) викликає оборотні зміни зворотного струму, що становлять 10^{-8} А.

Характер дії опромінення електронами і протонами на германієві і кремнієві плівки аналогічний нейтронному.

Дія швидких нейтронів викликає порушення кристалічної решітки матеріалу (основний ефект) і іонізацію (вторинний ефект).

Внаслідок цього змінюються параметри напівпровідникових матеріалів – час життя основних носіїв (t), питома провідність (r), швидкість поверхневої рекомбінації дірок з електронами.

При зміні вищезгаданих параметрів зменшується коефіцієнт посилення по струму b_0 (a_0), збільшується зворотний струм колектора ($I_{к0}$), зростають шуми транзистора.

Зміна коефіцієнта посилення є безповоротною, а зміни зворотного струму можуть бути оборотними і безповоротними.

Протони і електрони впливають на характеристики транзисторів також як і нейтронне опромінення.

Максимальний інтегральний потік часток Φ , який може витримувати транзистор для заданої зміни параметра b_0 , визначається із співвідношення:

$$\Phi = \frac{5,15 \cdot \kappa \cdot f_a}{\beta_0} \cdot \left(\frac{\beta_0}{\beta_0^{\sigma\sigma}} - 1 \right),$$

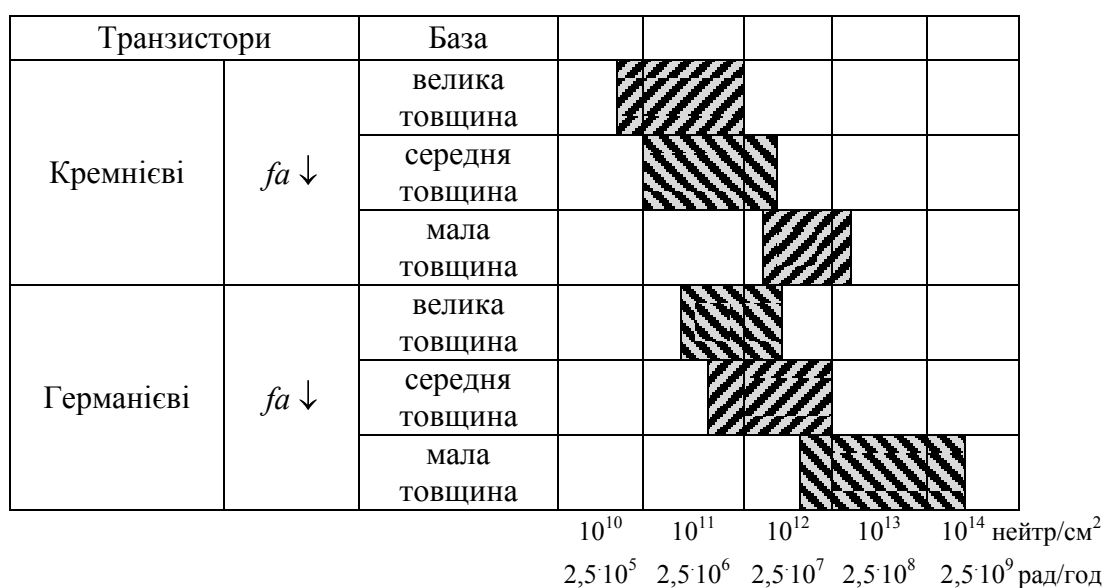
де f_a – гранична частота посилення по струму в схемі із загальною базою; b_0 – коефіцієнт посилення по струму в схемі із загальним емітером (до початку опромінення); $b_{0\sigma\sigma}$ – коефіцієнт посилення по струму в схемі із загальним емітером (після опромінення); κ – постійна, залежна від типу транзистора (нейтр/с)/см², табл.5.7.

Як видно з таблиці найбільшу радіаційну стійкість мають германієві р-п-р транзистори. Вони за інших рівних умов витримують потік швидких нейтронів на 1-2 порядки більше, ніж кремнієві.

Таблиця 5.7 – Значення коефіцієнта k

Матеріал	Тип провідності транзистора	k
Германій n	p-n-p	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^7$
Германій p	n-p-n	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^7$
Кремній n	p-n-p	$(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^6$
Кремній p	n-p-n	$(4,6 \pm 3,3) \cdot 10^6$

Орієнтовно для оцінки радіаційної стійкості можна користуватися діаграмою, на якій, для різних типів транзисторів, в залежності від товщини їхньої бази визначена зона радіаційної стійкості (відповідні потужність опромінення нейтронним потоком та потужність дози гамма-опромінення наводяться під діаграмою):



Ліві межі прямокутників відповідають тим значенням потоків і доз, при яких стають помітними безповоротні зміни, а праві межі – значення потоків і доз, при яких характеристики транзисторів знаходяться на межі придатності (в якості критерію придатності вибрана зміна коефіцієнта посилення b_0).

Перевагу слід віддавати германієвим $p-n-p$ транзисторам з високим значенням fa і малим b_0 для пристроїв, працюючих в умовах іонізуючої радіації.

При радіації відбувається в основному зміна короткочасного I_{k0} ,

Причинами зміни є:

- іонізація, створювана гамма-променями, що змінює поверхневі властивості напівпровідника;
- властивості матеріалу корпусу, що оточує перехід;
- руйнування в напівпровідниках, обумовлені нейтронами.

Іонізація, що створюється радіацією, інjektує надлишок носіїв в транзистор, внаслідок чого виникають значні шуми.

Наприклад, опроміненні потоком гамма-променів при потужності дози $2 \cdot 10^6$ рад/год призводить до зростання шумів на 2 дБ.

Шуми зникають при виході з поля випромінювання.

Вплив опромінення на електровакуумні прилади і інтегральні схеми.

На електровакуумні прилади випромінювання впливає слабо, поки не станеться руйнування скляного балона.

Фотопомножувачі і електронно-променеві трубки ушкоджуються оптично, ще до повної відмови внаслідок потемніння скла колби.

При конструюванні необхідно дотримуватися наступного:

- правильно підбирати і розташовувати елементи; ширше використати керамічні ізолятори в частинах перемикачів, роз'ємах, гніздах і так далі;
- застосовувати склотканину й інші неорганічні матеріали для манжет, кабельної ізоляції та іншого; застосування елементів з неорганічних матеріалів, слюдяних і керамічних конденсаторів; застосовувати плівкові і металоплівкові опори;
- ретельно продумувати схему розташування, для зменшення струмів витoku і пробую; екранувати найбільш чутливі елементи; правильно вибирати матеріали деталей конструкції; правильно вибирати напівпровідникові прилади.

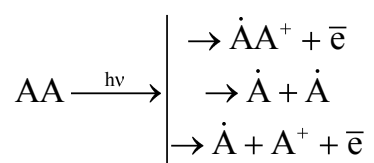
Для захисту від гамма-променів добре екранують: свинець, уран, торій, вісмут, вольфрам, золото, платина, ртуть і деякі інші важкі матеріали.

Радіоактивне старіння. Радіоактивне випромінювання (рентгенівські, альфа-, бетта-, гамма-промені та інші) – випромінювання високої енергії і частоти – особливо ефективно впливає на лакофарбні покриття.

Наскільки велика дія іонізуючого випромінювання на полімерні матеріали, можна бачити з наступних прикладів.

Поліізобутилен при великих поглинених дозах випромінювання настільки сильно деструктує, що перетворюється на рідину; політетрафторетилен стає крихким і здатний розсипатися в порошок, при цьому виділяється значна кількість фтору; при опроміненні поліетилену може виділитися до 30% наявного в його складі водню і статися утворення ізотопу ^{11}C .

Механізм дії випромінювань високої енергії на полімери полягає у збудженні молекул і утворенні позитивних іонів і радикалів за схемою:



Результатом дії іонізуючих випромінювань є деструкція і зшивання молекулярних ланцюгів.

Деструктують головним чином плівкоутворювачі, що мають четвертинний вуглецевий атом в мономірній ланці або містять в якості заступника галоген у С-атома, сусіднього з метиленою групою (поліметакрилати, поліізобутилен, полівінілхлорид та інші).

Навпаки, для полімерів, що мають структуру $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$, переважаючим процесом є зшивання. Покриття з таких полімерів проявляють досить високу стійкість до радіаційного старіння.

Термін служби покриттів в умовах радіації визначається в першу чергу природою плівкоутворюючої речовини. Пігменти і наповнювачі не роблять істотного впливу на стійкість покриттів.

Найбільш сприятливий ефект досягається при введенні наповнювачів волокнистої і лускатої структури – мікроасбесту, скловолкна, меленої слюди, алюмінієвої пудри.

Нижче вказані граничні дози випромінювання (у МГр) для різних покриттів, що говорять про їх радіаційну стійкість:

Полістиролове	50	Полівініл ацетатне	5
Кремнійорганічне	50	Полівінілхлоридне	1
Епоксидно-фенольне	50	Поліетиленове	1
Формальдегідне		Фторопластове	0,1...1
Епоксидне	1...10	Пласт-3, -32Л, -42Л	
Поліуретанове	1...10	Перхлорвінілове	0,1
Бітумне	1...10	Поліметакрилатне	0,1
Меламіноформальдегідне	5	Нітратцелюлозне	0,001

Найбільшу радіаційну стійкість мають епоксидні, кремнійорганічні (арилсилоксанові), поліуретанові і бітумні покриття.

Вони і отримали найбільше застосування в атомній техніці і галузях, пов'язаних з дією радіації.

Полістирольні покриття із-за крихкості практично не застосовуються.

Ознаками руйнування покриттів є зміна кольору (знебарвлення, потемніння), втрата глянцею, поява пухирів, сітки тріщин і клейкості, лущення; при великих дозах можливе зниження адгезії.

Для підвищення радіаційної стійкості покриттів застосовують спеціальні добавки, звані антирадами: антрацен, фенантрен, оксихінолін, нафталін, дифеніл, бензантрацен й інші поліциклічні з'єднання.

При виборі покриттів, стійких до радіації, керуються не лише параметрами їх старіння, але і здатністю до дезактивації, яка оцінюється по залишковій радіоактивності (у %) після 5 циклів активації – дезактивації.

Активацію, зазвичай, проводять водними розчинами ізотопів радіоактивних металів або сумішами радіонуклідів, а дезактивацію – водними миючими складами.

Придатними вважаються покриття, у яких залишкова радіоактивність не перевищує 3%.

Цій вимозі задовольняють лише покриття з гладкою рівною поверхнею, що отримуються на основі гідрофобних плівкоутворювачів: епоксидні, фторопластові, пентапластові, поліетиленові, на основі полімерів і сополімерів вінілхлориду, поліакрилатні, кремнійорганічні.

Так, для різних призначень використовуються емалі ЕП-569, ЭГ1-1155, ЕП-5165, лаки Ф-32Л, Ф-42Л та інші.

Залишкова радіоактивність отриманих з них покриттів не більше 2,0%.

Залишкова радіоактивність алкїду (глифталевих і пентафталевих) і нитратоцелюлозних покриттів досягає 15...70 %, а масляних – ще вище.

Таким чином, дослідження таких основних характеристик покриттів на výroбах точного приладобудування, як: віддзеркалююча здатність, стійкість до дії випромінювань (фотохімічне старіння, дія сонячної радіації, дія іонізуючого випромінювання, радіоактивне старіння), та інші є важливим та необхідним в процесі контролю виготовлення виробів оптичної промисловості, а також елементів пристроїв приладобудування.

Показано, що використання оксидних плівок ZrO_2 , HfO_2 , можливе в якості високозаломлюючих матеріалів, а таких як Al_2O_3 , SiO_2 – в якості низькозаломлюючих матеріалів для оптичних покриттів.

Встановлено, що серед методів визначення оптичних властивостей покриттів найбільш популярними в закордонній та вітчизняній промисловості на сьогодні є: колориметричний, спектрометричний, тепловізійний, тощо. Також перспективним методом є метод атомно-силової мікроскопії.

5.3 Дослідження електромагнітних властивостей покриттів

Особливу увагу до покриттів на výroбах, що на сьогодні знайшли широке застосування в мікроелектроніці, радіоелектроніці, електронному приладобудуванні тощо приділяють з точки зору контролю їхніх електромагнітних властивостей, а саме: електропровідності, стійкості до електростатичних явищ та пробоїв, магнітних властивостей – тобто тих

основних функціональних характеристик, від точності дотримання яких залежить працездатність як виробів, так і систем до складу яких ці вироби входять.

Серед методів дослідження електромагнітних властивостей покриттів, що наводяться далі, розглядаються не лише ті, що призначені для визначення електромагнітних властивостей покриттів різних функціональних призначень, але й ті, що дозволяють визначати та контролювати характеристики покриттів, чим зменшують вплив шкідливих електромагнітних випромінювань, тобто антистатичних, трекінгостійких, діелектричних та діамагнітних покриттів.

5.3.1 Електропровідність покриттів

Призначення електропровідних покриттів – забезпечити проходження електричного струму або відведення з поверхні виникаючої статичної електрики. Електропровідними вважаються покриття, у яких питомий опір менше 10^5 Ом.м.

Підвищена електрична провідність покриттів досягається [44]:

- 1) застосуванням плівкоутворювачів з великою електронною (напівпровідники) або іонною (поліелектроліти) провідністю;
- 2) використанням електропровідних наповнювачів;
- 3) введенням в склад покриттів або обробкою їх поверхні поверхнево-активними речовинами (ПАР).

До плівкоутворювачів-напівпровідників відносяться з'єднання з системою зв'язаних подвійних або потрійних зв'язків (поліаміди, полібензimidазоли, полібензоксазоли та інші), а також полімерні комплекси з перенесенням заряду (галогеновані полістирол, полі-*a*-метилстирол, полівінілнафталін і т.д.).

Отримувані з них покриття мають підвищені значення електро- і фотопровідності: $10^3 \dots 10^9$ См/м.

З поліелектролітів (поліономерів) знаходять застосування полі-М-вінілімідазол, сульфований полістирол, поліакриламід, поліакрилова і поліметакрилова кислоти і їх солі, поліетиленсульфонат натрію та інші.

Зокрема, поєднанням сульфованого полістиролу з поліметакриловою кислотою (1:3) отримано прозоре антистатичне покриття для пластмас з опором $5 \cdot 10^8$ Ом.

Найширше застосовують як електропровідні покриття з металевими і вуглецевими наповнювачами: карбонілом нікелю, сріблом, міддю, цинком, нержавіючою сталлю, сплавами Fe-, Be-Mr-Co, Be-Si-Al, арсенідом або фосфатом галію, антимонідом індію, технічним вуглецем, графітом, графітованим волокном, "кern-пігментами" (посріблений нікель, вуглецеве залізо).

Особливо поширено застосування антраценового технічного вуглецю, що має високу дисперсність і що утворює в плівці ланцюгові структури, а також колоїдного графіту.

Електрична провідність наповнених покриттів визначається складом і електричними параметрами окремих компонентів (рис.5.28).

Оптимальна міра наповнення покриттів (залежно від типу наповнювача) складає 25...50% по об'єму або 45...85% по масі.

Провідність зростає при застосуванні колоїдних металів, і особливо металів у вигляді наночастинок.

