

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

Г. І. Гуріна

**СПЕЦІАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ СТРУКТУРИ
ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної форми навчання
освітнього рівня «магістр» за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія)*

Харків

ХНУМГ ім. О. М. Бекетова

2020

Гуріна Г. І. Спеціальні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів: конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної форми навчання освітнього рівня «магістр» за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Г. І. Гуріна; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 53 с.

Автор Г. І. Гуріна

Рецензент

О. О. Мураєва, кандидат хімічних наук, доцент (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

*Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій,
протокол № 5 від 15.10.2019.*

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1 Фізико-хімічні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів	6
1.1 Фізико-хімічні методи досліджень пігментів та наповнювачів.....	6
1.2 Фізико-хімічні методи досліджень структури та властивостей органічних олігомерів	7
1.3 Фізико-хімічні методи досліджень адитивів, розчинників та пластифікаторів.....	9
2 Фізико-механічні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів.....	10
3 Спектральні, рентгенівські, термічні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів	24
3.1 Спектральні методи якісного та кількісного аналізу композиційних матеріалів та покриттів.	24
3.2 Рентгенівські методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів	44
3.3 Термічні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів	48
Список літератури.....	52

ВСТУП

Лекційний курс з дисципліни «Спеціальні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів» призначений для студентів 1 курсу денної форми навчання освітнього рівня «магістр» за спеціальністю 161 – «Хімічні технології та інженерія».

Метою навчальної дисципліни «Спеціальні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів» є одержання студентами знань, щодо найважливіших сучасних експериментальних методів досліджень структури та властивостей лакофарбових композиційних матеріалів та застосування їх у науково-дослідній та виробничо-технологічній діяльності, формування здатності до роботи з сучасним технологічним обладнанням та приладами, а також засвоєння наступних професійно-орієнтованих і спеціальних дисциплін у галузі хімічних технологій та інженерії.

Для студентів спеціальності «Хімічні технології та інженерія» опанування дисципліною «Спеціальні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів» є умовою успішного оволодіння знаннями зі спеціальності і отримання якісної освіти.

Вивчення курсу «Спеціальні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів» передбачає знання студентами понять фізико-хімічні, фізико-механічні, спектральні, рентгенівські, термічні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів, знання методик фізико-хімічних, фізико-механічних методів досліджень властивостей лакофарбових композиційних матеріалів, вміння здійснювати розрахунки параметрів спектрального, рентгенофазового, диференційно-термічного аналізів композиційних матеріалів, вміння аналізувати та обґрунтовано обирати методики експерименту із застосуванням сучасних спеціальних методів дослідження структури та властивостей композиційних матеріалів, здійснювати оптимізацію науково-дослідних та науково-технічних робіт, визначати тенденції розвитку в напрямку досліджень фізико-хімічних, фізико-механічних, спектральних, рентгенівських, термічних методів досліджень властивостей лакофарбових композиційних матеріалів.

Після вивчення курсу студенти повинні вміти аналізувати та застосовувати у науково-дослідній та виробничо-технологічній діяльності результати досліджень, вміти складати звіти з результатів фізико-хімічних, фізико-механічних, спектральних, рентгенівських, термічних досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів,, вміти керувати

складними хіміко-технологічними процесами із застосуванням результатів досліджень властивостей сировинних компонентів та композиційних матеріалів і покриттів сучасними методами аналізу, здійснювати техніко-економічний прогноз та оптимізацію науково-дослідних та науково-технічних робіт, визначати тенденції науково-технічного розвитку суспільства та хімічної галузі.

Конспект лекцій з курсу «Спеціальні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів» призначений допомогти студентам у вивченні дисципліни при навчанні в умовах кредитно-модульної системи, що потребує від студента виконання значного обсягу самостійної роботи в процесі опанування навчальної дисципліни та підготовки до різних форм контролю – поточного, модульного, підсумкового.

Конспект лекцій містить данні, що дозволять студентам при виконанні завдань переддипломної практики та дипломному проектуванні застосувати навички по застосуванню та аналізу результатів досліджень лакофарбових композиційних матеріалів спеціальними методами досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів.

1 Фізико-хімічні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів

Фізико-хімічні методи аналізу властивостей композиційних матеріалів широко застосовуються у лабораторній практиці для аналітичних досліджень композиційних лакофарбових матеріалів та покриттів, напівпродуктів для одержання композиційних лакофарбових матеріалів, таких як полімери, олігомери, пігменти, наповнювачі, пластифікатори, функціональні адитиви.

Дослідження структури композиційних матеріалів передбачає визначення кількісного та якісного складу атомів, що входять до складу макромолекул, тип та склад функціональних груп, порядок чередування груп атомів в макромолекулах, наявність чи відсутність тривимірної структури полімерної сітки, наявність чи відсутність надмолекулярних структур, міжмолекулярних зв'язків.

1.1 Фізико-хімічні методи досліджень пігментів та наповнювачів

До фізико-хімічних властивостей пігментів та наповнювачів, які розглядаються у конспекті курсу належить хімічний склад, методи якісного та кількісного аналізу хімічного складу пігментів та наповнювачів.

Необхідність проведення якісного аналізу пігментів та наповнювачів обумовлена вимогами вхідного контролю якості сировини у дослідницьких, промислових та учбових лабораторіях.

По-перше, для визначення чистоти сировинних компонентів для одержання композиційних лакофарбових матеріалів необхідний якісний аналіз пігментів та наповнювачів. З метою визначення, наприклад, наявності домішок у складі білих пігментів у вигляді наповнювачів білого кольору слід провести експериментальне дослідження на вміст у пробі диоксиду титану карбонатів. Наявність у пробі диоксиду титану карбонатів може призвести до зниження розбілюючої здатності диоксиду титану, укривістості, що обумовить збільшення ціни готового лакофарбового матеріалу. Присутність карбонатів у пігментній частині може бути встановлена при додаванні до пігмента кислоти, навідь такої слабкої, як оцтова, по характерному виділенню бульбашок двоокису вуглецю. При виділенні двоокису вуглецю можна припустити присутність у пігментній пробі вапняків, крейди, доломіта. Виділення сірчаного водню свідчить про наявність литопону. Диоксид титану, сульфат барію, свинця, силікати (тальк, каолін) нерозчинні в мінеральних кислотах.