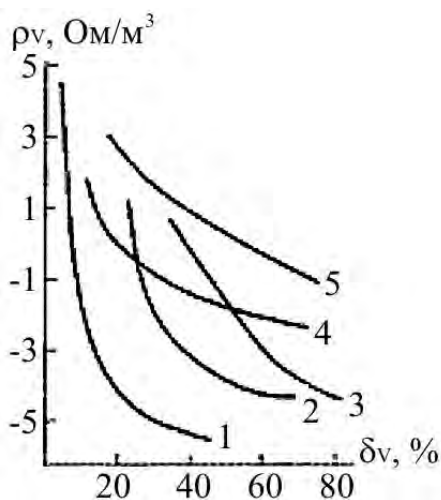


Рисунок 5.28 – Залежність питомого об'ємного опору (ρ_v , Ом/м³) поліакрилатного покриття від об'ємної доли (δ_v , %) наповнювачів: 1 – срібло; 2 – карбоніл нікелю; 3 – мідь; 4 – ацетиленовий технічний вуглець; 5 – графіт

Якщо використати феромагнітних наповнювачів, наприклад карбоніл нікелю, а формування покриттів проводити в магнітному полі, то наповнювач розподіляється по силових лініях безперервно; в результаті виходять покриття з особливо високими електропровідними властивостями.

Для усунення седиментації струмопровідних фарб замість металів широко застосовують kern-пігменти – частки мінеральних наповнювачів і скляних мікросфер, покриті тонким шаром металу.

Підвищення електропровідності покриттів досягається при застосування речовин, в першу чергу катіоноактивних.

Особливо їх поєднання з сажею, враховуючи позитивний вплив ПАР на її диспергування.

Різновидом струмопровідних покриттів є антистатичні. Їх основне призначення – зняття статичної електрики з поверхні діелектриків, якими є більшість полімерів і покриттів, і, нерідко, забезпечення провідності субстратів-діелектриків при нанесенні на них рідких або порошкових фарб в електричному полі високої напруги.

Для антистатичних покриттів найбільш важливим показником є питомий поверхневий опір, яке має бути не більше 10^{10} Ом, а також колір.

В цьому відношенні багато електропровідних складів, в першу чергу з вуглецевими наповнювачами, не завжди виявляються придатними.

В основному використовується три способи отримання антистатичних покриттів [45]: обробка поверхні розчинами ПАР; введення поверхнево-активних речовин до складу покриттів; застосування електропровідних наповнювачів.

Найменш стабільний результат дає перший спосіб. Протягом часу через випар і міграції ПАР всередину плівки (чи субстрату) антистатичні властивості втрачаються, опір зростає. Стабільнішими виходять покриття при введенні поверхнево-активних речовин в склад лакофарбних матеріалів.

Добрі результати, зокрема, отримані при застосуванні катіоноактивних ПАР (солі четвертичних амонієвих основ піридинію, амідазонію, алкамону ДС, алкамону ГН та інших) у кількості 0,3...0,5%.

Велику групу антистатиків представляють композиції з електропровідними наповнювачами – оксидами металів: олова, сурми, стронцію, індію, що є високодисперсними порошками або лусочками.

При їх введенні до складу плівкоутворювачів у кількості 0,5...5,0% утворюються прозорі (лакові) покриття з опором близько 10^8 Ом, так само як і пігментовані будь-якого кольору.

Плівкоутворювачами для отримання електропровідних (у тому числі і антистатичних) покриттів можуть служити різні полімери і олігомери – поліакрилатні, вінілові, епоксидні, кремнійорганічні, поліефірні, поліуретанові.

Зокрема, отримали поширення електропровідні емалі АК-5260, АС-588, ХВ-5211, ХВ-5235, В-АС-980 та інші.

Електропровідні покриття знайшли застосування для виготовлення друкованих плат, у виробництві термоелементів, в якості підшару при металізації пластмас, для екранування апаратури і конструкцій від дії електромагнітних полів і захисту від випромінювань надвисоких частот.

Деталі з електропровідними покриттями легко зварюються. Але основне призначення антистатичних покриттів – захист пластмас й інших струмонепровідних матеріалів від виникнення статичної електрики.

В процесі утворення шару щільність його зменшується із-за появи в напиленому металі оксидів і пір. При тому, розпилення металів апаратами електродуг виходить зниження щільності в середньому на 15%.

Щільність напиленого металу залежить також від швидкості часток перед ударом. Оскільки швидкість часток змінюється у міру видалення від сопла, щільність металу, напиленого при різних відстанях між соплом і деталлю, також буде різною.

Електропровідність напилених металів. Оскільки покриття з розпорошеного металу складаються з маси часток, покритих оксидами, причому в покритті є багато пір, електропровідність напилених металів значно менше, ніж звичайних металів, і залежить великою мірою від характеру і фактури поверхні основи.

У міру збільшення товщини шару поверхні електропровідність напиленого металу, природно, збільшується. Проте в початковий момент, коли частки металу, осідаючи на поверхні, ще не утворюють суцільного покриття, електропровідність покриття практично дорівнює нулю.

Потім, коли частки починають перекривати один одного, виникає електропровідність, що поступово посилюється.

При металізації твердих і практично гладких поверхонь електропровідність виникає раніше, ніж при нанесенні шару на сильно розвинені (шорсткі) і м'які поверхні, оскільки з'єднання часток металу, що осіли, один з одним в першому випадку відбувається при меншій кількості металу, що осів.

Якщо гетинаксову пластину, металізувати тонким шаром ($0,025 \text{ кг/м}^2$), то оскільки частинки металу розкидані по поверхні і практично не стикаються один з одним, електропровідності покриття не виявляються.

А якщо гетинаксовий зразок, металізувати шаром більшої товщини ($0,160 \text{ кг/м}^2$), то добре видно, що частки металу лежать щільно і перекривають один одного. Таке покриття має чим більшу електропровідність, чим більша товщина шару.

Металеві електропровідні покриття застосовуються у випадках, коли необхідно уникнути небезпеки вибуху, іскри або статичного напруження у присутності чинників зношення.

Нанесення методами газополум'яного напилення антистатичних мідних покриттів дозволяє створити на поверхні металевих деталей шар матеріалу з підвищеною електропровідністю, який перешкоджає накопиченню статичної електрики.

Основні сфери застосування антистатичних покриттів [45]:

- виробничі приміщення, в яких можливе "сильне пилювання" (наприклад, вугільне, цементне, гіпсове й інше);
- виробничі склади, де зберігаються вибухонебезпечні речовини і матеріали;
- елеватори, мукомольні, цукрові заводи
- стерильно чисті виробництва й інші особливо чисті приміщення;

Як правило, електропровідні покриття виготовляють з матеріалів, питомий об'єм опору яких не перевищує $10^6 \dots 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Вимірювання питомого електричного опору гальванічних покриттів представляє відому складність, оскільки часто доводиться мати справу з дуже тонкими шарами. При вимірюванні опорів за допомогою постійного струму

покриття має бути або обложеном на непровідному матеріалі, або знятим з основного матеріалу. При цьому використовують спеціальні вимірні мости.

Метод в застосуванням вихрових струмів дозволяє вимірювати питому електричну провідність тонких діамагнітних і парамагнітних сплавів без безпосереднього металевого контакту між зразком і вимірювальним пристроєм.

Проте при вимірюванні методом вихрових струмів необхідно враховувати скін-ефект. Відомо, що внаслідок скін-ефекту значна частина струму високої частоти протікає в зовнішній, близькій до поверхні, частини провідника.

Якщо провідник має покриття, то воно повністю або частково переймає на себе функції провідника.

Товщину шару, що проводить, на якій щільність струму знижується в 1 разів від щільності струму на поверхні, називають глибиною проникнення. При частоті 1 МГц глибина проникнення складає (при кімнатній температурі), мкм: 67 – для срібла, 70 – для міді, 77 – для золота, 116 – для родію, 203 – для платини, 208 – для хрому.

Для міді при кімнатній температурі існує приблизно наступна залежність глибини проникнення від частоти:

Частота, МГц	1	10	100	1000	25000
Глибина проникнення, мкм	70	20	6	2	0,4

Добре електролітично відполіровані проби показують підвищену електричну провідність, тоді як гальванічно осаджені метали з шорсткою поверхнею мають великий електричний опір. Тому при використанні методу вихрових струмів слід розрізняти два випадки:

- 1) глибина проникнення змінного струму високої частоти менше товщини покриття;
- 2) глибина проникнення більша товщини шару.

У першому випадку можна упевнено судити про питому електричну провідність металевого покриття без необхідності його видалення з основного металу.

У другому випадку отримана величина залежить від твору питомої електричної провідності на товщину шару. Отже, вимірювання однієї абсолютної величини припускає популярність іншої величини.

При вимірюваннях (прилад – вимірник питомої електричної провідності ВЭ-ЮНЦ) металевому шару невідомої товщини і невідомої електричної провідності можна отримати відносну величину – еквівалентну товщину срібла, яка показує, яка товщина шару срібла буде рівнозначною зразку відносно електричної провідності.

Таким чином, метод дозволяє визначити обидва вищезазначені параметри.

5.3.2 Стійкість покриттів до електростатичних явищ

Значна частина зовнішніх поверхонь сучасних приладів покрита діелектричними матеріалами, в поверхнях яких при знаходженні в певних умовах (високих температур, іонізуючого випромінювання, тощо) утворюються об'ємні заряди, які зрештою можуть призводити до високовольтних розрядів.

Такі розряди призводять як до деградації діелектриків, так і до створення електромагнітних завад для радіоелектронної апаратури.

Можливості вирішення вказаних питань розглянуті в роботі [46], де проводиться ретельне визначення електрофізичних властивостей діелектричних матеріалів, використовуваних в конструкціях космічних об'єктів.

Як приклад такого покриття, розглянемо поліетилентерефталатну плівку (Пет-плівку), металізовану з однієї або обох сторін [47]. Схема впливу іонізуючого випромінювання на зразок Пет-плівки зображена на рис.5.29.

За параметри досліджуваних зразків поліетилентерефталатної плівки, що впливають на функціонування елементів конструкцій (наприклад, батарей фотоперетворювачів), приймалися наступні:

- повний R і поверхневий R_s опір алюмінієвого покриття плівки і його контактних з'єднань з точкою "загальної маси". Вказані параметри важливі з точки зору забезпечення рівномірного стікання і розподілу зарядів по усій конструкції;

- товщини алюмінієвого покриття d і власне Пет-плівки D , а також її електрична провідність γ , що роблять істотний вплив на процес накопичення і збереження інжектowanego в плівку електричного заряду;
- вірогідність руйнування алюмінієвого покриття із-за процесів електродифузії;
- стійкість алюмінієвого покриття до високовольтних розрядів.

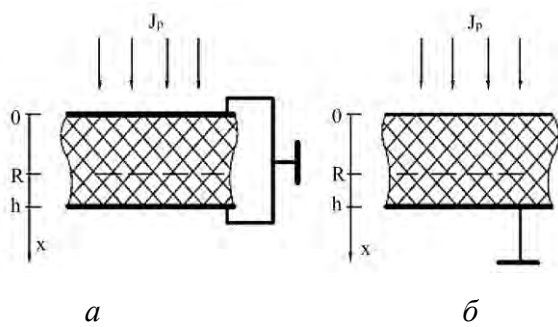


Рисунок 5.29 – Схема впливу іонізуючого випромінювання на зразок Пет-плівки, металізованої з двох (а) та з однієї (б) сторони: J_p – щільністю іонізованого випромінювання; R – глибина залягання зони провідності; h – товщина плівки

Розрядні напруженості ізоляції істотно залежать від довжини розрядного проміжку, зменшуючись при його збільшенні навіть у разі однорідного поля. Довідкові дані [48] наводяться для електроізоляційних плівок з різних матеріалів товщиною до 0,1 мм, тоді як пробивні напруги тонких плівок, віднесені до їх конкретної товщини, можуть бути значно вищі і залежати від товщини плівки. У зв'язку із вищезазначеним, отримані значення

пробивної напруги (U_{np}), що уклалися в діапазон 165...15 В і відповідали значенням мінімальної пробивної напруги близько 50 МВ/м.

Надійність роботи металевого покриття на діелектричній основі. Найбільша вірогідність відмов в роботі струмопровідних плівкових покриттів, обумовлена їх руйнуванням через процеси електродифузії [49].

Електродифузія, тобто перенесення іонів, яка спостерігається в металах при проходженні електричного струму, призводить до вигорання плівки в місцях його підвищеної щільності (наприклад, там, де плівка має меншу товщину, в місцях контактних зон тощо).

При цьому час напрацювання на відмову (η) тонкоплівкових металевих провідників внаслідок електродифузії, обчислюється із співвідношення:

$$\frac{bd}{\tau} = A \cdot j^n \cdot \exp\left[\frac{E_a}{kT}\right],$$

де b , d – ширина і товщина плівкового покриття; j – щільність струму; $n = f(j)$ – показник міри щільності струму; E_a – енергія активації (для дрібнозернистих плівок $E_a = 0,77 \cdot 10^{-19}$ Дж); A – коефіцієнт ($A = 2,43 \cdot 10^{-16}$ см⁴/А год – для дрібнозернистих плівок).

Залежність розрахованого відповідно до приведеної залежності часу напрацювання на відмову η контактної зони при різних температурах t , °С і характерних величинах електронного струму для передньої і задньої поверхонь основи представлений на рис.5.30.

Як впливає з рис. 5.30, часу напрацювання на відмову є цілком достатнім для усього терміну активного існування.

Дослідження стійкості плівки до дії імпульсів струму. У разі неповного виконання вимог по еквіпотенціалізації конструкцій на різних частинах його поверхонь можливе виникнення високовольтних електричних розрядів, характеристики яких і рекомендації з проведення випробувань на стійкість покриття до дії імпульсних струмів приведені в роботі [50].

Відповідно до вказаних рекомендацій проведені дослідження зразків Пет-плівки з одностороннім шаром алюмінієвої металізації.

Випробувальна установка була високовольтним генератором імпульсних струмів і забезпечувала наступні параметри імпульсу:

- струм розряду, А 50...100;
- тривалість імпульсу струму, мкс 1...3;
- тривалість фронту імпульсу, мкс 0,05...0,1;
- випробувальна напруга, кВ 1...5.

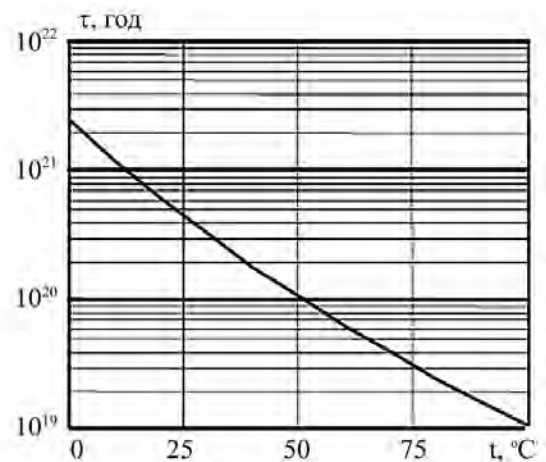


Рисунок 5.30 – Залежність часу напрацювання на відмову (η , год) контактної зони від робочих температур (t , °С)

Випробування проводили як при нормальному атмосферному тиску, так і у вакуумі ($10^{-2} \dots 10^{-3}$) мм.рт.ст.

В усьому діапазоні вказаних параметрів проходження імпульсу струму призводило до деградації алюмінієвого покриття (в першу чергу в місцях вигинів профілю поверхні або наявності гострих кромek), через що виникали витрати електропровідності у вказаних місцях.

Отримані результати добре узгоджуються з результатами [51], згідно з якими при перевищенні критичного значення інтегралу питомої дії відбувається вибуховий випар матеріалу покриття.

Для алюмінію товщина металевого струмопровідного покриття, особливо в місці контактного майданчика $1 \times 1 \text{ см}^2$ повинна перевищувати 1 мкм.

Антистатичні, струморозсіюючі і струмопровідні покриття. Властивості антистатичних покриттів спрямовані на "боротьбу" із статичною електрикою, яка може викликати перешкоди в електронній апаратурі або стати причиною небезпечної ситуації в приміщенні.

Прояви електростатичного розряду – ECP (ESD – Electro Static Discharge) з повсякденного життя – удар струму від дверної ручки, ефект 'потріскування' вовняного костюма, що знімається, і навіть іскріння. Для того, щоб викликати дискомфорт досить розряду приблизний в 3 кВ. Підлогове покриття вважається антистатичним, якщо накопичений ним заряд не перевищує 2 кВ (по EN 1815).

Але ECP (ESD) і набагато менших величин може бути небезпечний:

- розряд в 100 В може безповоротно зруйнувати магнітну інформацію;
- іскра в 50 В може запалити горючі газу;
- 30 В (і навіть менше) можуть пошкодити радіодеталі;
- 5 В можуть "забруднити" поверхні магнітного шару облаштувань читання-запису типу стандартних дискет або жорстких дисків, що призводить до появи зіпсованих кластерів і зрештою – відмові носія.

У багатьох випадках електростатичний розряд викликає так звані "приховані дефекти", які з'являтимуться пізніше, викликаючи ушкодження в

процесі експлуатації або виводячи апаратуру з ладу. ЕСП є також джерелом електромагнітних завад і накопичення пилу.

Для захисту від електростатичного розряду в приміщеннях, де це потрібно, укладають спеціальні конструкції для відведення статичної електрики, а також покриття з електропровідними властивостями.

Необхідні показники електропровідності покриттів і усієї конструкції в цілому вказуються в максимально допустимих величинах для електричного опору матеріалу.

Відповідно до нормативів інших країн спеціальні покриття найчастіше підрозділяють на три групи, залежно від їх електричного опору:

- ізоляційні (isolative) покриття (цю групу також називають антистатичні (antistatic) покриття) – 10^9 Ом і більше;
- струморозсіюючі покриття (static dissipative) – $10^7 \dots 10^8$ Ом;
- струмопровідні покриття (electrostatic conductive) – $10^4 \dots 10^6$ Ом.

Для надання покриттю струморозсіюючих властивостей в нього вводяться спеціальні добавки (наприклад, частки вуглецю).

Антистатична добавка, завдяки своїм гігроскопічним властивостям, об'єднується з молекулами води, що містяться в повітряному просторі, і формує струмопровідну структуру матеріалу.

Недоліком такого методу є залежність розсіювання заряду від вологості повітря і температури. Тому експлуатують струморозсіюючі покриття при відносній вологості 40...60% і температурі 18...25 °С.

Струмопровідні покриття проводять електричний заряд, завдяки графітовим прошаркам, що мають тривимірну структуру. В цьому випадку провідність не залежить від вологості і не змінюється з часом.

Ці покриття застосовуються тільки у високотехнологічних виробництвах (виробництво мікросхем для комп'ютерів і мобільних телефонів, військова і космічна промисловість).

Серед фахівців йдуть суперечки про коректність тієї або іншої класифікації, про термінологію тощо. Але для споживача, замовника не так важливо, як називається група, до якої відноситься необхідне йому покриття.

Вибір покриття необхідно здійснювати тільки по необхідному електричному опору, визначеному відповідно до технічного завдання і режиму температурної вологості приміщення.

При укладанні спеціальних покриттів необхідно керуватися рекомендаціями виробника і використати тільки вказані клеї (контактні або електропровідні) і додаткові матеріали (мідні стрічки, і тому подібне). Це пов'язано з тим, що існують різні технічні рішення з надання покриттям електропровідних властивостей.

Трекінгостійкі покриття. Трекінгостійкістю є здатність ізолятора протистояти дії поверхневих часткових електричних розрядів [52].

З явищем трекінгу часто стикаються при експлуатації полімерної (наприклад, склопластикової) електроізоляції високовольтного устаткування, що працює в умовах надвисокої напруги.

При низькій трекінгостійкості ізоляція порушується, на поверхні утворюється вуглецевий слід (трек). Чим більший час до утворення треку, тим вище трекінгостійкість. Застосування лакофарбних покриттів – один з шляхів отримання трекінгостійкої ізоляції. Проте ефективність їх дії вибіркова. Найкращими є покриття, що мають високу адгезію до підкладки і низькі значення водопоглинання і електричну провідність ($10^{16} \dots 10^{17}$ Ом·м).

Так, для склопластику і склотекстоліту застосовують покриття на основі поліуретанових лаків (УР-293, УР-1161), циклоаліфатичних епоксидних олігомерів і поліорганосилоксанів.

Трекінгостійкість підвищується при введенні деяких наповнювачів (наприклад, карбоната барію), а також зі збільшенням товщини покриттів.

При товщині 100 мкм трекінгостійкість покриттів з лаку УР-1161 – 14 год, з лаку УР-293 (з наповнювачами) – 22...24 год; трекінгостійкість склопластика без покриттів – не більше 1,5 год.

5.3.3 Магнітні властивості покриттів

Вимоги, що пред'являються до властивостей покриттів з магнітом_яких матеріалів, значною мірою визначаються сферою їх застосування. Для цих матеріалів характерними є мала коерцитивна сила, висока магнітна проникність, висока індукція насичення навіть в слабких полях.

Матеріали покриттів, що використовуються у змінних магнітних полях, крім того, повинні мати високий електричний опір для зменшення витрат на вихрові струми [53].

У електро- і радіотехніці магнітом_які матеріали широко застосовують як магнітні покриття електронних та електротехнічних виробів (магнітопроводи, полюсні наконечники, телефонні мембрани, магнітні екрани тощо) в різних приладах і апаратах: реле, дроселях, трансформаторах, електричних машинах тощо. У мікроелектроніці їх використовують як елементи інтегральних схем.

Значення коерцитивної сили H_c і магнітної проникності μ металевих магнітних покриттів залежать від міри деформації кристалічної решітки і розміру зерна.

Чим менше вміст домішок в матеріалі, більш однорідна його структура (вона має бути однофазною), менше внутрішнє напруження, дислокації й інших дефектів, тим менше H_c і більше μ .

Тому металеві магнітом_які покриття повинні мати: мінімальну концентрацію шкідливих домішок (особливо кисню, вуглецю, сірки, фосфору), які утворюють в металі нерозчинні хімічні сполуки (оксиди, карбіди, сульфіді, фосфіді), а також крупнозернисту структуру і мінімальне внутрішнє напруження, дислокації та інших дефектів. Для цього отримання покриттів з таких матеріалів роблять у вакуумі або іншому інертному середовищі, а отримані з них магнітні вироби піддаються відпалу, який виконують при температурі 900...1200 °С у вакуумі або в середовищі сухого водню.

Діапазон робочих частот для різних магнітом_яких матеріалів визначається значною мірою величиною їх питомого електричного опору. Чим

більший питомий опір матеріалу, тим на більш високих частотах його можна застосовувати.

У області радіочастот застосовують магнітом'які матеріали з питомим опором того ж порядку, що у напівпровідників і діелектриків. У постійних і низькочастотних магнітних полях, включаючи звукові частоти, застосовують металеві магнітом'які матеріали з питомим опором близько $10 \dots 7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$; їх називають низькочастотними.

До низькочастотних магнітом'яких покриттів відносяться покриття із таких матеріалів: залізо, пермалой, альсифери.

У області радіочастот використовують високочастотні магнітом'які матеріали з питомим опором $\rho = 10 \cdot 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. До високочастотних магнітом'яких матеріалів відносяться: магнітодіелектрики і ферити.

При ультразвукових частотах ще можна використати тонколистові ($A = 25 \dots 30 \text{ мкм}$) і рулонні холоднокатані електротехнічні сталі і пермалой (завтовшки до $2 \dots 3 \text{ мкм}$).

Для поліпшення магнітних властивостей усі види чистого заліза підпадають спеціальній термічній обробці – відпалу, що проводиться при температурі $900 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж $2 \dots 4 \text{ год}$, і потім повільному охолодженню до $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Увесь цикл термообробки здійснюють або у вакуумі (для оберігання металу від окислення), або в активному середовищі (у чистому сухому водні або в дисоційованому аміаку), що забезпечує очищення від шкідливих домішок.

При термообробці у заліза знижуються внутрішні напруження, зменшується кількість дислокацій й інших дефектів кристалічної решітки і, крім того, укрупнюється зерно і, отже, зменшується атомарна питома поверхня зерен.

Залізо схильне до магнітного старіння внаслідок структурних перетворень; тому з часом збільшується коерцитивна сила, іноді більш ніж в $1,5 \dots 2$ рази.

Магнітне старіння зменшують шляхом легування деякими хімічними елементами (наприклад, кремнієм або алюмінієм), а також штучним старінням, що полягає у витримці матеріалу при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж $100 \dots 150 \text{ год}$.

Деформація і внутрішні напруження, що виникають при механічній обробці, значно погіршують магнітні властивості.

Наприклад, деформація на 0,5...1% викликає зростання H_c на 15...20% і зниження μ_m на 25...30%. Внутрішні напруження знімають відпалом.

В якості покриття в електро- і радіотехніці використовують технічно чисте і особливо чисте залізо, що має кращі магнітні властивості.

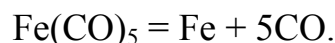
Технічно чисте залізо містить вуглецю $C \leq 0,025\%$ й інших домішок не більше 0,08...0,1%. У електротехніці його іноді називають "армко залізо" (від перших букв фірми "AmericanRollingMillCompany").

Через низьке значення питомого опору, його в основному використовують для магнітопроводів постійного магнітного потоку, коли несуттєві втрати на вихрові струми.

Карбонільне залізо містить вуглецю $C \leq 0,005\%$. Його отримують шляхом термічного розкладання пентакарбонілу заліза $Fe(CO)_5$, що є жовтуватою рідиною, стійкою на повітрі ($T_{кип} = 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$).

При згоранні пари пентакарбонілу заліза на повітрі утворюється дрібний оксид заліза $Fe_{22}O_3$, який застосовують як активний шар магнітофонних стрічок.

У відсутність повітря пари $Fe(CO)_5$ при температурі $350 \text{ }^\circ\text{C}$ розкладаються на окисли вуглецю і металеве залізо:



Для зменшення вмісту шкідливих домішок дуже дрібний порошок (розмір часток 0,5...20 мкм), що утворився, піддають відпалу у водні.

Карбонільне залізо застосовують в якості магнітної фази в магнітодіелектриках, з нього виготовляють листи різної товщини.

У техніці для поліпшення магнітних властивостей заліза широко використовують легування технічно чистого заліза кремнієм.

Крем'яниста електротехнічна сталь. Властивості сталі можна значно поліпшити шляхом холодного плющення і подальшого відпалу. В результаті холодного плющення відбувається переважна орієнтація зерен.

Проте деформація в холодному стані призводить до утворення великих внутрішніх напружень і, отже, до збільшення коерцитивної сили. Внутрішні напруження знімаються відпалом при температурі 900...1000 °С.

При відпалі відбувається рекристалізація, що супроводжується ростом зерен і одночасною їх орієнтацією вздовж напрямку легкого намагнічування.

Така сталь має так звану реброву текстуру; її магнітні властивості уздовж напрямку плющення суттєво вищі. Текстуровані сталі застосовують в магнітопроводах такої конструкції, при якій магнітний потік проходить у напрямі найбільших магнітних властивостей, тобто у напрямі плющення.

Найгірші магнітні властивості спостерігаються під кутом 55° до напрямку плющення. Проте ці умови важко дотримувати для магнітопроводів електричних машин з круглою формою статора і ротора. У цих випадках застосовують малотекстуровані сталі або сталі не з ребровою, а з кубічною текстурою.

Пермалой. Пермалой – це сплави заліза з нікелем (Fe-Ni), заліза з нікелем і кобальтом (Fe-Ni-Co) і заліза з кобальтом (Fe-Co). Вони мають дуже високу магнітну проникність і малу коерцитивну силу.

При певному хімічному складі ці сплави характеризуються також дуже низькою магнітною анізотропією і малою константою магнітострикції, що є однією з причин їх особливо легкого намагнічування і високою магнітною проникністю.

Магнітні властивості пермалою можна поліпшити шляхом додаткового легування молібденом, хромом, міддю, кремнієм, ванадієм та іншими.

Молібден і хром підвищують питомий опір і початкову магнітну проникність, зменшують чутливість до механічної напруженості, але знижують індукцію насичення.

Мідь підвищує температурну стабільність і питомий опір, а також стабільність магнітної проникності при зміні напруженості магнітного поля у вузькому інтервалі. Сплави, леговані міддю, крім того, краще піддаються механічній обробці.

Кремній і молібден збільшують тільки питомий опір.

Недоліки пермалою – висока чутливість магнітних властивостей до механічного напруження, знижені значення індукції насичення в порівнянні з електротехнічними сталями, необхідність проведення складного відпалу після механічної обробки і відносно висока вартість.

Магнітні властивості пермалою сильно залежать від хімічного складу і наявності домішок. На їх властивості негативно впливають домішки, що не утворюють твердих розчинів (вуглець, кисень, сірка, фосфор).

Крім того, магнітні властивості різко змінюються від режиму термічної обробки.

Для зняття механічних напружень, що знижують магнітні властивості, усі магнітні покриття з пермалою піддають спеціальній термічній обробці – відпалу при температурі 1300 °С в чистому сухому водні і тривалій відпустці при 400...500 °С.

Вироби, що відпалюють, мають бути світлими, чистими, без оксидів, темних плям і кольорів мінливості.

При складанні їх не можна піддавати ударам, вигинам, рихтуванню, шліфуванню, надмірному затягуванню і стисненню обмоткою.

Магнітні властивості пермалою залежать від їх товщини: чим тонший матеріал, тим нижча його магнітна проникність і вище коерцитивна сила, але нижче втрати на вихрові струми.

Термообробці піддають готові магнітні вироби.

Сплави з вмістом нікелю 70...80%, що мають надвеликі значення початкової і максимальної магнітної проникності, називають високонікелевим пермалоєм, а сплав з вмістом нікелю 78,5% – класичним пермалоєм.

У високонікелевих пермалоїв магнітна проникність в кілька разів вище, чим у низьконікелевих, і в десятки разів більше, ніж у електротехнічних сталей.

Індукція насичення у них в 1,5 менше, ніж у низьконікелевих пермалоїв, і приблизно в 2 рази менша, ніж у електротехнічних сталей.

З цього виходить, що високонікелевий пермалой недоцільно застосовувати як сердечники в потужних силових трансформаторах й інших пристроях, в яких необхідно створювати потужний магнітний потік.

У низьконікелевого пермалой питомий електричний опір в 3 рази більший, ніж у високонікелевих. Вони мають не дуже високу магнітну проникність, але більш високою індукцією насичення. Крім того, магнітна проникність низьконікелевого пермалой зі збільшенням частоти, починаючи $f_{кр}$, сильно знижується і тим різкіше, чим більше первинне значення μ_n .

Тому низьконікелевий пермалой переважно використовують в силовій апаратурі і при підвищених частотах.

Їх застосовують для магнітопроводів малогабаритних силових трансформаторів, дроселів і деталей магнітних ланцюгів, працюючих в області високих індукцій (високих значень H), а також у виробках, працюючих при підвищених частотах. Магнітні властивості магнітних виробів в змінних і імпульсних полях істотно залежать від опору електроізоляції, поверхні, що покриває їх. В якості такого покриття застосовують оксиди MgO чи Al_2O_3 .

Окрім розглянутих дев'яти марок пермалой, що випускається відповідно до стандартів, застосовують й інші марки залізонікелів, залізонікелькобальтових і залізокобальтових сплавів.

Сплави на залізокобальтовій основі мають найбільш високу індукцію магнітного насичення ($B_s \leq 2,4$ Тл), температуру Кюрі ($T_k \leq 1050$ °С) і магніострикцію ($\lambda_s \leq 10^{-4}$).