По-друге, кількісний аналіз хімічного складу пігментів та наповнювачів дозволяє встановити причини відповідності чи невідповідності властивостей

пігментів та наповнювачів даним нормативно-технічної документації. Це пов'язано з впливом хімічного складу пігментів на їхні фізико-хімічні та оптичні властивості. Наприклад, вміст цинк сульфід у літопоні обумовлює значення розбілюючої здатності, укривістості пігменту, його норми витрат при складанні лакофарбового матеріалу.

В-третє, у зв'язку з екологічними аспектами розвитку лакофарбової галузі як в Україні, так і у світі, а також заборонаю Регламентом Європейського парламенту REACH вмісту у лакофарбових матеріалах свинцю, хрому, цинку, які можуть міститися у пігментах та наповнювачах, проведення фізико-хімічних досліджень пігментів та наповнювачів з метою визначення кількості іонів цих металів є актуальною задачею.

Важливим параметром для протикорозійних пігментів є значення рН водної витяжки. Пігменти, що мають $\text{pH} \leq 7$ не можуть застосовуватися у ґрунтівках, бо вони можуть стимулювати корозію. Таким чином, фізико-хімічний метод визначення рН водної витяжки пігментів та наповнювачів необхідний для визначення сфери застосування пігментів та наповнювачів.

З визначення поняття пігментів та наповнювачів, які являють собою високодисперсні органічні та неорганічні, природні та синтетичні кристалічні речовини, що не розчиняються у воді і інших плівкотвірних речовинах, слідує, що пігменти та наповнювачі не повинні містити у своєму складі водорозчинних речовин. Наявність водорозчинних речовин у складі пігментів та наповнювачів може призвести до виникнення на поверхні металу, який захищають лакофарбовим покриттям, шару з розчину електролітів та розвинення на поверхні металу процесів електрхімічної корозії.

1.2 Фізико-хімічні методи досліджень структури та властивостей органічних олігомерів

Фізико-хімічні методи досліджень структури та властивостей органічних олігомерів, які застосовують для виготовлення лакофарбових матеріалів, дозволяють оптимізувати рецептури лакофарбових матеріалів, як наприклад, при розрахунку кількості твердника для складання рецептури епоксидних матеріалів. Кількість твердника для епоксидних лаків, ґрунтівок, шпаклівок, емалей, ґрунт-емалей розраховують, виходячі з вмісту епоксидних груп в органічних олігомерах. Вміст епоксидних груп визначають за допомогою методу, в основі якого використовують високу реакційну здатність епоксидного оксиранового кільця до функціональних груп, що містять рухливий атом гідрогену.

Кислотне число для алкідних олігомерів вимірюється у кількості мг КОН, необхідних для зв'язування всіх вільних карбоксильних груп у 1г досліджуваної проби.

Кислотне число для алкідних олігомерів - важливий показник, що свідчить про наявність у складі алкідного олігомеру функціональних груп для забезпечення адгезії лакофарбового матеріалу, таким чином, значення кислотного числа алкідного олігомера, що відповідає вимогам нормативної документації на алкідний олігомер, свідчить про можливість виробництва готового лакофарбового матеріалу на основі олігомера з високою адгезійною міцністю покриттів.

Значення кислотного числа алкідного олігомера менші за 10мгКОН/г свідчать про можливість процесів гелеутворення в апаратах для диспергування пігментів, де температура внаслідок перетворення механічної енергії у теплову може досягати більше 45°C. Висока молекулярна вага алкідного олігомера з низькими значеннями кислотного числа (менше 10мгКОН/г) та висока температура диспергування створюють умови для перебігання реакції утворення тривимірної полімерної сітки в апаратах для диспергування та гелеутворення.

Величина кислотного числа алкідного олігомеру обумовлює част тверднення лакофарбового матеріалу внаслідок взаємозв'язку ступеня завершеності реакції поліконденсації при синтезі алкідів, яка контролюється значенням кислотного числа, з молекулярною вагою олігомера. Тому алкідні лаки як з низькими, так із високими значеннями кислотного числа по відношенню до нормованих значень у нормативно-технічній документації на лаки, можуть спричинити випуск бракованих партій лакофарбових матеріалів.

Для поліуретанових та уралкідних матеріалів важливим одиничним показником якості лакофарбового матеріалу є вміст вільних ізоціанатних груп. Наявність вільних ізоціанатних груп призводить до збільшення в'язкості лакофарбових матеріалів внаслідок високої реакційної здатності ізоціанатних груп та збільшення молекулярної ваги внаслідок перебігання реакції уретанзації, взаємодії ізоціанатних груп з гідроксильними групами.

Таким чином, фізико-хімічний аналіз властивостей органічних олігомерів дозволяє прогнозувати, оптимізувати та контролювати одиничні показники якості лакофарбових матеріалів на основі органічних олігомерів, а саме лаків, емалей, ґрунт-емалей, ґрунтівок, шпаклівок та форб.

1.3 Фізико-хімічні методи досліджень адитивів, розчинників та пластифікаторів

Фізико-хімічні методи дослідження розчинників у складі лакофарбових матеріалів дозволяють встановлювати густину пікнометричним та аерометричним методом, температури кипіння та спалаху, коефіцієнт рефракції, число коагуляції, леткість за ксилолом та діетиловим етером для оцінки якості та чистоти розчинників, які впливають на час тверднення, якість покриттів та ціну лакофарбових матеріалів.

Фізико-хімічні методи дослідження пластифікаторів у складі лакофарбових матеріалів дозволяють встановлювати мінімальну температуру, при якій відбувається повне суміщення плівко твірної речовини та пластифікатора. Ефективність пластифікатора підвищується при зниженні критичної температури пластифікації. Критерієм пластифікації є зменшення температури склування полімерної композиції при додаванні пластифікатора. Пластифікатори впливають на світлостійкість, атмосферостійкість, морозостійкість та адгезійну стійкість покриттів. Тому оптимізація кількості пластифікатора у складі лакофарбового матеріалу дозволяє підвищити якість покриттів на основі лакофарбових матеріалів.