Їх застосовують для виготовлення магнітопроводів, полюсних наконечників і сердечників електромагнітів, соленоїдів, силових трансформаторів, магнітних підсилювачів, ультразвукових генераторів, роторів і статорів електричних машин, телефонних мембран тощо.

Сплави 27КХ і 48КНФ застосовують в електричних машинах. Сплави 49КФ, 49К2Ф універсального призначення. Сплав 92К призначений для усіх магнітопроводів, працюючих при температурах від -273 до $+1000$ °С.

Через високий вміст кобальту ці сплави дорожчі, ніж інші пермалої.

Альсифери. Альсифери – це потрійні сплави, що складаються з алюмінію, кремнію і заліза (Al-Si-Fe), утворюють тверді розчини.

Високу магнітну проникність альсифери мають в дуже вузькому інтервалі вмісту в сплаві Al і Si. Сплав оптимального складу містить: Si – 9,6%, Al – 54%, решта Fe.

Магнітні властивості альсиферу з оптимальним складом, з якого видно, що вони не поступаються магнітним властивостям пермалою.

Магнітна анізотропія і константа магнітострикції у альсиферів близькі до нуля. Проте максимум магнітних властивостей відповідає дуже точному дотриманню складу, що можна забезпечити тільки для лабораторних зразків.

Промислові зразки мають нижчі значення магнітних властивостей, чим альсифер оптимального складу (у відпалених зразків $\mu_n=6000\dots7000$).

Альсифери відрізняються високою твердістю і великою крихкістю, внаслідок чого товщина виробів з альсифера (наприклад, магнітні екрани) має бути не менше 2...3 мм.

Через низький питомий опір вироби з цього матеріалу не використовують в ланцюгах змінного струму навіть при частоті 50 Гц.

Альсифери добре розмелюються в порошок, який, як карбонільне залізо, використовується як феромагнітна фаза в магнітодіелектриках.

Магнітодіелектрики. Магнітодіелектрики – це фактично високочастотні магнітні пластмаси, в яких наповнювачем є феромагнетик, а єднальним – електроізоляційний матеріал органічний (наприклад, фенолоформальдегідна смола, полістирол) або неорганічний (наприклад, рідке скло).

Магнітна проникність магнітодіелектриків має невисоке значення і мало залежить від частоти.

Перевага магнітодіелектриків перед феритами полягає в тому, що вони мають більш високу стабільність магнітних властивостей і вироби з них отримують більш високих класів геометричної точності і шорсткості поверхні.

Проте деякими електромагнітними параметрами магнітодіелектрики поступаються феритам, тому застосування їх поступово скорочується.

Найширше використовують магнітодіелектрики на основі карбонільного заліза (робоча частота, не більше 100 МГц), альсифера (робоча частота, не більше 0,1 МГц) і молібденового пермалою (робоча частота, не більше 0,7 МГц).

Для надання молібденовому пермалою крихкості і можливості отримувати з нього порошки, в нього в процесі виплавки вводять невелику кількість сірки.

Феріти. Феріти – це ферімагнітна кераміка, що поєднує в собі високі магнітні властивості і високий питомий опір. Низькі втрати на вихрові струми, дозволяють застосовувати їх в області ВЧ і НВЧ, тобто там, де металеві магнітом'які матеріали застосовувати неможливо.

Це важлива перевага феритів перед іншими магнітними матеріалами.

Феріти є складними системами оксидів заліза і двовалентного (рідше за одновалентний) металу, що мають загальну формулу $MeO \cdot Fe_2O_3$, де Me – це іон металу (Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Li^+ та інші).

Наприклад, $NiO \cdot Fe_2O_3$ – нікелевий ферит, $ZnO \cdot Fe_2O_3$ –цинковий ферит. Феріти, що застосовуються в техніці, називають також оксиферами.

Останнім часом широко застосовуються феріти з формулою $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, де Me^+ іон двох- чи трьохвалентного металу.

Властивості феритів і відповідно виробів з них сильно залежать від їх складу і технології отримання [54].

У промисловості використовують найбільш просту технологію, що полягає в спіканні оксидів при високій температурі: у приготований феритовий порошок, що складається з обпалених оксидів відповідних металів, тонко подрібнених і ретельно перемішаних, додають пластифікатор (зазвичай розчин полівінілового спирту) і з отриманої маси під великим тиском пресують вироби необхідної форми і обпалюють їх при температурі 1100...1400 °С.

В процесі відпалювання і утворюється ферит, що є твердим розчином оксидів. При цьому відбувається усадка, яка може складати 10...20%.

Дуже важливо, щоб випалення відбувалося в окислювальному середовищі (зазвичай в повітрі).

Присутність навіть невеликої кількості водню може викликати часткове відновлення оксидів, що приведе до збільшення магнітних витрат.

Отримані феритові вироби є твердими і крихкими і не дозволяють здійснювати механічну обробку, окрім шліфування і полірування.

Ферити мають гранецентровану щільноупаковану кубічну гратку, в якій іони кисню утворюють тетраедри.

Іони кисню утворюють і октаедри, які теж беруть участь у формуванні магнітних властивостей.

У центрі тетраедра розташовується іон металу. Якщо цим іоном є Fe^{3+} , то матеріал має магнітні властивості, наприклад, ферити нікелевий ($\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$) і марганцевий ($\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$).

Якщо цим іоном є Zn^{2+} або Cd^{2+} , то магнітні властивості відсутні, утворюється немагнітний ферит, наприклад, цинковий ($\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$) або кадмієвий ($\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3$).

Вказані явища пояснюються тим, що у феритах між магнітними моментами сусідніх атомів здійснюється обмінна взаємодія, яка приводить до їх антипаралельній орієнтації.

У зв'язку з цим кристалічну решітку феритів можна представити як об'ємно-центровану кубічну решітку, що складається з двох підграток, які мають протилежні напрямлення магнітних моментів іонів (атомів).

У магнітному фериті намагніченість кристалічних граток неоднакова, тому виникає сумарна спонтанна намагніченість, а в немагнітному фериті сумарна намагніченість дорівнює нулю.

Технічні ферити, як правило, тверді розчини магнітних і немагнітних феритів.

До магнітом'яких феритів в першу чергу відносяться дві групи феритів: нікель-цинкові і марганець-цинкові, що є трикомпонентними системами $\text{NiO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ і $\text{MnO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$.

Немагнітні ферити додають до магнітних для збільшення магнітної проникності і зменшення коерцитивної сили. Проте при цьому знижується температура Кюрі.

Магнітні властивості феритів, як і альсиферів, дуже сильно залежать від їх складу.

Початкова магнітна проникність μ_n – один з основних магнітних параметрів магнітом'яких феритів. Її величина у окремих марок магнітом'яких феритів змінюється від 7 до 20000 ($\mu_n=45\dots35000$).

Чим вище початкова магнітна проникність фериту цієї групи, тим нижче його температура Кюрі і менш стабільні магнітні властивості при зміні температури.

Магнітна проникність впливає також на величину критичної частоти $f_{кр}$; чим більше μ_n , тим нижче $f_{кр}$.

Ферити, у яких $\mu_n = 20\dots20000$, у багатьох випадках в слабких полях ефективно замінюють пермалой і електротехнічну сталь.

Проте в середніх і сильних полях низької частоти ферити застосовувати недоцільно, оскільки вони мають нижчу (у 2...3,5 разу) індукцію насичення, чим металеві феромагнетики.

Індукція насичення у феритів складає 0,1...0,4 Тл (значно нижче, ніж у магнітом'яких сплавів). Проте у сплавів у високочастотних полях B_s стає нижче, ніж у феритів, із-за високих розмагнічуючих вихрових струмів.

Основні недоліки феритів – складність отримання точних розмірів виробів із-за великої усадки при випаленні (до 20%), невисока відтворюваність магнітних властивостей, значення індукції насичення і температури Кюрі, а також невисока стабільність магнітних параметрів в часі (у деяких феритів з високою μ_{nv} протягом першого року величина μ знижується на 3...7%).

Магнітотверді покриття. Основними характеристиками магнітотвердих матеріалів є коерцитивна сила H_c , залишкова індукція B_s і максимальна питома магнітна енергія W_M , що віддається матеріалом в навколишнє середовище.

Коерцитивна сила магнітотвердих матеріалів на 1-4 десятичних порядків більша, ніж у магнітом'яких, проте магнітна проникність у них менша; при цьому чим більше H_c , тим менше μ .

Покриття з магнітотвердих матеріалів застосовують для виготовлення сталих магнітів – джерел постійних магнітних полів, що використовуються в різній апаратурі, облаштуваннях електромагнітного запису, фокусуючих пристроях для телевізорів, мікрофонах, приладах електровимірювань, мікроелектроніці, СВЧ-приладах тощо.

Якщо постійний магніт у вигляді кільцевого сердечника, то він практично не віддає енергію в зовнішній простір, оскільки майже усі магнітні силові лінії замикаються усередині нього.

В цьому випадку магнітне поле поза сердечником практично відсутнє. Щоб використати магнітну енергію постійних магнітів, треба в замкнутому магнітопроводі створити повітряний проміжок певного розміру.

Тоді на кінцях, що утворилися, виникнуть полюси, які створюють розмагнічене поле з напруженістю H_d . Це знижує індукцію усередині магніту до B_d , яка менше залишкової індукції B_r .

Залишкова індукція B_r характеризує матеріал у тому разі, коли магніт знаходиться в замкнутому стані і заздалегідь був намагнічений до стану технічного насичення (B_s).

Магнітний потік постійного магніту з часом зменшується. Це явище називають старінням магніту.

Старіння може бути оборотним і безповоротним. Оборотно старіння відбувається під дією ударів, поштовхів, різких коливань температури, дії зовнішніх постійних полів. Воно призводить до зниження B_r на 1...3 %.

Магнітні властивості покриття при цьому старінні можна відновити шляхом повторного намагнічування. Безповоротне старіння пов'язане зі зміною структури матеріалу в часі – повторним намагнічуванням не усувається.

Високу коерцитивну силу у магнітотвердих матеріалів досягають шляхом створення в кристалічній решітці великої кількості внутрішнього напруження, дислокацій й інших дефектів шляхом легування – матеріалу і подальшої термічної обробки.

Крім того, дуже високу B_c отримують у матеріалів, що складаються з суміші магнітної і немагнітної фаз. При цьому частки магнітної фази настільки дрібні, що не діляться на домени.

Класифікація магнітотвердих покриттів. За складом і способом отримання магнітотвердих покриттів підрозділяються на такі групи:

- 1) леговані сталі, загартовані на мартенсит;
- 2) чисті висококоерцитивні сплави;
- 3) металокерамічні і металопластичні магніти;
- 4) магнітотверді ферити;
- 5) сплавів на основі рідкоземельних елементів;
- 6) сплавів для магнітних носіїв інформації.

Магнітотверді ферити. Магнітотверді ферити (оксидні магніти) – це ферімагнетики з великою кристалографічною анізотропією.

Технологія їх отримання аналогічна технології приготування кераміки. Ступінь і однорідність подрібнення шихти є важливими критерієм. Розмір часток шихти близький до критичного розміру домену фериту (~1 мкм).

Практичне застосування отримали ферити барію, стронцію і кобальту. Ферити барію і стронцію мають гексагональну структуру із загальною хімічною формулою $MeO \cdot nFe_2O_3$, де Me – барій або стронцій, n – коефіцієнт, що змінюється залежно від марки від 4,7 до 6,0.

Для отримання певного поєднання магнітних властивостей в матеріал вводять оксиди Al, Si, B, Ві у кількості 0,1...3,0% і рідкоземельні елементи 0,1...1,0%.

Ферити барію і стронцію порівняно з литими магнітами мають менші значення B_r , проте більша кристалографічна анізотропія істотно збільшує у них

H_c , що, по-перше, дозволяє отримати задовільну W_m і, по-друге, надає їм підвищену стабільність при дії зовнішніх магнітних полів, ударів і поштовхів.

Щільність у них приблизно в 1,5 разу нижча, ніж у литих магнітів, а питомий опір в мільйон разів вищий, що дозволяє застосовувати їх в ланцюгах, що піддаються дії високочастотних полів.

Завдяки своїм перевагам магнітотверді ферити поступово витісняють магнітотверді матеріали інших груп.

Недоліком магнітотвердих ферити є висока величина температурного коефіцієнта B_r , чим у литих магнітів.

Магніти на основі фериту барію випускають ізотропними (Б) і анізотропними (БА), а ферити стронцію – анізотропними (СА).

Виробництво магнітів марок (БА) і (СА) включає пресування в постійному магнітному полі ($H \geq 240-400$ кА/м) для поліпшення властивостей у напрямі дії поля.

Ферити кобальту мають кубічну структуру із хімічною формулою $CoO-Fe_2O_3$ і отримують їх за тією ж технологією, що і ферити барію і стронцію.

Основна відмінність полягає в термомагнітній обробці спечених магнітів для надання їм покращених властивостей.

Магнітні властивості фериту кобальту анізотропного помітно гірше, ніж анізотропних феритів барію і стронцію. Проте в діапазоні температур – $70^\circ C \dots +80^\circ C$ фериту кобальту має температурний коефіцієнт B_r в 3...4 рази менше, ніж у феритів барію і стронцію.

Магнітні плівки. Для дуже тонких плівок характерна однодоменна структура. Магнітна тонка плівка, полі- або монокристалічний шар феромагнітного металу, сплаву або магнітного оксиду (фериту і ін.) завтовшки від 0,01 до 10 мкм. Вони використовуються як елементи в обчислювальній техніці, що запам'ятовують, і індикатори при фізичних дослідженнях.

При товщині плівки понад $10^{-3} \dots 10^{-2}$ мм утворюється багатодоменна структура, що складається з довгих, вузьких смугастих доменів (ширина від

долей мікрометрів до декількох мікрометрів), намагнічених в протилежних напрямках один відносно одного.

Під дією зовнішнього поля уся система смуг може переміщатися і обертатися. Її можна використовувати як керовані дифракційні ґрати для видимого світла і найближчого до нього діапазону електромагнітних хвиль.

У пластинах деяких феритів і в тонких плівках деяких матеріалів, вирізаних в напрямі, перпендикулярному осі намагнічування, утворюються смугові домени. При накладенні магнітного поля, перпендикулярного поверхні плівки, за деяких умов смугові домени перетворюються на циліндричні магнітні домени. Циліндричні магнітні домени в мікроелектроніці використовують для створення запам'ятовуючих пристроїв.

Робочим елементом запам'ятовуючих пристроїв ЗУ є монокристалічна гранатова плівка магнітного граната завтовшки 1...3 мкм, нанесена на підкладинку з немагнітного галію-гадолінієвого гранату.

Як магнітний гранат застосовують залізоїтрієвий гранат (гранат – це кристалічна структура, утворена з кубічних елементарних осередків, які складаються з восьми однакових октантів; ферогранат може мати три магнітні підґратки).

Такі запам'ятовуючі пристрої призначені для тривалого зберігання інформації у відсутність живлення. Вони компактні: мікросхема на циліндричних магнітних доменах площею 0,5...1 см² містить від 256·10³ до 1000·10³ одиниць інформації.

Таким чином, дослідження таких електромагнітних властивостей покриттів, як: електропровідності, стійкості до електростатичних явищ та пробойів, трекінгостійкості, магнітних властивостей найчастіше проводять з використанням методик: за питомою електричною провідністю, високовольтної генерації імпульсних струмів, індукцією магнітного насичення, які дозволяють визначати діапазони характеристик: питому електропровідність 1...57 МСм/м ±1,5%, розрядну напругу 1...5 кВ, індукцію магнітного поля 10⁶...10³ Тл.