Сикативами називають солі органічних кислот та металів змінної валентності. Сикативі каналізують процеси оксіполімеризації матеріалів на основі рослинних олій, алкидів, епоксистерів, уралкидів. Сикативи як поверхнево-активні речовини у складі лакофарбових матеріалів здатні покращувати декоративні властивості покриттів, сприяти змочуванню пігментів розчинами плівкотвірних речовин та підвищувати стабільність матеріалів при зберіганні. Важливими властивостями сикативів є їх активність, що пов'язана зі зменшенням часу тверднення матеріалів із сикативами. У зв'язку з нелінійною функцією залежності часу тверднення матеріалів від кількості сикативів, важливою складовою корегування рецептур лакофарбових матеріалів слугує оптимізація кількості сикативів. Необхідними для тестування є такі властивості сикативів як колір, густина, вміст металу, активність притверднені, вміст нелетких речовин.

Властивості ініціаторів, прискорювачів, твердників для лакофарбових матеріалів впливають на якісні показники готових до використання лакофарбових матеріалів. Головними властивостями таких адитивів є колір, вміст нелетких речовин, вміст реакційно здатних функціональних груп, густина умовна в'язкість, вміст основної речовини.

2 Фізико-механічні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів

Структура і властивості поверхні визначають багато експлуатаційних властивостей виробів. Розвиток і застосування високих технологій інженерії поверхні для модифікації поверхневих шарів дозволяє формувати плівки і покриття, у тому числі нанорозмірні, що мають унікальне поєднання властивостей, які принципово відрізняються від властивостей матеріалів, оброблених традиційними методами. Впровадження нанотехнологій у сучасній електроніці вимагає вимірювання фізичних, механічних і трибологічних властивостей матеріалів, що застосовуються на субмікронному і нанометровому рівні.

Для вивчення впливу структури матеріалу на механічні властивості здійснюється комплекс механічних випробувань зразків матеріалів з нанокристалічною структурою. Випробування на розтягування проводяться в основному на універсальній малошумній розривній машині Instron зі швидкістю деформування 0,5 мм/хв і з реєстрацією в режимі реального часу сигналів акустичної емісії (АЕ) за допомогою чотирьохканальної системи DiSP (США). Досліджуються міцність і пластичні властивості, параметри тріщиностійкості матеріалів, а також аналізуються характеристики АЕ: амплітудний розподіл сигналів, швидкість накопичення і сумарне число сигналів емісії на всіх стадіях навантаження.

Випробування на твердість належить до часто використовуваних методів механічних випробувань матеріалів, оскільки з його допомогою можна визначити з відомими обмеженнями кількісні зв'язки з деякими властивостями, поведінкою матеріалу за певних навантажень. Існує велика кількість приладів для вимірювання твердості, серед яких автоматичний мікротвердомір DM-8 фірми Affri (Італія) відповідає високим вимогам, що пред'являються при роботі в лабораторії та на виробництві.

Використання автоматичної системи аналізу зображення дозволяє проводити вимірювання в ручному режимі або повністю автоматизувати процес вимірювання мікротвердості. Для даного приладу існує певний набір команд, за допомогою яких можна задавати параметри проведення мікроіндентування з урахуванням особливостей кожної конкретної задачі дослідження. Наприклад, можна задавати напрям індентування, вказувати кількість відбитків, відстань між ними, навантаження на індентор,

виробляти індентування на зварному шві, використовуючи метод інтерполяції, проводити дослідження багатофазних матеріалів.

Вбудована цифрова камера дозволяє не лише візуалізувати на моніторі комп'ютера досліджену поверхню зразка, але і проводити фотозйомку залишкових відбитків після мікроіндентування.

Для визначення механічних характеристик – твердості і модуля пружності тонких поверхневих шарів використовується метод безперервного індентування при малих навантаженнях, який отримав назву наноіндентування, оскільки навантаження індентора проходить на глибину від декількох десятків до сотень нанометрів. Методи наноіндентування і мікроіндентування дозволяють вивчати мікромеханічну поведінку і структурну чутливість механічних властивостей на малих зразках, тонких плівках, покриттях за допомогою алмазного індентора Берковича, заточеним у формі тригранної піраміди.

При звичайному методі вимірювання твердості матеріалу складність пов'язана в основному з вимірюванням розміру відбитка, отриманого при малому навантаженні, то при вимірюванні твердості в методі наноіндентування за глибиною відбитка основною проблемою є обробка отриманої діаграми занурення наноіндентора. Складність полягає в тому, що прилад не вимірює глибину відбитка, а переміщення індентора

h_{max} , яке є сумою декількох складових – глибини контакту h_c , пружного прогинання поверхні зразка на краю контакту h_s . Щоб знайти нанотвердість і модуль пружності зразка за результатами випробувань із записом діаграми навантаження індентора, необхідно знати глибину контакту h_c , при максимальному навантаженні P . Основна складність пов'язана з перебуванням пружного прогинання поверхні на краю контакту h_s . Пружне прогинання не можливо виміряти, його можливо визначити за методикою Олівера і Фарра з виразу 2.1:

$$h_s = \varepsilon \cdot P_{max} / S \quad (2.1)$$

де коефіцієнт $\varepsilon = 1$ для випадку плоского штампа; $\varepsilon = 0,75$ для параболоїду обертання і сфери; $\varepsilon = 0,72$ для гострого конуса. Жорсткість контакту $S = dP/dh$ знаходять за кривою навантаження індентора.

По методиці Олівера і Фарра для індентора Берковича при знаходженні h_c величина $\varepsilon = 0,75$. Знаючи глибину контакту, можна знайти площу проекції відбитка A . Для ідеально гострого індентора Берковича:

$$A = 24,56 h_s^2. \quad (2.2)$$

Потім знаходимо твердість за глибиною відбитка при максимальному навантаженні з виразу:

$$H = P_{\max} / A \quad (2.3)$$

Обробка діаграм навантаження/глибина індентування дозволяє визначити опір пружнопластичного локального деформування в наноконтакті; визначити твердість $H = P/S$ при пружнопластичному контакті: (P – зусилля впровадження, S – площа відбитка, пов'язана з його глибиною h через геометрію вершини індентора; виміряти поглинену в контактній взаємодії енергію; встановити пружно-пластичні характеристики матеріалів, які не піддаються пластичній деформації (кераміка, мінеральні та металеві стекла, карбіди, нітриди, бориди металів і т. п.); визначити характеристики рухливості ізольованих дислокацій та їх скупчень у кристалічних матеріалах; визначити коефіцієнт в'язкості руйнування за розмірами тріщин навколо відбитку і величину сили вдавлювання; моделювати процеси зношування і втомлювання в приповерхневих шарах шляхом багаторазового навантаження однієї і тієї ж області, нанесенням наноподряпин; оцінити пористість матеріалу; дослідити структуру багатофазних матеріалів; вивчити фазові переходи, індуковані високим тиском під індентором; визначити модулі пружності, швидкість звуку і анізотропію механічних властивостей; визначити товщину, ступінь адгезії і механічні властивості тонких шарів і покриттів; дослідити залежність від часу характеристик матеріалу і коефіцієнт швидкісної чутливості механічних властивостей як на стадії занурення, так і на стадії в'язко-пружного відновлення відбиття після розвантаження; оцінити величину і розподіл внутрішніх напружень.

Для дослідження рельєфу і структури поверхонь, вимірювання механічних властивостей (твердості і модуля пружності) об'ємних матеріалів і тонких плівок у субмікронному і нанометровому масштабах застосовується скануючий нанотвердомір Nanoscan 3D.

В основу приладу покладено принцип скануючої силової мікроскопії. Головною відмінністю є застосування п'єзорезонансного кантилевера камертонної конструкції з високою перегиною жорсткістю консолі. Скануючі нанотвердоміри Nanoscan 3D застосовуються для дослідження механічних властивостей і контролю якості поверхонь за наведеними нижче параметрами у відповідному діапазоні значень: твердість до 80 ГПа; модуль пружності до 1000 ГПа; поле сканування за осями ХУ – до 100 мкм, а за віссю Z – до 10 мкм; п'єзо-кантилевер з індентором – алмазною пірамідкою типу Берковича. Оптична система характеризується високою розподільчою здатністю з відеосистемою, яка дає можливість регулювання збільшення від 260× до 1800×. Розмір зразків за довжиною і шириною до 100 × 100 мм, за висотою до 80 мм і за вагою до 5 кг. Система позиціювання зразків дозволяє переміщати зразок у площині ХУ до 100 мм із кроком 1 мкм і віссю Z до 80 мм із кроком 40 нм.

Завдяки зручності і гнучкості метод наноіндентування дозволяє проводити дослідження механічних властивостей як об'ємних твердих тіл, так і тонких приповерхневих шарів.

Для визначення адгезійної/когезійної міцності покриттів, стійкості до дряпання і визначення механізму руйнування застосовуються скретч-тестери Revetest (CSM Instruments).

На поверхню алмазним сферичним індентором типу «Роквелл С» із радіусом заокруглення 200 мкм наносяться подряпини за умови неперервного зростаючого навантаження і здійснюється реєстрація фізичних параметрів: акустичної емісії, коефіцієнта тертя і глибини проникнення індентора.

Для отримання достовірних результатів необхідно нанесення трьох подряпин на кожен зразок. Момент адгезійного або когезійного руйнування покриття фіксується після випробувань візуально за допомогою оптичного мікроскопа, обладнаного цифровою камерою, а також за змінюванням акустичної емісії, коефіцієнта тертя і глибини проникнення індентора.

Структура і властивості поверхні визначають багато службових властивостей виробів. Розвиток і застосування високих технологій інженерії поверхні для модифікації поверхневих шарів дозволяє формувати плівки і покриття, у тому числі нанорозмірні, що мають унікальне поєднання влас-

тивостей, що принципово відрізняються від властивостей матеріалів, оброблених традиційними методами. Впровадження нанотехнологій у сучасній електроніці вимагає вимірювання фізичних, механічних і трибологічних властивостей матеріалів, що застосовуються на субмікронному і нанометровому рівні.

Для вивчення впливу структури матеріалу на механічні властивості здійснюється комплекс механічних випробувань зразків матеріалів з нанокристалічною структурою. Випробування на розтягування проводяться в основному на універсальній малощумній розривній машині Instron зі швидкістю деформування 0,5 мм/хв і з реєстрацією в режимі реального часу сигналів акустичної емісії (АЕ) за допомогою чотирьохканальної системи DiSP (США). Досліджуються міцність і пластичні властивості, параметри тріщиностійкості матеріалів, а також аналізуються характеристики АЕ: амплітудний розподіл сигналів, швидкість накопичення і сумарне число сигналів емісії на всіх стадіях навантаження.

Випробування на твердість належить до часто використовуваних методів механічних випробувань матеріалів, оскільки з його допомогою можна визначити з відомими обмеженнями кількісні зв'язки з деякими властивостями, поведінкою матеріалу за певних навантажень. Існує велика кількість приладів для вимірювання твердості, серед яких автоматичний мікротвердомір DM-8 фірми Affri, який відповідає високим вимогам, що пред'являються при роботі в лабораторії та на виробництві (рисунк 2.1).

Використання автоматичної системи аналізу зображення дозволяє проводити вимірювання в ручному режимі або повністю автоматизувати процес вимірювання мікротвердості. Для даного приладу існує певний набір команд, за допомогою яких можна задавати параметри проведення мікроіндентування з урахуванням особливостей кожної конкретної задачі дослідження. Наприклад, можна задавати напрям індентування, вказувати кількість відбитків, відстань між ними, навантаження на індентор, виробляти індентування на зварному шві, використовуючи метод інтерполяції, проводити дослідження багатофазних матеріалів і т. п. Вбудована цифрова камера дозволяє не лише візуалізувати на моніторі комп'ютера досліджену поверхню зразка, але і проводити фотозйомку залишкових відбитків після мікроіндентування.