5.4 Термічний аналіз покриттів

Термічним аналізом покриттів називається виявлення та дослідження фізико-хімічних і хімічних процесів, оснований на реєстрації теплових ефектів, що супроводжують перетворення речовин в умовах програмування температури. Оскільки зміна ентальпії ΔH відбувається в результаті більшості фізико-хімічних процесів і хімічних реакцій, теоретично методи термічного аналізу можна застосовувати до дуже великого числа систем. Особливо ефективним є використання методів термічного аналізу для тонких покриттів.

В основі термічного аналізу лежить реєстрація зміни швидкості нагрівання (або охолодження) покриття внаслідок поглинання (або виділення) тепла під час протікання в ньому того або іншого перетворення.

Термічний аналіз є одним із найбільш точних та достатньо швидких методів лабораторного дослідження, який дозволяє простежити хід фізико-хімічних перетворень речовини покриття при зміні температури в ньому.

Сутність методу термічного аналізу полягає у визначенні (за допомогою кривих нагрівання або охолодження матеріалу) температур перетворення та взаємодії речовин, що супроводжується термічними ефектами, тобто поглинанням тепла (ендотермічні процеси) або виділенням тепла (екзотермічні процеси).

5.4.1 Диференціальний термічний аналіз

Диференціальним термічним аналізом називається аналітичний метод, сутність якого полягає в реєстрації диференціальних температур, які змінюються в залежності від ендотермічних та/або екзотермічних процесів, що протікають в матеріалі покриття при його нагріванні.

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) має високу чутливість. У ньому реєструють у часі зміна різниці температур ΔT між досліджуваним зразком і

прикладом порівняння (найчастіше Al_2O_3), не зазнають в даному інтервалі температур жодних перетворень.

Мінімуми на кривій ДТА відповідають ендотермічним процесам, а максимуми – екзотермічним. Ефекти, що реєструються в ДТА, можуть обумовлюватися плавленням, зміною кристалічної структури, руйнуванням кристалічної решітки, випаровуванням, кипінням, сублімацією, а також хімічними процесами (дисоціація, розкладання, дегідратація, окислення-відновлення та інше).

Більшість перетворень супроводжується ендотермічними ефектами; екзотермічні лише деякі процеси окислення-відновлення і структурного перетворення. У ДТА можна фіксувати криві нагрівання (або охолодження) досліджуваного зразка, тобто зміну температури останнього в часі.

У разі фазового перетворення в речовині (або суміші речовин) на кривій з'являються ділянки або злами.

Математичні співвідношення між площею піку на кривій ДТА і параметрами приладу і зразка дозволяють визначати теплоту перетворення, енергію активації фазового переходу, деякі кінетичні константи, проводити напівкількісний аналіз сумішей (якщо відомі ΔH відповідних реакцій).

За допомогою ДТА вивчають розкладання карбоксилатів металів, різних металоорганічних з'єднань, оксидних високотемпературних надпровідників.

Цим методом визначили температурну область конверсії CO в CO_2 (при допалюванні автомобільних вихлопних газів, викидів з труб ТЕЦ і т.д.).

Диференціальний термічний аналіз застосовують для побудови фазових діаграм стану систем з різною кількістю компонентів, для якісної оцінки зразків, наприклад при порівнянні різних партій сировини [55-57].

Вимірвальна частина приладів для термічного аналізу за методом ДТА складається зазвичай з трьох термопар (рис.5.31). Однією з них (термопара №3) вимірюється температура печі, а іншими двома термопарами включеними назустріч один одному за допомогою високочутливого гальванометра вимірюється різниця температур між піччю і пробєю.

Спаї другої і третьої термопар, які вимірюють температуру печі, оточуються інертною речовиною та не зазнають жодних змін під впливом тепла, але створюють умови теплопередачі, майже тотожні умовам, в яких знаходиться досліджувана речовина.

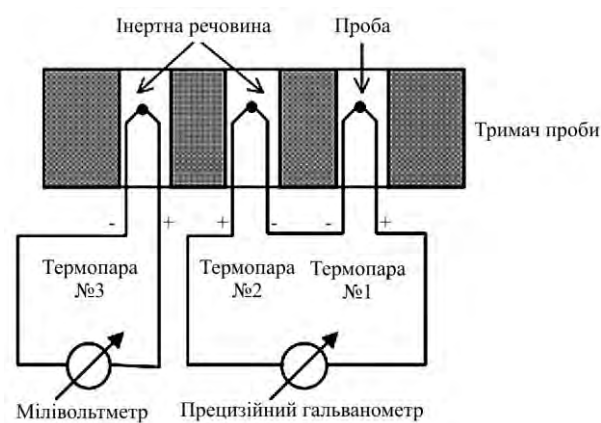


Рисунок 5.31 – Диференціальна схема термічного аналізу

Тримач проби нагрівається за допомогою регульованої електричної печі.

При такій схемі, якщо температуру рівномірно збільшувати, температура як проби, так і інертного речовини рівномірно підвищується до тих пір, поки в досліджуваній речовині не почнеться хімічна реакція або інше перетворення з тепловим ефектом. З цього моменту, в залежності від того, чи є реакція екзотермічної або ендотермічної, починається, відповідно, підвищення або зниження температури проби.

Таким чином, різниця потенціалів між полюсами першої термопари залишиться незмінною або ж почне різко підвищуватися, оскільки ця різниця компенсуватиметься рівномірним збільшенням напруги другої термопари, гальванометр дасть показання, по знаку і величині, яка відповідає різниці температур. Якщо показання гальванометра знімають в залежності від температури, що спостерігається по мілівольтметру (наприклад, через кожні 5 або 10 K), і отримані таким способом дані зображують графічно, то отримують криві, подібні графіку, представленою на рис.5.32.

Згідно із зазначеними перетворенням, на фотопластинці Ле-Шательє (рис.5.32) в разі, коли ніщо не впливало на рівномірне підвищення температури проби, лінії, що отримувалися, розташовані на однаковій відстані.

Однак при втраті каолінітом структурної води (поглинання тепла) лінії згустилися, а при кристалізації продукту, що відбувається з виділенням тепла, вони з'явилися на великих відстанях одна від одної.

По густоті ліній Ле-Шательє отримують висновок про відносний вміст каолініту в глині [58].

По осі ординат відкладена різниця температур (пропорційна відхиленню гальванометра), яка спостерігається між пробєю і інертною речовиною.

По осі абсцис відкладено час, який пропорційний температурі в печі в тому випадку, якщо температура останньої збільшувалася рівномірно в часі.

Пряма горизонтальна частина кривої та її додатково зазначена пунктирною лінією ділянка є основною лінією, яка була б отримана, якби в досліджуваній речовині не відбулося жодного термічного перетворення.

Криві ДТА умовно будують так, що ендотермічний максимум відкладають від основної лінії вниз, а екзотермічний максимум – вгору.

Мінімумом кривої вважається найбільш наближена до основної лінії точка між двома ендотермічними або екзотермічними процесами, щільно супроводжуваними або перекривають один одного. У тому випадку, якщо реакції сильно перекривають один одного, можливо, що на кривій мінімум не проявиться, а з'явиться лише точка перегину.

Термічні перетворення характеризують як піковими температурними значеннями (точка *b* на рис.5.32), іншими словами, температурою, при якій швидкість процесу досягає максимального значення, так і температурами початку (точка *a*) і кінця термічного (точка *c*) процесу.

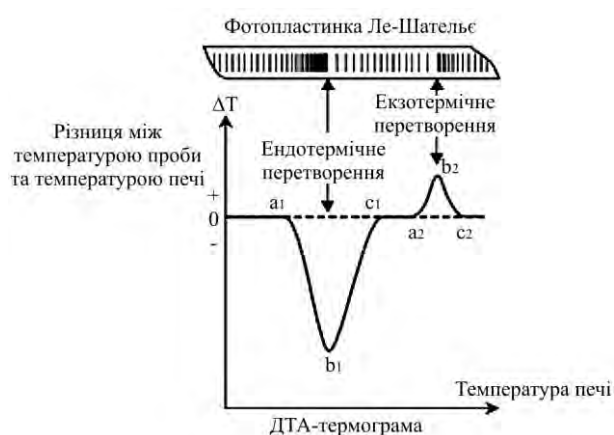


Рисунок 5.32 – Схематичне обґрунтування процесів, що відбуваються при застосуванні методу Ле-Шательє

Криві ДТА на практиці реєструються автоматично. Різницевий сигнал з термопар подається на будь-який пристрій, що реєструє та фіксує його величину через певний часовий інтервал. Градування термограми проводять, як правило, по температурній кривій, яка вимірюється в інертному матеріалі і зафіксованої на тому ж реєстраторі.

Описаний вище класичний варіант апарату для диференціального термічного аналізу поряд з іншими, більш сучасними типами, широко застосовують ще і сьогодні, хоча правильність принципу вимірювання у нього вельми сумнівна.

Слід зазначити, що пікові значення температури, вимірювані апаратом даного типу, представляють собою не дійсну температуру перетворення, а тільки температуру інертної речовини в той момент, коли швидкість перетворення в пробі досягає свого максимуму.

З самого початку створення цього методу фахівці прагнули використовувати криві диференціального термічного аналізу для визначення кількісних співвідношень.

Спочатку дослідники шукали надійні залежності між висотою піка кривої диференціального термічного аналізу і вмістом шуканого компонента в пробі. Підставою кількісної оцінки в даний час є площа, обмежена кривими і основною лінією. Такий метод кількісної оцінки є правильним, але вельми неточним.

Чутливість реєструючих пристроїв повинна бути достатньою для реєстрації відносно невеликих змін диференціального сигналу. Верхня межа вимірювання реєструючих пристроїв повинна дещо перевищувати значення термоЕРС при максимальній температурі нагрівання. На практиці кількісна оцінка кривих диференціального термічного аналізу цим методом має точність, що не перевищує 5...10%.

Підвищити точність кількісного визначення теплового ефекту можна збільшивши точність визначення різниці температур між пробом та інертною речовиною. На практиці це досягається заміною термопар №1 і №2 (див. рис.5.31) на блоки термопар, які підсилюють вихідний сигнал і тим самим підвищують точність її визначення.

Розвиток методу диференціального термічного аналізу в напрямку підвищення точності кількісного визначення теплових ефектів призвело до створення нового методу дослідження – диференціальної скануючої калориметрії.

5.4.2 Дериватографія

За допомогою методу диференціального термічного аналізу легко встановити напрям і величину зміни ентальпії, пов'язаної з хімічними реакціями та іншими процесами, що відбуваються в досліджуваній речовині під впливом тепла.

З іншого боку, за допомогою методу термогравіметрії (ТГ) можна з високим ступенем точності визначити характер і величину зміни маси проби з ростом температури.

На підставі кривої ТГ можна також виконувати стехіометричні розрахунки або обчислення процентного вмісту. Виходячи з перерахованих можливостей згаданих методів виникла ідея їх одночасного використання для вивчення перетворень в речовині, що відбуваються під дією підвищених температур [59].

Апарат, в якому були поєднані різні варіанти термічного методу аналізу – ДТА, ТГ, ДТГ, отримав назву дериватографа. Незважаючи на очевидність ідеї поєднання методів диференційно-термічного аналізу і термогравіметрії вони протягом десятиліть застосовувалися порізно.

Зіставлення кривих ТГ і ДТА, що означають зміну маси і ентальпії, в силу різних причин, було досить складним.

Характер обох кривих істотно відрізняються один від одного. З математичної точки зору, крива ТГ, виражаючи залежність зміни маси від температури, є інтегральною кривою, а крива ДТА, що означає залежність часного диференціала зміни ентальпії від температури, є похідною від інтегральної залежності зміни ентальпії з ростом температури.

Використовуючи метод ДТГ, вдалося ліквідувати пов'язані з цим труднощі: похідна крива зміни маси (крива ДТГ) багато в чому схожа з кривою похідною зміни ентальпії (крива ДТА) внаслідок математичної спорідненості обох залежностей, і, таким чином, їх зіставлення вже не зустрічає труднощів (рис.5.33).

Тут, пунктирні лінії зображують криві, отримані окремо апаратами ДТА і ТГ, а безперервні – криві, отримані дериватографом. Спільного застосування методів ДТГ і ТГ перешкоджала і та обставина, що характеристичні температурні значення окремих перетворень, що фіксуються за допомогою диференційно-термоаналітичного апарату, зазвичай на 50...100 К вище значень, отриманих за допомогою термовагів.

Причина цього явища полягає в тому, що при деривативному визначенні температура вимірюється в інертному середовищі або в пробі, в той час як в методі ТГ температура вимірюється у внутрішній зоні печі.

Крива, побудована в залежності від змін температури печі, безсумнівно, повинна значно відрізнитися від кривої, отриманої вимірюванням температури в інертному середовищі або пробі, що мають в загальному випадку низькі значеннями теплопровідності.

Ще більш значну похибку вимірювання температури викликає явище, яке полягає в тому, що в результаті відмінності умов рівноваги реакцій термічного розкладання при використанні цих двох методів зміщені по фазі один відносно іншого (рис.5.33).

Справа в тому, що у випадку випробувань методом ДТА пробую заповнюється з ущільненням вузький глибокий тигель. Газоподібні побічні продукти, що виділилися при реакціях розкладання, витісняють повітря з ущільненого матеріалу.

Парціальний тиск цих побічних продуктів може зрівнятися з атмосферним, внаслідок чого, природно, затримується реакція розкладання. З іншого боку, при вимірах ТГ проба знаходиться в неглибокому тиглі в пухкому

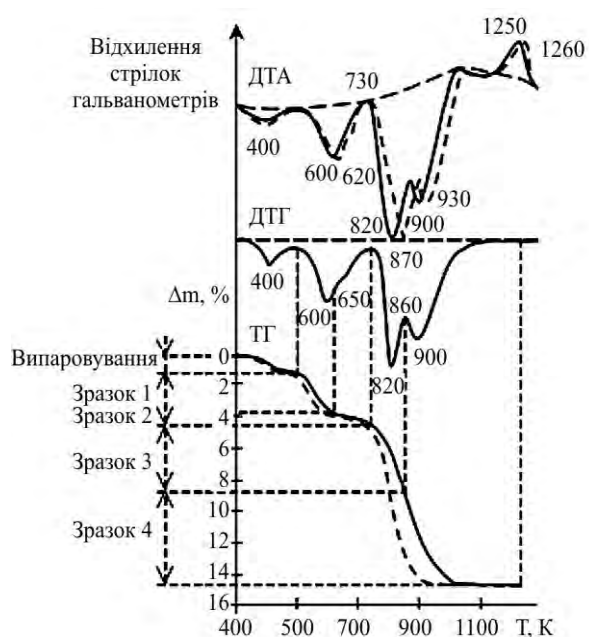


Рисунок 5.33 - Зіставлення результатів розрізнених і сполучених досліджень

стані, що протидіє утворенню атмосфери з побічних газоподібних продуктів, і реакція розкладання протікає без затримок.

Таким чином, вимірювання, проведені порізно обома методами, несумісні одне з одним.

Як впливає з наведеного аналізу, зіставлення відповідних точок кривих ДТА і ТГ, отриманих в самостійних апаратах, або ж відновлення дійсного ходу термічних перетворень на підставі обох кривих зустрічають виключно великі труднощі.

Саме цим пояснюється причина вкрай рідкісного числа випадків спільного використання обох класичних методів випробування. Вирішити названі проблеми стало можливим тільки після створення єдиного апарату, в якому були об'єднані методи ДТА, ТГ, ДТГ.