Для визначення механічних характеристик – твердості і модуля пружності тонких поверхневих шарів використовується метод безперервного індентування при малих навантаженнях, який отримав назву наноіндентування, оскільки навантаження індентора проходить на глибину від декількох десятків до сотень нанометрів. Методи наноіндентування і мікроіндентування дозволяють вивчати мікромеханічну поведінку і структурну чутливість механічних властивостей на малих зразках, тонких плівках, покриттях. За допомогою комп'ютерної програми задають параметри випробувань навантаження, швидкість навантаження, час витримки, швидкість розвантаження.

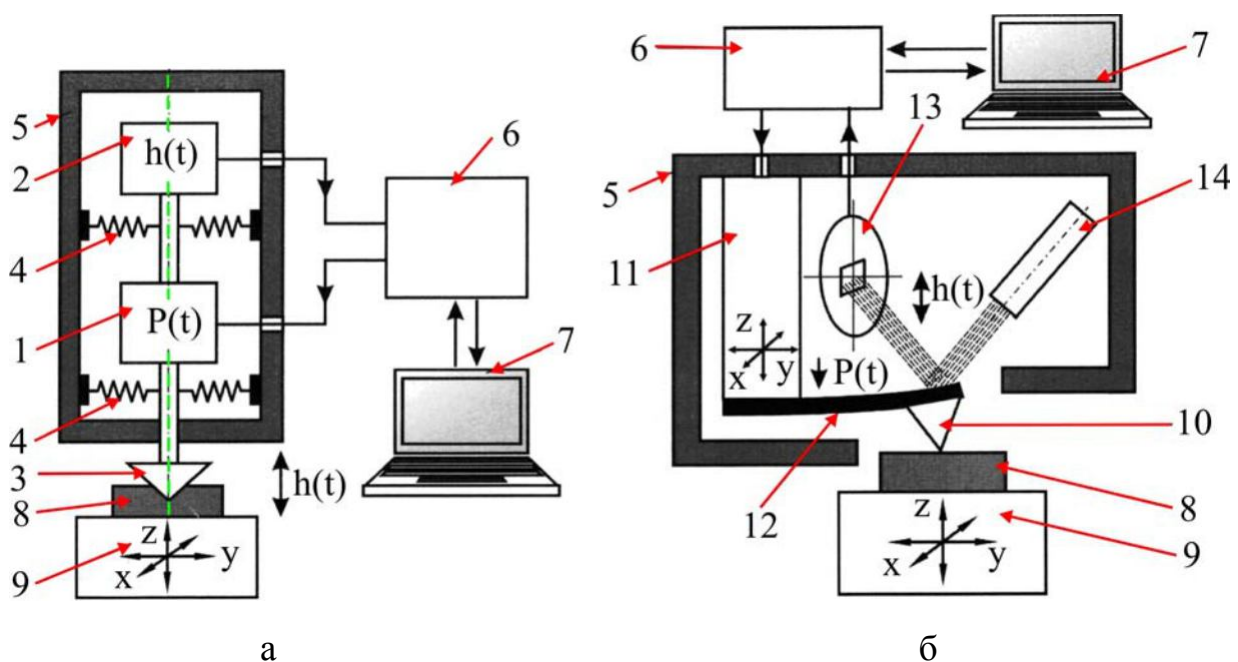


Рисунок 2.1. Блок-схема пристрою наноіндентометра (а) і атомно-силового мікроскопа (б): 1 – силовий блок; 2 – датчик реєстрації переміщення пересувного штока з індентором (3); 4 – пружини підвіски штока; 5 – корпус вимірювальної головки; 6 – блок контролера; 7 – комп'ютер; 8 – зразок; 9 – предметний сто-лик; 10 – зонд; 11 – п'єзoeлектричний актуатор; 12 – консольна мікро-балка (ка-нтилевер); 13 – чотирьохвіконний фотоприймач (реєстратор переміщень зонда); 14 – лазер [1]

Прилад містить вузол навантаження 1 і прецизійний датчик 2 для реєстрації переміщення індентора 3 на м'яких пружинах 4, конструктивно об'єднаних в одну вимірювальну головку 5, контролерний блок 6 і комп'ютер 7 з пакетом програм для управління всіма пристроями циклами приладу, збору, обробки та зберігання даних. Для вибору місця уколу

служить оптичний мікроскоп, а для позиціонування і переміщення зразка 8 – двох- або трьохкоординатний столик 9. У найбільш досконалих приладах столик моторизований і також управляється комп'ютером.

Для дослідження рельєфу і структури поверхонь, вимірювання механічних властивостей (твердості і модуля пружності) об'ємних матеріалів і тонких плівок у субмікронному і нанометровому масштабах застосовується скануючий нанотвердомір Nanoscan 3D. У основу приладу покладено принцип скануючої силової мікроскопії. Скануючі нанотвердоміри Nanoscan 3D застосовуються для дослідження механічних властивостей і контролю якості поверхонь за наведеними нижче параметрами у відповідному діапазоні значень: твердість до 80 ГПа; модуль пружності до 1000 ГПа; поле сканування за осями ХУ – до 100 мкм, а за віссю Z – до 10 мкм; п'єзо-кантилевер з індентором – алмазною пірамідкою типу Берковича. Оптична система характеризується високою розподільчою здатністю з відеосистемою, яка дає можливість регулювання збільшення від 260× до 1800×. Розмір зразків за довжиною і шириною до 100 × 100 мм, за висотою до 80 мм і за вагою до 5 кг. Система позиціонування зразків дозволяє переміщати зразок у площині ХУ до 100 мм із кроком 1 мкм і віссю Z до 80 мм із кроком 40 нм.

Завдяки зручності і гнучкості метод наноіндентування дозволяє проводити дослідження механічних властивостей як об'ємних твердих тіл, так і тонких приповерхневих шарів.

Для визначення адгезійної/когезійної міцності покриттів, стійкості до дряпання і визначення механізму руйнування застосовуються скретч-тестери Revetest (CSM Instruments).

а поверхню алмазним сферичним індентором типу «Роквелл С» із радіусом заокруглення 200 мкм наносяться подряпини за умови неперервного зростаючого навантаження і здійснюється реєстрація фізичних параметрів: акустичної емісії, коефіцієнта тертя і глибини проникнення індентора.

Для отримання достовірних результатів необхідно нанесення трьох подряпин на кожен зразок. Момент адгезійного або когезійного руйнування покриття фіксується після випробувань візуально за допомогою оптич-

ного мікроскопа, обладнаного цифровою камерою, а також за змінюванням акустичної емісії, коефіцієнта тертя і глибини проникнення індентора.

Обмеженнями методу скануючої тунельної мікроскопії є обов'язковість електропровідності матеріалу зразка, що досліджується, і необхідність високого або надвисокого вакууму і низьких температур (до 50 – 100 K) для отримання високої роздільної здатності.

Атомно-силова мікроскопія. У цьому методі реєструють змінювання сили взаємодії кінчика зонда (голки) і поверхні, яка досліджується. Голка розташовується на кінці консольної балки з відомою жорсткістю, здатною згинатися під дією невеликих сил, що виникають між поверхнею зразка і вершиною вістря. Ці сили в багатьох варіантах методу можуть бути вандер-ваальсівськими (молекулярними), електростатичними або магнітними.

Балка з голкою носить назву кантилевера. Деформація кантилевера вимірюється за відхиленням лазерного променя, що падає на його тильну поверхню, або за допомогою п'єзореzystивного ефекту, що виникає в матеріалі кантилевера при вигинанні.

Фундаментальна відмінність між скануючим тунельним та атомно-силовим мікроскопами полягає в тому, що перший вимірює тунельний струм між зондом і поверхнею, а другий – силу взаємодії між ними. Атомно-силовий мікроскоп так само, як і скануючий тунельний мікроскоп, має два режими роботи. Атомно-силовий мікроскоп може працювати в контактному режимі з поверхнею, при якому основну роль відіграють сили відштовхування електронних оболонок атомів зонда і поверхні та в «безконтактному» режимі, коли зонд перебуває на більшій відстані і домінують сили Ван-дер-Ваальса. Як і у випадку скануючого тунельного мікроскопа, застосовується п'єзоелектричний сканер. Вертикальне переміщення зонда у процесі сканування може контролюватися змінюванням інтерференційної картини, створеної пучком світла, що направляється вздовж оптоволокна.

Очевидна перевага атомно-силової мікроскопії – це те, що вона застосовується для дослідження будь-яких типів поверхонь: провідникових, напівпровідникових і діелектричних. Сучасні прилади дозволяють вимірювати зусилля тертя голки, отримувати карту пружності ділянок досліджуваного матеріалу, здійснювати випробування зносостійкості методом

нанесення подряпин. При використанні напівпровідникових алмазних голлок за величиною змінювання ємності визначається ємність поверхні зразка, провідність приповерхневого шару, концентрація домішок. Роздільна здатність на площині (координати x і y) складає близько 1 нм, а за висотою (координата z) – до 0,1 нм. Вузким місцем методу є стійкість матеріалу голки. Однак, для більшості досліджуваних матеріалів, твердості алмазної або фулеритової голки цілком достатньо. Всі три описаних скануючих мікроскопи надають інформацію стосовно топографії та дефектів структури поверхні з роздільною здатністю, близькою до атомної.

Умовну твердість декоративного покриття як властивість, що характеризує його механічну міцність, визначають за допомогою маятникового приладу (рис. 2.2). Зазвичай, під твердістю мають на увазі опір тіла проникненню в нього іншого, більш твердого тіла. У випадку вимірювання умовної твердості механічний вплив на опір лакофарбового покриття здійснюється металевими кулями, що закріплені на рамці маятника.



Рисунок 2.2 - Маятниковий твердомір (TQC, Нідерланди) SP0500 з маятником Кеніга (TQC, Нідерланди) SP0505-371, маятником Персоза (TQC,

Метод вимірювання за ISO 1522.

Принципова схема для пояснення принципу роботи маятникового приладу типу ТМЛ показана на рисунку 2.2.

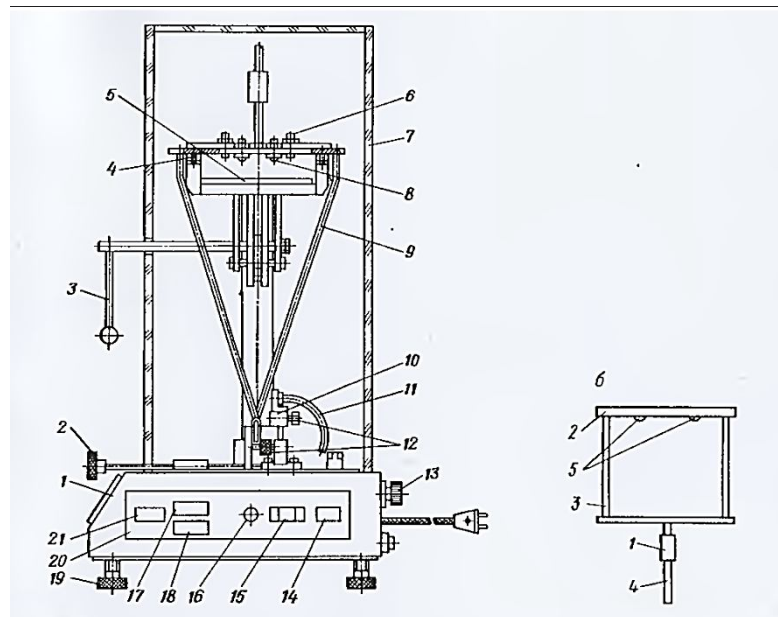


Рисунок 2.3. Схема маятникового приладу типу ТМЛ:

а- тип маятника (по Кенігу); б- тип маятника Б (по Персозу);

а: 1- основа; 2-рукоятка; 3-ручка; 4- аретир; 5 – стіл; 6- упор; 7-футляр; 8- опорні кульки; 9 - маятник; 10-гніздо кронштейна; 11- тросик; 12- гвинти; 13- запобіжник; 15- дисплей; б: 1 - протизважиль; 3-рамка маятника; 4- стрілка маятника; 5- опорні кульки

Умовна твердість покриттів, виміряна за допомогою маятникового приладу – це одиничний показник якості лакофарбового матеріалу, якісна характеристика ступеня тверднення лакофарбового покриття, за виходом графіку залежності твердості покриття від часу тверднення на ділянку насичення чи одержання постійних, однакових значень умовної твердості зі зміною часу тверднення.