Принцип роботи та будова дериватографа. У зв'язку з тим, що одночасне вимірювання змін маси та ентальпії обіцяло великі переваги, були розпочаті роботи зі створення такого приладу.

У 1955 році Паулік, Паулік і Ерделі запропонували конструкцію апарату для складного термічного аналізу, за допомогою якого всередині однієї проби вимірювалася температура, і, одночасно, вимірювалися зміна маси, швидкість зміни маси і зміна ентальпії досліджуваного речовини.

Пізніше в апарат була додана можливість проведення квазіізотермічних і квазіізобарних ТГ досліджень до температур 1300 К. Зовнішній вигляд сучасного та схематична будова дериватографа наведена на рисунку 5.34.

Установка працює автоматично. Криві, що характеризують зміни (криві ДТГ, ТГ, ДТА), записуються універсальним мікрвольтовим реєстратором.

Сигнал ТГ, відповідний зміни маси зразка, в запропонованій схемі генерується диференціальним трансформатором, прикріпленим до другого коромисла важеля (рис.5.34).

Швидкість зміни маси вимірюється в апараті за допомогою котушки з високим числом витків, підвішеною до коромисла терезів і рухається в однорідному полі постійного магніту.

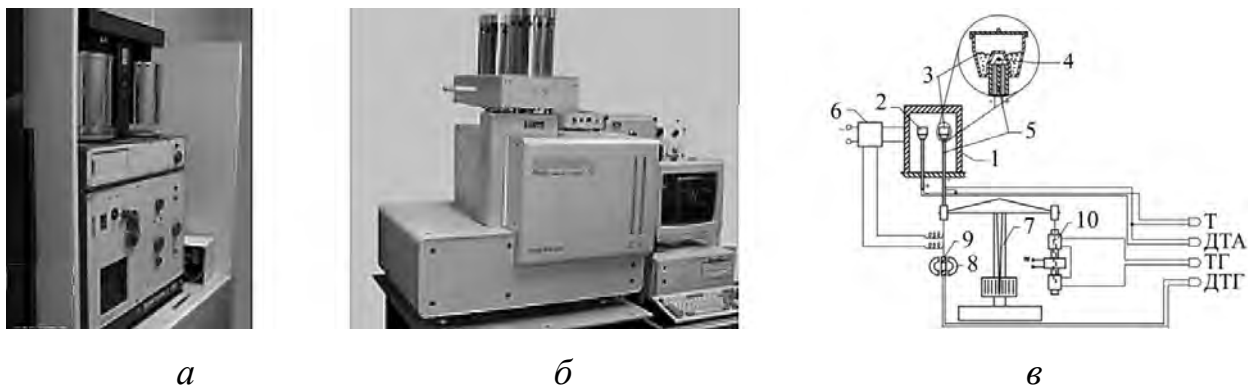


Рисунок 5.34 – Зовнішній вигляд дериватографів 1000Д (а) та С "Мом" (б)

(Угорщина) та принципова схема дериватографа (в): 1 – піч; 2 – тримач для інертного речовини;

3 – тримач проби; 4 – термопара; 5 – керамічна трубка; 6 – регулятор нагріву; 7 – ваги; 8 – магніт; 9 – котушка; 10 – диференційний трансформатор перетворення ТГ

Силове поле магніту наводить в рухомій котушці струм, сила якого пропорційна відхиленню коромисла ваг. Фіксація напруги на клеммах котушки і дає криву деривативних термогравиметрії (ДТГ).

Вимірювання теплових ефектів, що відбуваються в пробі речовини при хімічних і фізичних перетвореннях, проводиться так само, як і в класичній установці для диференційно-термічного аналізу.

Будова тигля, що містить пробу, зображено на рис.5.34.в. Дно його має западину, для того, щоб спайні точка термопар, просунуті в подвійне отвір фарфорового стрижня держателя тигля, могла розташуватися усередині зразка.

Якщо ця термопара включена назустріч другій, розташованій в центрі тигля, наповненого інертною речовиною, то вимірювання напруги на вільних кінцях термопар дає можливість побудувати криву ДТА.

У ранніх моделях сигналу, що надходять від вимірювальної системи дериватографа, реєструвалися за допомогою різних самописців на папері, що переміщається з постійною швидкістю. Перераховані криві за способом їх фіксації є функціями часу. Метою випробувань, проте, є з'ясування значень температури, при яких відбуваються спостережні перетворення. Тому прилад влаштований з таким розрахунком, щоб фіксувалися і зміни температури

зразка, для чого з затискачів термопар, простягнутою всередині проби, знімається сигнал, іменованій температурною кривою (T). Приклад кривих ДТА, ДТГ, ТГ, що знімаються за допомогою дериватографа, наведено на рис.5.33.

Квазіізотермічний режим роботи дериватографа створюється за допомогою регулятора нагріву, підключеного до котушки термовагів (рис.5.34).

Таким чином, нагріванням управляє сигнал ДТГ. Цей режим роботи забезпечує набагато більшу селективність методу. Крім того, вид кривих при такому режимі роботи дериватографа практично не залежить від умов дослідження (при використанні ізобарного тигля).

Квазіізотермічний режим забезпечується послідовністю операцій:

- 1) швидке підвищення температури проби до початку зміни маси;
- 2) вкрай повільне збільшення температури (з постійною швидкістю) до закінчення перетворення, що відбувається зі зміною маси проби.

Операції 1 і 2 повторюються до тих пір, поки температура в печі не досягне максимального значення (рис.5.35). Використання квазіізотермічного режиму роботи дозволяє визначити порядок проходження процесів, пов'язаних зі зміною маси речовини, і судити про кінетику і механізм цих процесів, що важко зробити у випадку неізотермічного (рівномірного) нагрівання зразка.

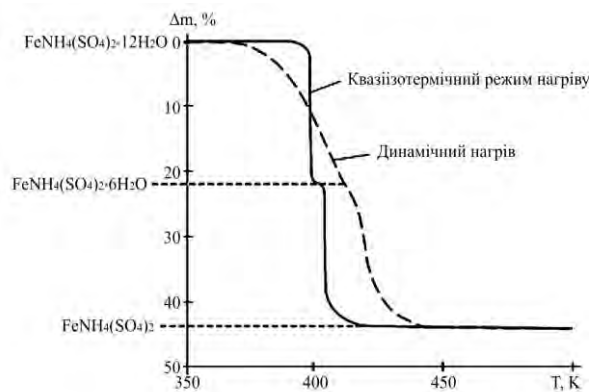


Рисунок 5.35 – Зіставлення результатів ТГ (штрихова лінія) і квазіізотермічного (суцільна крива) досліджень

5.4.3 Визначення теплопровідності покриттів

Метод визначення коефіцієнта теплопровідності покриттів запропонований А.Б.Варигінім [59], відрізняється високою точністю і простотою, оснований на встановленні рівності теплових потоків через стінку еталонного матеріалу і через шар покриття.

Зразок (рис.5.36) виконується у вигляді ступінчастої пластини двох товщини з жаростійкого матеріалу з відомою теплопровідністю λ_0 .

Товщиною еталону є висота сходинки δ_0 зразка: $\delta_0 = \delta_1 - \delta_2$.

На тонку частину зразка ділянками різної товщини наносяться шари покриття, коефіцієнт теплопровідності якого треба знайти.

Товщину шарів покриття обирають з номограми (рис.5.37) в області очікуваного значення.

На увесь зразок наноситься досліджуване покриття рівномірною товщиною δ_k (50...70 мкм) з метою компенсації

граничного теплового опору (підкладинка – покриття) на тонкій частині зразка.

У разі досліджуваного керамічного покриття (прозорого для теплових променів) поверх нього наноситься шар металевого жаростійкого покриття рівномірною товщиною δ_e (70...100 мкм), призначення якого екранувати випромінювання підкладинки.

Зразок з нанесеними покриттями встановлюється щільно в завантажувальний отвір лабораторної електропечі напиленою стороною назовні.

Після розігріву зразка до заданої температури (контролюється термопарою) за допомогою оптичного пірометра, тепловізору або візуально порівнюють яскравість світіння еталонної частини зразка і ділянок тонкої його частини, на яку

нанесені покриття різної товщини.

Збіг яскравості еталонної частини зразка з яскравістю якої-небудь ділянки означає рівність теплових потоків, що проходять через них, і рівність температур на внутрішній і зовнішній частинах ділянок зразка.

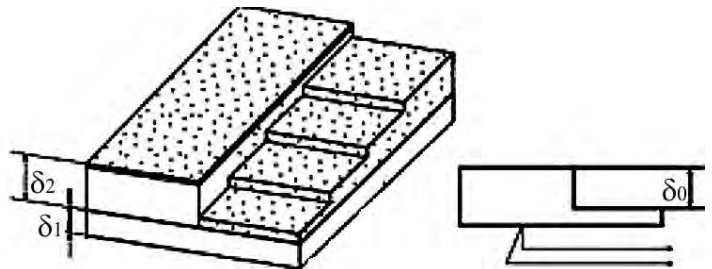


Рисунок 5.36 – Зразок для визначення теплопровідності покриття

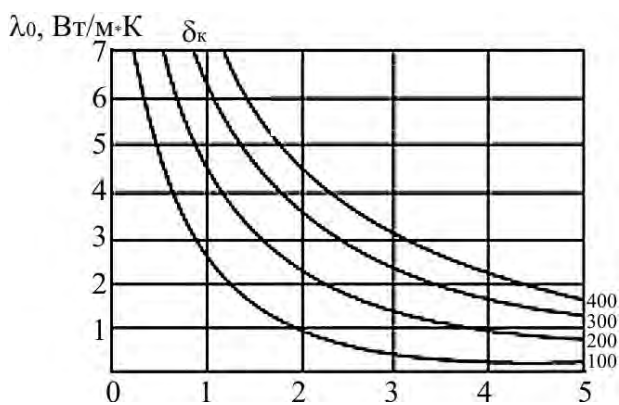


Рисунок 5.37 – Номограма для вибору товщини шарів

Питомий тепловий потік через плоску n -шарову стінку визначається за формулою:

$$q = \frac{T_{вн} - T_{зов}}{\sum_1^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}},$$

де $T_{вн}$ та $T_{зов}$ – температура на внутрішній і зовнішній поверхні зразка відповідно.

Для товстої частини зразка, на якій є "компенсаційний" шар покриття ($\delta_k; \lambda_n$) і "екрануючий" ($\delta_e; \lambda_e$) шар вираз прийме вигляд:

$$q = \frac{T_{вн}^0 - T_{зов}^0}{\frac{\delta_1}{\lambda_0} + \frac{\delta_k}{\lambda_n} + \frac{\delta_e}{\lambda_e}}.$$

Для ділянки тонкої частини зразка, на якому нанесено покриття ($\Delta n; \lambda n$), маємо:

$$q = \frac{T_{вн}^n - T_{зов}^n}{\frac{\delta_2}{\lambda_0} + \frac{\delta_n}{\lambda_n} + \frac{\delta_k}{\lambda_n} + \frac{\delta_e}{\lambda_e}}.$$

Збіг яскравості еталонної ділянки і одну з ділянок тонкої частини зразка означає рівність теплових потоків через ці ділянки: $q_0 = q_n$.

Отримаємо:

$$\lambda_n = \lambda_0 \frac{\delta_n}{\delta_0}.$$

Зразок: пластина розміром $160 \times 100 \times 12$ мм ($\delta_0 = 3,6$ мм). Для покриття з оксиду цирконію товщини шару δ_n складають 70, 140, 210, 280 мкм.

Проведення випробувань. На гладку сторону зразка закарбовують (приварюють) термопару, виводи якої пропускають через азбестове ущільнення при установці зразка в піч.

На тонку частину зразка (з лицьового боку) наносяться (за допомогою екрану) покриття різної товщини (товщина покриттів вимірюється). На усю поверхню зразка наносять рівномірний шар досліджуваного покриття. Якщо досліджуване покриття керамічне, то на усю поверхню зразка наносять

додатково рівномірним шаром металеве жаростійке покриття ВКНА завтовшки 70...100 мкм.

Розігрівання зразка виконують до заданої температури і встановлення стаціонарного режиму теплообміну. Візуально (чи за допомогою приладів) встановлюють ділянку, яскравість світіння якого співпадає з яскравістю світіння еталонної частини зразка.

За інформацією цієї ділянки виконують обчислення λ_n .

Якщо точного збігу яскравості немає, екстраполюють на проміжну товщину або наново наносять покриття з уточненою товщиною. Зразок можна використати багаторазово, видаляючи нанесені шари піскострумною обробкою.

Обробку даних проводять за результатами випробувань теплопровідності на трьох зразках. Одночасно з нанесенням покриттів для визначення λ цей склад перевіряється на поруватість. Отриманий коефіцієнт теплопровідності можна представити як середньоарифметичне тільки за умови збігу значень поруватості покриттів на усіх випробовуваних зразках.

Визначення нормальної інтегральної міри чорноти. Нормальна інтегральна міра чорноти (ε_n) – це безрозмірна характеристика, що визначає відношення кількості енергії, що випромінюється покриттям в нормальному до поверхні напрямі з одиниці поверхні в одиницю часу в усьому діапазоні довжин хвиль спектру випромінювання $E_n(T)$, до кількості енергії, що випромінюється абсолютно чорним тілом в тих же умовах $E_{a,n}(T)$, при одній і тій же температурі:

$$\varepsilon_n = \frac{E_n T}{E_{a,n} T}$$

Метод оснований на визначенні теплового випромінювання покриттів і моделі абсолютно чорного тіла і застосовний при температурах 100...900 °С.

Для визначення випромінювальної здатності застосовують зразки з непрозорим шаром покриття, тобто генерація випромінювання повинна протікати в межах шару покриття (для металевих покриттів товщина шару має бути 80...100 мкм, а для керамічних не менше 500 мкм).

Зразки у вигляді пластин 130×80 виготовляють з жаростійкого сплаву. Жаростійкістю зразка визначається гранична температура застосовності методу.

На одну сторону зразка наноситься покриття.

Товщина покриття визначається виміром за допомогою мікрометра, зважуванням.

У тіло зразка закарбовуються дві термопари: одна в центрі, інша на відстані 25 мм від центру. Устаткування складається з установки потужністю 10 кВт (рис.5.38) і моделі чорного тіла і дозволяє проводити дослідження 6 зразків.

Кришка 1 з нагрівачем 2 відкидається на петлях.

Тим самим забезпечується доступ до опор, на яких розміщують зразки 3. Кришку опускають і включають нагрівачі. Випромінювання від зразків через водоохолоджені діафрагми 4 по черзі фіксують водоохолоджуваним приймачем 5, який рухається уздовж зразків по направляючій штанзі.

Випромінювання від зразків (що не потрапляє в приймач) поглинається водоохолоджуваною плитою 6. Приймач променистої енергії тарують по моделі чорного тіла, яка встановлюється на опорі, розташованій над приймачем.

Модель чорного тіла (МЧТ) споживає потужність 4 кВт і є керамічною трубою завдовжки 660 мм, що має вмонтований в дно нагрівач, ряд діафрагм на вході випромінювання і коаксіально розташовані нагрівачі і екрани.

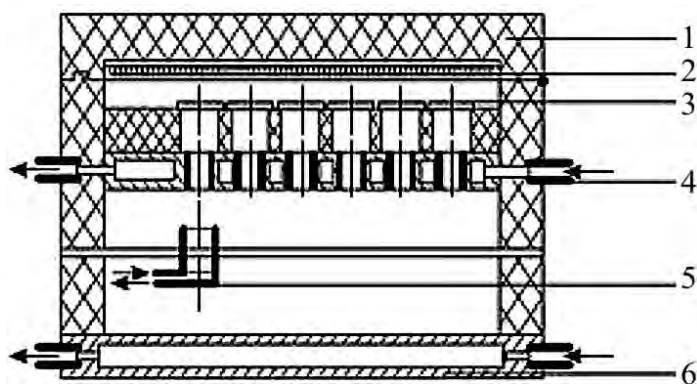


Рисунок 5.38 – Схема установки для визначення теплового випромінювання покриттів: 1 – кришка;

2 – нагрівач; 3 – зразки; 4 – водоохолоджені діафрагми; 5 – приймач; 6 – водоохолоджувана плита

Температура порожнини МЧТ контролюється термопарами.