На випробувальний стіл встановлюється контрольна пластина з полірованого скла. Маятник відхиляється на певний кут і фіксується в цьому положенні, потім відпускається і здійснює вільні затухаючі коливання на поверхні контрольної пластини. З моменту пуску маятника починає працювати відліковий пристрій, який відключається і фіксує виміряну величину часу у секундах та число коливань при загасанні вільних коливань до певних меж. Визначені параметри висвітлюються на дисплеї приладу. За "скляне число"

приймається час затухання коливань маятника на стандартній скляній поверхні, що входить у комплект приладу. Контрольна пластина замінюється випробовуваним зразком, після чого випробування якого проходять аналогічно.

Твердість покриття зразка визначається шляхом порівняння часу загасання коливань маятника на зразку зі "скляним числом". Умовна твердість покриття визначається з виразу (1.4):

$$H = \frac{t_1}{t}, \quad (1.4)$$

де H – відносна твердість покриття;

t – час згасання коливань маятника на контрольній пластинці, с;

t_1 – час згасання коливань маятника на випробуваному зразку, с.

До фізико-механічних властивостей належить значення дисперсності лакофарбового матеріалу. Дисперсність лакофарбового матеріалу D (технічна назва «ступінь перетиру») характеризує розмір часток пігментів та наповнювачів R , що знаходяться у складі лакофарбового матеріалу. Дисперсність пов'язана з розміром часток пігментів та наповнювачів виразом (1.5):

$$D = 1/R \quad (1.5)$$

Дисперсність часток пігментів та наповнювачів визначають за допомогою приладу Клин або гриндометр, що зображений на рисунку 2.4.



Рисунок 2.4. - VF2113 Гриндометр, 2 канавки, 0 - 100 мкм (TQC, Нідерланди). Метод вимірювання ступеня дисперсності за допомогою гриндометра здійснюється за ISO 1524.

Для визначення адгезійної міцності використовується універсальний шаблон, зображений на рисунку 1.4.:



Рисунок 2.5. - Універсальний шаблон SP3000 (TQC, Нідерланди).

Метод визначення адгезії та визначення стійкості до дряпання здійснюється за ISO 1518-2.

Для оцінки фізико-механічних властивостей лакофарбових покриттів застосовують метод визначення еластичності чи стійкості покриття до вигину за допомогою приладу з циліндричними чи конічними стрижнями. Прилад зображений на рисунку 2.6. Вимірювання еластичності чи стійкості покриття до вигину здійснюється у відповідності до ISO 1519.



Рисунок 2.6. - Циліндричні стрижні. Метод вимірювання еластичності покриття при вигинанні за ISO 1519

До фізико-механічних параметрів лакофарбових покриттів належить показник стійкості до удару. Міцність покриттів при ударі визначається за допомогою універсального удар-тестеру, зображеному на рисунку 2.7.:



Рисунок 2.7. – Універсальний Удар-Тестер. Метод вимірювання міцності при ударі за ISO 6272-1.

Значний вплив на фізико-механічні властивості покриттів має товщина покриттів. Визначення товщини лакофарбових покриттів здійснюється за допомогою твердоміру, зображеному на рисунку 2.8:



Рисунок 2.8. Товщиномір покриття NOVOTEST ТП-1 (L)

Для визначення коефіцієнта тертя і швидкості зношування матеріалу покриттів і контртіла застосовується машина тертя Tribometer, CSM Instruments (Швейцарія) за схемою «кулька-диск» (обертальний рух) або «кулька-пластина» (зворотно-поступальний рух). Випробовування можна

проводити як на повітрі, так і в рідинних середовищах. Як контртіло застосовується керамічна кулька діаметром 6 мм з Al_2O_3 , SiN, SiC або іншого матеріалу.

Для визначення трибологічних характеристик наноматеріалів при високих температурах використовують високотемпературний автоматизований комплекс (Hightemperature Tribometer, CSM Instruments, Швейцарія), керований комп'ютером за стандартною схемою випробування «кулька-диск».

Зразок встановлюється в тримачі, перпендикулярно площині зразка закріплюється стрижень, на кінці якого знаходиться керамічна кулька. За допомогою регулювання датчика переміщення вибирається радіус кривизни зношування, ще один датчик компенсує силу тертя і дозволяє встановити значення коефіцієнта тертя в певний момент часу. Технічні характеристики і параметри даної машини: діапазон навантажень від 1 до 10 Н; температурний інтервал 20 – 1000 °C; частота обертання 0,06 – 600 об/хв; діаметр зразка 26 – 60 мм; середовище випробування – повітря.

Зразок у вигляді диска обертається з заданою частотою в зоні нагрівання. Контртіло у вигляді сертифікованої кульки закріплено нерухомо у тримачі, який передає йому задане навантаження і пов'язаний із датчиками сили тертя і глибини занурення контртіла. Така схема контакту дозволяє також проводити математичний розрахунок початкових контактних напруг (напруг Герца). Випробування проводяться згідно стандартам ASTM G99 -959 і DIN 50324.

Об'єм видаленого матеріалу покриття визначається за перетином доріжки зносу на поверхні зразка за допомогою автоматизованого прецизійного контактного профілометра Surtronic 25 виробництва фірми Taylor Hobson.

Для визначення параметрів шорсткості поверхонь виробів, перетин яких у площині вимірювання становить пряму лінію, проводилися вимірювання за допомогою автоматизованого прецизійного контактного профілометра Surtronic 25. Вимірювання лінійного профілю поверхні проходить шляхом вимірювання вертикального відхилення алмазного наконечника (щупа), що переміщається під мінімальним навантаженням з постійною швидкістю в умовах механічного контакту зі

зразком. За результатами вимірювань визначається поверхневий профіль уздовж прямої лінії і за допомогою програмного забезпечення розраховуються параметри шорсткості поверхні. Прилад може визначати 35 параметрів шорсткості згідно зі стандартами ГОСТ 2789-73, ISO, ANSI, JIS, DIN.