Крім того, в устаткування входить система автоматичного регулювання (підтримує в заданих межах теплові параметри установки), система водоохолодження, силовий трансформатор.

Зразки встановлюються покриттями вниз, підключають термопари, опускають кришку корпусу з нагрівачами.

За тим включають систему водяного охолодження діафрагм 4, корпуси приймача 5, плити 6, після чого включають нагрівач 2.

Вихід на режим проводиться впродовж 2 год. Далі роблять вимірювання температури зразків, записують фон – показники приймача в нульовому положенні.

Після закінчення випробувань вимикають живлення нагрівачів. Охолодження установки проводять до повного її охолодження.

Обробка результатів вимірювання. Температура зразків визначається за середнім значенням ЕРС двох термопар на кожному зразку.

ЕРС приймача α (мВ) обчислюється як різниця показань, отриманих при наведенні приймача на зразок і при нульовому положенні (фон).

Розрахунок інтегральної нормальної міри чорноти визначають за формулою:

$$\varepsilon_n = \frac{\alpha k}{T^4 - T_R^4},$$

де α – показання приймача випромінювання, мВ; T – температура на зразку, К; T_R – температура гарячих спаїв термоелемента приймача випромінювання, К; k – коефіцієнт, що отримується експериментальним шляхом за даними тарировки установки по моделі чорного тіла, мВ/град⁴; E_n визначається як середньоарифметичне по вимірюваннях 6 зразків в серії.

Фазові перетворення в матеріалі зі зміною температури також пов'язані зі зміною його об'єму.

Визначення температурної залежності відносної зміни об'єму зазвичай замінюють вивченням лінійного подовження стрижня в залежності від температури.

Зразок при цьому нагрівається або охолоджується з постійною швидкістю (можливі також ізотермічні вимірювання).

Фазові перетворення і пов'язані з ними зміни об'єму відбиваються на ході кривої $\Delta L = f(T)$.

Дилатометричні криві залежностей «подовження – температура» реєструються за допомогою дилатометра. За перегинами на дилатометричній кривій судять про фазові перетворення у матеріалі.

Перегини дилатометричної кривої не завжди вказують на перетворення. Зняття внутрішніх напружень також приводить до зміни розмірів зразка.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення визначають за стандартними методиками.

Для проведення випробувань використовують кварцовий дилатометр (до 900°C) або вакуумний високотемпературний (до 2500°C).

Дилатометр — вимірювальний прилад, призначений для вимірювання зміни розмірів тіла, визваних зовнішнім впливом температури, тиску, електричного і магнітного полів, йонізуючого випромінювання, або будь-яких інших факторів. Один з найбільш поширених типів даного приладу – тепловий дилатометр, який служить для вимірювання лінійного або об'ємного теплового розширення зразка в залежності від температури (см. фото). Теплове розширення є мірою того, як змінюється об'єм тіла при зміні температури.

Особливістю є виготовлення зразків. Розмір зразка для кварцового дилатометру – стержні $2,5 \times 2,5 \times 50$ мм або $d = 2,5 \times 50$ мм з плоскопаралельними торцями. Такий зразок вставляється між двома кварцовими деталями, одна з яких виготовлена у вигляді стержня, сполученого з індикатором.

При нагріві зразок подовжується, про що свідчать показання індикатора. З урахуванням впливу розширення кварцових деталей отримують істинну криву розширення зразка:

$$\alpha = \frac{l_{\Delta}^T - l_0}{l_0 \cdot \Delta T + a_k},$$

де l_{Δ}^T – довжина зразка при температурі нагріву; l_0 – довжина початкового зразка при 20°C ($l_0 = 50$ мм); T – приріст температури; a_k – термічний коефіцієнт лінійного розширення кварцового скла.

При роботі на вакуумному високотемпературному дилатометрі в трубчастий графітовий нагрівач з вікнами, відстань між якими 100 мм, вставляється зразок з плоскопаралельними торцями.

Через вікна в графітовому нагрівачі за допомогою оптичної системи фіксується відстань між торцями зразка. В процесі нагріву зразка проводиться вимірювання подовження зразка і фіксується його температура.

Зразки (для кварцового дилатометра) виготовляються напиленням на графітову підкладинку (рис.5.39.а) або в кут металевого куточка (рис.5.39.б) із сплаву, що має високий коефіцієнт лінійного розширення α .

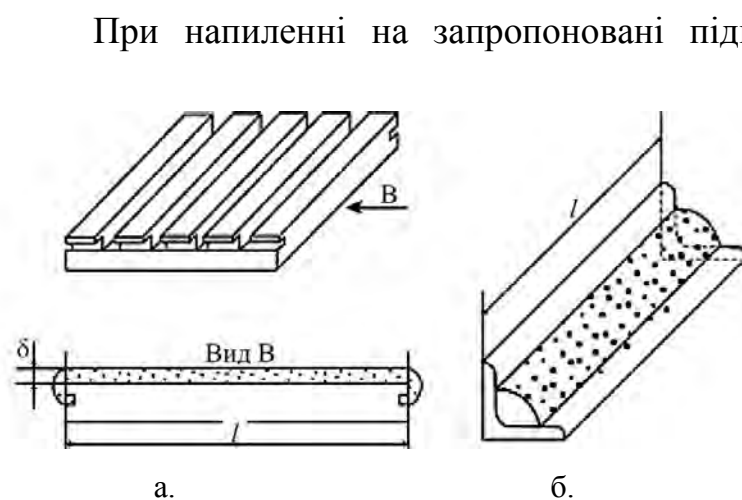


Рисунок 5.39 – Зразки для кварцового дилатометру: напилення на графітову підкладинку (а); напилення на алюмінієвий кутник (б); l – довжина зразка; δ – товщина зразка

швидко, з малою витратою матеріалу і відносно легко знімається механічним шляхом з підкладинки.

Для забезпечення лінійності зразка, на графітовій підкладинці з боку торців робляться поглиблення, в які заходить покриття при напиленні.

Після напилення торці шліфуються в спеціальному пристосуванні, що забезпечує плоскопаралельну обробку. Потім зразки (серія з 5 штук) знімаються з підкладинки.

У разі напилення в кут алюмінієвого профілю (кутника) покриття, як правило, віддаляється мимоволі після напилення. У момент напилення куточок підігрівається пальником.

При охолодженні кутник стискається, і напилений зразок звільняється. Потім здійснюється обробка торців і зняття задирок.

Зразки (для високотемпературного дилатометра) можуть також виготовлятися напиленням на графітову підкладинку, але, як показала

практика, зразок діаметром 10...12 мм і завдовжки 100 мм легше виготовити при напилюванні на циліндричне оправлення, що видаляється.

Оправлення затискають в центрах верстата, на якому роблять напилення насиченого розчину солі, що ізолює оправлення від покриття і потім (після напилення і торцювання) віддаляється в проточній гарячій воді.

Зразок у вигляді трубки знімається з оправлення.

Для вимірювання відносного подовження цього має бути відомим коефіцієнт теплового розширення матеріалу.

Далі, методом каліброваного капіляра можна виміряти об'ємне теплове розширення і твердого тіла, помістивши його в резервуар, заповнений рідиною з відомим коефіцієнтом теплового розширення [56].

Встановлено, що використання методів термічного аналізу покриттів, а саме: диференціальний термічний аналіз, дериватографія, визначення коефіцієнта теплопровідності покриттів за методом А.Б.Варигіна дозволяє високоточно та експресно визначати, як теплові властивості матеріалів покриття та основи, так і вирішувати задачі розподілу теплових потоків через багат шарові теплоізоляційні (або теплопровідні) системи.

Розглянуті основні засоби та пристрої для проведення термічних досліджень – встановлені їх переваги, принципи дії, а також області застосування.

Показано, що модернізація таких пристроїв шляхом заміни вимірювальних елементів на більш сучасні, використання блоків таких елементів та сучасних мікропроцесорних систем управління дозволяє підвищити точність кількісного визначення теплового ефекту у 1,5...2,2 рази.

Таким чином, в розділі проведено аналіз фізико-хімічних методів дослідження кількісних та якісних характеристик покриттів елементів приладів.

Встановлена доцільність використання у структурному аналізі покриттів, наступних методів: рентгеноструктурного аналізу, рентгенофлуоресцентного аналізу, спектрального аналізу (емісійного, атомно-абсорбційного, інфрачервоної спектроскопії, тощо).

Встановлено, що ефективними методами контролю розподілу теплоти по поверхням виробів оптичної промисловості, а також на елементах пристроїв приладобудування є колориметричний, спектрометричний, тепловізійний, тощо.

При цьому слід враховувати, якщо колориметричний, спектрометричний методи контролю є кількісними методами, то тепловізійний метод є методом якісної оцінки температури поверхні твердих тіл, який оснований на порівнянні спектру інфрачервоного випромінювання поверхні матеріалу з певним еталонним показником температури.

Також перспективним методом є метод атомно-силової мікроскопії, що, окрім механічних характеристик поверхонь дозволяє досліджувати такі оптичні характеристики покриттів, як: віддзеркалююча здатність, стійкість до дії випромінювань (фотохімічне старіння, дія сонячної радіації, дія іонізуючого випромінювання, радіоактивне старіння), та інші.

Модифікація методу АСМ – ближньопольова силова мікроскопія дозволяє також визначати коефіцієнт заломлення покриття, градієнт розподілу випромінювання, пропускну здатність тонких оптичних покриттів в широкому діапазоні частот та довжин хвиль.

Показано, що нанесення тонких оксидних покриттів ZrO_2 , HfO_2 , на поверхню оптичного виробу, надає останньому властивість матеріалу з високим показником заломлення, тоді як нанесення покриттів Al_2O_3 , SiO_2 – дозволяє значно знизити показник заломлення оптичного виробу.

Обґрунтовано, що дослідження електромагнітних властивостей покриттів найчастіше проводиться з використанням методик: за питомою електричною провідністю, високовольтною генерації імпульсних струмів, індукцією магнітного насичення, які дозволяють визначати: питому електропровідність, розрядну напругу, індукцію магнітного поля.

Доведено, що визначення теплових властивостей матеріалів покриття та основи, а також розподілу теплових потоків через багат шарові теплоізоляційні/теплопровідні системи є ефективним при використанні методів термічного аналізу покриттів.

Список використаних джерел до розділу 5

1. Дубровська, Г. М. Приклади застосування фізичних методів дослідження структури поверхні [Текст] / Г.М. Дубровська, Н.І. Божко, М.О. Бондаренко, Г.В. Канашевич [та ін.]. – Сільхет: Шобуж Біпоні, Удоун Офсет Принтерс, 2007. – 248 с.
2. Асланов, Л. А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа [Текст] / Л.А. Асланов. – М.: МГУ, 1983. – 288 с.
3. Aslanov, L. A. Crystallographic Instrumentation [Text] / L.A. Aslanov, G.V. Fetisov, J.A.K. Howard // Oxford, UK: OxfordUniversityPress. – 1998. – 309 p.
4. Иголинская, Н. М. Рентгеноструктурный анализ полимеров [Текст] / Н.М. Иголинская. – Кемерово, 2008. – 227 с.
5. Щука, А. А. Электроника [Текст] / А.А. Щука. – С-Пб: БХВ-Петербург, 2008. – 752 с.
6. Китайгородский, А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел [Текст] / А.И. Китайгородский. – М.: ГИТТЛ, 1952. – 416 с.
7. Бекренев, А. Н. Малоугловая рентгенография деформации и разрушения материалов [Текст] / А.Н. Бекренев, Л.И. Миркин. – М.: МГУ, 1991. – 247 с.
8. Цыбуля, С. В. Введение в структурный анализ нанокристаллов [Текст] / С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова. – Новосибирск: НГУ, 2008. – 92 с.
9. Bolotina, N. V. X-ray and neutron diffraction study of the defect crystal structure of the as-grown nonstoichiometric phase $Y_{0.715}Ca_{0.285}F_{2.715}$ / N.V. Bolotina, A.I. Kalyukanov, T.S. Chernaya, I.A. Verin [et. al.] // Crystallography Reports. – 2013. – V. 58, iss. 4. – pp. 575-585.
10. Черепанов, В. А. Рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов / В.А. Черепанов. – Екатеринбург: ИОНЦ — «Нанотехнологии и перспективные материалы», 2007. – 104 с.

11. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа [Текст]. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 57 с.
12. Ревенко, А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов [Текст] / А.Г. Ревенко. – Новосибирск: «Наука», 1994. – 264 с.
13. Ширкин, Л. А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды [Текст] / Л.А. Ширкин. – Владимир: ВГУ, 2009. – 65 с.
14. Лосев, Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ [Текст] / Н.Ф. Лосев. – М., 1969. – 336 с.
15. Никольский, А. П. Состояние автоматизированного рентгенофлуоресцентного анализа и его применение в аналитическом контроле [Текст] / А.П. Никольский, В.П. Афонин, Б.И. Верховский, А.Н. Межевич // Ж. аналит. химии. – 1982. – Т. 37, №2. – С. 327-337.
16. Фелдман, Л. Основы анализа поверхностей и тонких пленок [Текст] / Л. Фелдман, Д. Майер; пер. с англ.; под ред. В.В. Белошицкого. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
17. ННЦ «Институт метрології»: Реєстр сертифікатів відповідності [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.metrology.kharkov.ua/index.php?id=978> (14.05.17).
18. Поль, Р. В. Оптика и атомная физика [Текст] / Р.В. Поль. – М.: Наука, 1966. – С. 387-395.
19. Бирке, Л. С. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа [Текст] / Л.С. Бирке. – М.: Наука, 1973. – 123 с.
20. Барсуков, В. И. Атомный спектральный анализ [Текст] / В.И. Барсуков. – М.: Машиностроение, 2005. – 132 с.
21. Зайдель, А. Н. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов [Текст] / А.Н. Зайдель, Н.И. Калитиевский, Л.В. Липис, М.П. Чайка. – М.: Физматгиз, 1960. – 298 с.
22. Заглубский, А. А. Спектральные приборы [Текст] / А.А. Заглубский, Н.М. Цыганенко, А.П. Чернова. – С-Пб: СнПГУ, 2007. – 76 с.

23. Пупышев, А. А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа [Текст] / А.А. Пупышев. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. – 442 с.
24. Пупышев, А. А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гриму [Текст] / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. – 202 с.
25. Барсуков, В. И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности [Текст] / В.И. Барсуков. – М.: Машиностроение, 2004. – 172 с.
26. Смит, А. Прикладная ИК спектроскопия [Текст] / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
27. Жижина, Г. Н. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения [Текст] / Г.Н. Жижина. – М.: Мир, 1972. – 351 с.
28. Казицына, Л. А. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии [Текст] / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: МГУ, 1979. – 240 с.
29. Юхневич, Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды [Текст] / Г.В. Юхневич. – М., 1973. – 202 с.
30. Колесник, И. В. Инфракрасная спектроскопия [Текст] / И.В. Колесник, Н.А. Саполетова. – М., 2011. – 88 с.
31. Für die Zukunft gut gerüstet [Text] // Aluminium. – 2014. – V. 7-8. – p. 34-37.
32. Tabereaux, A. Prebake cell technology: A global review [Text] / A. Tabereaux // JOM. -2000. – V. 52, Iss. 2. – pp. 23-29.
33. Исследования и разработки в области машиностроения, энергетики и управления: матер. XIV Междунар. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (Гомель, 24-25 апреля 2014 г.). – Гомель: ГГТУ им.П.О.Сухого. – 2014. – 509 с.
34. Новые направления развития приборостроения: матер. 7-й Междунар. студен. науч.-техн. конф. (Минск, 23-25 апреля 2014 г.). – Минск: БНТУ. – 2014. – 468 с.

35. Винокуров, Д. А. InGaAs/GaAs/AlGaAs-лазеры, излучающие на длине волны 1190 нм, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии на подложке GaAs [Текст] / Д.А. Винокуров, Д.Н. Николаев, Н.А. Пихтин, А.Л. Станкевич [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 12. – С. 1640-1643.
36. Ершов, А. В. Оптические свойства аморфных пленок $Si_{1-x}Ge_x$ [Текст] / А.В. Ершов, А.И. Машин, А.Ф. Хохлов, Д.Е. Касьянов [и др.] // Труды 1-го совещания по проекту НАТО SfP-973799 –Semiconductors”. – Нижний Новгород. – 2001. – С. 124-135.
37. Conde, J. P. Properties of amorphous silicon/amorphous silicon-germanium multilayers [Text] / J.P. Conde, V. Chu, D.S. Shen, S. Wagner // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 75, iss. 3. – P. 1638-1955.
38. Ершов, А. В. Получение, легирование и свойства аморфных пленок кремния с изовалентной примесью германия [Текст] / А.В. Ершов, Н.И. Машин, А.Ф. Хохлов, И.А. Чучмай. – Нижний Новгород: НГУ им. И.Л.Лобачевского. – 2000. – № 3 (17). – С. 51-57.
39. Дубровская, Г. Н. Изучение микрогеометрии и топографии поверхности тонких покрытий методом атомно-силовой микроскопии [Текст] / Г.Н. Дубровская, М.О. Бондаренко, А.В. Котляр // Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия: тезисы докл. VII Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 16-17 мая 2006 г.). – Минск. – 2006. – С. 176-177.
40. Ершов, А. В. Многослойные оптические покрытия. Проектирование, материалы, особенности технологии получения методом электронно-лучевого испарения [Текст] / А.В. Ершов, А.И. Машин. – Нижний Новгород. – 2006. – 99 с.
41. Михайлов, А. Н. Особенности формирования и свойства светоизлучающих структур на основе ионно-синтезированных нанокристаллов кремния в матрицах SiO_2 и Al_2O_3 [Текст] / А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.Б. Костюк,

- И.Ю. Жаворонков [и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, вып. 2. – С. 347-359.
42. Смирнова, А. И. Функциональные материалы в производстве пластмасс. Стабилизаторы [Текст] / А.И. Смирнова, Н.А. Жук. – С-Пб.: ВШТЭСПбГУПТД, 2016. – 48 с.
43. Попов, В. Д. Сравнение роста плотности поверхностных состояний в МОП структуре при воздействии температуры и низкоинтенсивного ионизирующего излучения [Текст] / В.Д. Попов, Чжо Ко Вин // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах: матер. докл. Междунар. науч.-метод. семинара. – Москва: НИУ «МЭИ». – 2013. – С.88-91.
44. Коваленко, Ю. И. Особенности строения оксидных покрытий на оптических диэлектриках после их электронно-лучевой микрообработки [Текст] / Ю.И. Коваленко, И.А. Рева, В.А. Андриенко, И.В. Яценко [и др.] // Растровая электронная микроскопия и аналитические методы исследования твёрдых тел РЭМ-2013: матер. XVIII Рос. симпоз. (Черноголовка, 3-7 июня 2013 г.). – Черноголовка. – 2013. – С. 298-299.
45. Овчаренко, А. Г. Электростатическая безопасность пожаро- и взрывоопасных производств [Текст] / А.Г. Овчаренко, С.Л. Раско. – М.: Директ-Медиа, 2015. – 146 с.
46. Кечиев, Л.Н. Защита электронных средств от воздействия статического электричества [Текст] / Л.Н. Кечиев, Е.Д. Пожидаев. – М.: Технологии, 2005. – 352 с.
47. Горлов, М. И. Защита ИС от воздействия электростатических разрядов [Текст] / М.И. Горлов, А.В. Андреев // Петербургский журнал электроники. – 1999. – № 1. – С. 31-36.
48. Кацнельсон, М. Ю. Полимерные материалы [Текст]: Справочник / М.Ю. Кацнельсон, Г.А. Балаев. – Ленинград: Химия, 1982. – 317 с.

49. Пилипенко, В. А. Физические измерения в микроэлектронике [Электронный ресурс] / В.А. Пилипенко, В.Н. Пономарь, В.А. Горушко, А.А. Солонинко. – Минск: Электронная книга БГУ. – 2003. Режим доступа: <http://anubis.bsu.by/publications/elresources/RadiophysicsElectronics/pilipenko.pdf>. (14.05.2017).
50. Кузнецов, М. Б. Проблемы защиты входных цепей аппаратуры рза от мощных импульсных перенапряжений [Текст] / М.Б. Кузнецов, Д.А. Кунгуров, М.В. Матвеев // Электро. – 2007. – № 1. – С.36-42.
51. Облакевич, С. В. Экспериментальное исследование электрофизических параметров полиэтилентерефталатных пленок [Текст] / С.В. Облакевич, В.И. Хоминич // Електротехніка і електромеханіка. – 2000. – № 1. – С. 46-48.
52. Защитные покрытия сборок на печатных платах [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.electrolube.ru.com/technical-articles/2013/09/27/conformal-coating-of-printed-circuit-boards/> (14.05.2017).
53. Журавльова, Л. В. Електроматеріалознавство [Текст] / Л.В. Журавльова, В.М. Бондар. – Київ: Грамота, 2006. – 312 с.
54. Куневич, А. В. Ферриты: Энциклопедический справочник. Магниты и магнитные системы [Текст] / А.В. Куневич, А.В. Подольский, И.Н. Сидоров. – М.: Лик, 2004. – Т. 1. – 358 с.
55. Альмяшев, В. И. Термические методы анализа [Текст] / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров. – С-Пб.: СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. – 40 с.
56. Уэндлан, У. Термические методы анализа [Текст] / У. Уэндлан. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
57. Шестак, Я. Теория термического анализа [Текст] / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 455 с.
58. Бутенко, А. М. Аналіз можливості використання імовірних промоторів каталізатора СТК [Текст] / А.М. Бутенко, О.Л. Сінческул, В.О. Лобойко, Н.Б. Маркова // Вісник НТУ «ХПІ». – 2010. – № 11. – С. 8-12.
59. Дериватограммы, инфракрасные и мессбауэровские спектры стандартных образцов фазового состава [Текст]. – С-Пб., 1992. – 159 с.

ЗАКЛЮЧЕННЯ

Використання неруйнівних методів контролю та технічної діагностики в технологіях отримання та в процесі експлуатації функціональних покриттів набуває все більшого значення, особливо при виробництві та експлуатації високопрецизійних та наукоємних засобів приладобудування, електроніки, медицини, авіабудування та енергетики, тощо. Цілком очевидно, що недостатність контролю або його недостовірність можуть призводити до значних економічних витрат, а в ряді випадків і до серйозних аварій та екологічних катастроф.

Якість виробів, надійність елементів приладів та пристроїв залежить не тільки від фізико-механічних властивостей матеріалів з яких вони виготовлені, але й від якості та точності формування функціональних покриттів на цих виробках.

Аналіз проведений авторами монографії показав, що вкрай несистематизована інформація про методи та засоби контролю параметрів якості функціональних покриттів, використовуючи яку неможливо однозначно визначати основні техніко-експлуатаційні характеристики таких покриттів.

Тому в монографії наводиться оцінка технологічних параметрів та експлуатаційних характеристик покриттів, описуються загальні відомості про методи та засоби визначення параметрів функціональних покриттів в процесі їх формування.

Авторами встановлено, що найбільший вплив на експлуатаційні характеристики тонких покриттів, що формуються на виробках точного приладобудування здійснюють такі фактори, як: хімічний склад і будова матеріалу основи та покриття, ефективна енергія активації процесів, які контролюють формування кристалітів, час формування покриття, а також технологічні параметри.

Особлива увага приділяється методам визначення параметрів покриттів в процесі їх формування в основі яких лежить використання електромагнітної

індукції, електромагнітного випромінювання видимого діапазону, а також методу вільних коливань із залученням кварцового резонатору. Перелічені методи є простими в своїй реалізації та мають широке поширення.

В той же час, серед високо затребуваних та перспективних методів визначення профілю, мікронерівностей та стану поверхні покриттів, поруч з широко відомими класичними методами профілографії та профілометрії, оптичної та електронної мікроскопії, популярність, в останній час набуває сучасний метод атомно-силової мікроскопії

В монографії наводяться основні методи, методики та засоби дослідження поверхневих особливостей покриттів (тріщиностійкості, поруватості тощо), а також їх механічних характеристик (твердості, міцності, зносо- та термічної стійкості тощо), що дозволило встановити найбільш точні та ефективні методи визначення цих характеристик покриттів, серед яких можна відмітити: метод визначення мікротвердості покриттів мікроіндентуванням за Вікерсом із застосуванням алмазної пірамідки.

В той же час серед методів визначення міцності покриття зарекомендував себе акустомеханічний метод, а серед методів визначення зносостійкості поверхонь покриттів найбільш ефективним та точним є метод скануючої нанотвердометрії.

Встановлено, що методи визначення термічної стійкості та морозостійкості покриттів дозволяють високоточно та надійно визначати експлуатаційні характеристики покриттів, що працюють в екстремальних умовах зовнішнього середовища (в умовах високих та низьких температур, тисків, а також умовах космічного простору).

При використанні методів хімічного аналізу та контролю характеристик покриттів, авторами монографії особливу увагу приділено методам гравіметричного та титрометричного аналізу, за допомогою яких проводять кількісні визначення складу різних неорганічних та органічних речовин, що входять до складу покриттів з високою точністю (до 0,01...0,005%), а також визначають середню товщину одношарових покриттів з відомою густиною та

відносною похибкою не більше 10%, що робить незамінними ці методи для порівняння аналітично отриманих даних при проведенні науково-дослідних робіт.

Методи дослідження електромагнітних властивостей покриттів (електропровідності, стійкості до електростатичних явищ та пробоїв, трекінгостійкості, магнітних властивостей), які також розглянуто в монографії, пропонується її авторами проводити з використанням методик: за питомою електричною провідністю, високовольтної генерації імпульсних струмів, індукцією магнітного насичення, а визначення теплових властивостей матеріалів покриття та основи, а також розподілу теплових потоків через багат шарові теплоізоляційні/теплопровідні системи - при використанні методів термічного аналізу покриттів (диференціального термічного аналізу, дериватографії, визначення коефіцієнта теплопровідності покриттів, тощо).

Порівняльний аналіз, як руйнівних, так і неруйнівних методів контролю якості функціональних покриттів показав, що можливості та ефективність розглянутих методів неоднакові, а тому спостерігається різний рівень та масштаби впровадження цих методів у різні галузі виробництва.

Успіх впровадження саме неруйнівних методів контролю техніко-експлуатаційних характеристик покриттів може бути забезпечений лише за умови правильного вибору методів і засобів вимірювань для кожного конкретного завдання.

У більшості випадків такий вибір не представляє великих труднощів. Проте складним, але вкрай важливим залишається завданням правильного вибору методів і засобів контролю таких покриттів, а також розробка нових методів, методик та технічних засобів контролю якості функціональних покриттів у приладобудуванні.

Наукове видання

Антонюк Віктор Степанович
Тимчик Григорій Семенович
Бондаренко Юлія Юріївна
Білокінь Світлана Олександрівна
Ральченко Світлана Петрівна
Андрієнко Володимир Олександрович
Бондаренко Максим Олексійович

Контроль параметрів якості функціональних покриттів

Монографія

*В авторській редакції
Надруковано з оригінал-макета замовника*

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Свідоцтво про державну реєстрацію: ДК № 5354 від 25.05.2017 р.,
просп. Перемоги, 37,
м. Київ, 03056

Темплан 2018 р., поз. 3-1-001

Підп. до друку 12.01.2018. Формат 60×84¹/₁₆. Папір офс. Гарнітура Times.
Спосіб друку – ризографічний. Ум. друк. арк. 23,25. Обл.-вид. арк. 37,56. Зам. № 18-001. Наклад 300 пр.

Видавництво «Політехніка», КПІ ім. Ігоря Сікорського
вул. Політехнічна, 14, корп. 15,
Київ, 03056
тел. (44) 204-81-78



АНТОНЮК Віктор Степанович – доктор технічних наук, професор, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, професор кафедри виробництва приладів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Наукові інтереси – розвиток теорії та методів інженерії поверхні, формування топографії функціональних поверхонь і конструювання зносостійких покриттів, технологічне забезпечення якості й експлуатаційних характеристик деталей машин і приладів. Автор 450 наукових праць, семи монографій, підручника і шести навчальних посібників, має 74 винаходи, підготував одного доктора і 4 кандидатів наук.



ТИМЧИК Григорій Семенович – доктор технічних наук, професор, декан приладобудівного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Наукові інтереси – створення лазерних інформаційно-вимірювальних систем для контролю технічного стану і параметрів динамічних об'єктів. Створив новий клас спектрально кореляційних систем на базі пасивних резонаторів Фабрі-Перо для контролю параметрів якості деталей і стану технологічного обладнання у прецизійному приладобудуванні. Автор 447 наукових праць та 34 монографій і підручників, має 78 винаходів, підготував 12 кандидатів наук.



БОНДАРЕНКО Юлія Юрївна – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри приладобудування, мехатроніки та комп'ютеризованих технологій Черкаського державного технологічного університету. Наукові інтереси – інформаційні технології у телемедицині, методи газорозрядної візуалізації в медичній діагностиці, нанотехнології в техніці та медицині. Автор 194 наукових праць, 4 монографій, підручника та 4 навчальних посібників, має 58 патентів України, підготувала 2 кандидатів наук.



БІЛОКІНЬ Світлана Олександрівна – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри фізики Черкаського державного технологічного університету. Наукові інтереси – методи атомно-силової мікроскопії, манометричний інструментарій, тонкі функціональні покриття. Автор понад 50 наукових публікацій, підручника, навчального посібника, 2 монографій, має 6 патентів.



РАЛЬЧЕНКО Світлана Петрівна – інженер кафедри приладобудування, мехатроніки та комп'ютеризованих технологій Черкаського державного технологічного університету. Основні наукові інтереси – фізичне матеріалознавство, тепловізійні методи та засоби дослідження функціональних діелектриків і покриттів.



АНДРІЄНКО Володимир Олександрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри комп'ютерних наук та інформаційних технологій управління Черкаського державного технологічного університету. Наукові інтереси – інформаційні технології у приладобудуванні, тонкі покриття напівпровідникових запам'ятовуючих пристроях. Автор понад 50 наукових публікацій, навчального посібника, монографії, має 4 патенти.



БОНДАРЕНКО Максим Олексійович – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри приладобудування, мехатроніки та комп'ютеризованих технологій Черкаського державного технологічного університету. Наукові інтереси – нанотехнології й атомно-силова мікроскопія, мікроелементи та функціональні шари на діелектричних матеріалах, які отримані електронними технологіями. Автор понад 150 наукових праць, 5 монографій, підручника, 3 навчальних посібників, має 8 патентів, підготував одного кандидата наук.