3 Спектральні, рентгенівські, термічні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів

3.1 Спектральні методи якісного та кількісного аналізу композиційних матеріалів та покриттів

Одним із завдань спектрофотометричних методів дослідження речовин є кількісне визначення величин, які характеризують поглинання даною речовиною монохроматичного випромінювання різних довжин хвиль. Ці величини можуть бути використані як для кількісної характеристики певної речовини, так і для кількісного визначення її у розчині або у суміші з іншими речовинами.

У зв'язку з поділом електромагнітного спектра за довжинами або частотами хвиль на певні ділянки, можна говорити про спектрофотометрію в інфрачервоній, видимій і ультрафіолетовій ділянках спектру. В ультрафіолетовій і видимій ділянках спектру проявляються електронні властивості молекул, в інфрачервоній – коливальні.

Спектр інфрачервоний (англ. infrared spectrum) відноситься до ділянки довжин хвиль, що відповідають переходам, пов'язаним зі зміною енергії коливань молекул у межах одного електронного стану, спектр ускладнюється наявністю обертальних переходів.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧС), розділ оптичної спектроскопії, що включає отримання, дослідження та застосування спектрів пропускання, поглинання і відбивання в інфрачервоній (ІЧ) області спектра. Інфрачервона спектроскопія займається головним чином вивченням молекулярних спектрів речовин, так як в інфрачервоній області розташовано більшість коливальних і обертальних спектрів молекул.

Інфрачервоне випромінювання - електромагнітне випромінювання, що займає спектральну область між червоним кінцем видимого випромінювання (з довжиною хвилі $\lambda \approx 0,74$ мкм) і короткохвильовим радіовипромінюванням ($\lambda \approx 1-2$ мм). Інфрачервону область спектра, зазвичай, умовно поділяють на ближню (0,74 - 2,5 мкм), середню (2,5 - 50 мкм) і дальню (50 - 2000 мкм). При

проходженні ІЧ-випромінювання через речовину відбувається його поглинання на частотах, що збігаються з деякими коливальними і обертальними частотами молекул, або з частотами коливань кристалічної решітки.

В результаті інтенсивність ІЧ-випромінювання на цих частотах падає - утворюються смуги поглинання. Це поглинання носить селективний характер і відбувається, на тих частотах, які збігаються з деякими власними частотами коливань атомів.

Крім цього ІЧС має ряд переваг перед спектроскопією у видимій і ультрафіолетовій областях, так як дозволяє простежити зміну всіх основних типів зв'язків в молекулах досліджуваних речовин.

Інфрачервоний спектр дозволяє визначати структуру молекул, їх хімічний склад, моменти інерції молекул, величини сил, що діють між атомами в молекулі, відстань між молекулами, виявляти наявність сторонніх домішок (наприклад: аніонів електроліту).

При використанні ІЧ-спектроскопії для визначення якісного та кількісного складу природних сумішей не відбувається руйнування речовин, що дозволяє застосовувати їх для наступних досліджень.

Інфрачервоні спектри можуть бути отримані за допомогою спеціальних приладів - спектрофотометрів. Метод ІЧ-спектроскопії зазвичай не дуже чутливий до домішок, якщо вони не перевищують 1%. Це, звичайно, може бути як перевагою, так і недоліком, все залежить від точки зору і вирішуваної проблеми.

Позитивною особливістю методу інфрачервоної спектроскопії є те, що смуги поглинання одного і того ж виду коливань атомної групи різних речовин розташовуються в певному діапазоні ІЧ-спектра: наприклад, $3720-3550\text{ см}^{-1}$ діапазон валентних коливань груп - *-ОН*; $3050-2850\text{ см}^{-1}$ - груп -*СН*, -*СН₂*, -*СН₃* органічних речовин.

Число характеристичних смуг поглинання атомних груп, їх інтенсивність і положення максимумів, які спостерігаються на ІЧ-спектрах, дають уявлення про будову окремого з'єднання або про компонентний склад складних речовин. Інтенсивність смуг поглинання визначається величиною, що чисельно дорівнює енергії, яку поглинають атомні або функціональні групи зразка при проходженні через них інфрачервоних променів.

Важливим діагностичним показником смуг поглинання є величина пропускання. Даний показник і концентрація речовини в досліджуваному об'єкті пов'язані оберненопропорційною залежністю, що використовується для кількісних визначень вмісту окремих компонентів.

У молекулярній спектроскопії використовуються два типи джерел випромінювання - теплові та газорозрядні. Теплові мають безперервний спектр, газонаповнені - лінійчатий. У видимій і близькій ІЧ-областях застосовуються газонаповнені лампи з вольфрамовою ниткою, в короткохвильовій і середній областях - штифт Нерста, сілітовий стрижень (глобар). Виготовляється він з карбіду кремнію, діаметр його дорівнює 4 - 6 мм; робоча напруга 35 - 50 В, сила струму 3 - 5 А, потужність випромінювання 150 - 250 Вт, температура 1200 °С. Форма кривої розподілу енергії сілітового стрижня близька до форми кривої випромінювання абсолютно чорного тіла.

Монохроматор - оптичний прилад, що дозволяє проводити вимірювання в широкій спектральній області і в дуже вузькому інтервалі довжин хвиль. Основним елементом монохроматора є диспергуюча система у вигляді призми або дифракційної ґратки. Фокусуючими елементами служать дзеркала, тому що неможливо виготовити лінзи, які були б прозорі в інфрачервоному діапазоні частот, що звично використовується. Приймачі випромінювання поділяються на теплові та фотоелектричні.

У ІЧ-областях спектра в якості приймача застосовуються фотоеlementи, фотопомножувачі, болометри. Принцип дії болометра полягає в зміні електричного опору термочутливого елемента при нагріванні. Інфрачервоне випромінювання, що потрапляє на болометр, викликає слабкий струм малої напруги, який посилюється за допомогою підсилювача змінного струму з подальшим записом спектральної кривої.

Реєстрація спектрів поглинання, зазвичай відбувається за допомогою самописця в координатах $k = f(\lambda)$ або $k = f(\nu)$. Спектрофотометри за способом запису поділяються на однопроменеві і двопробієві.

З метою компенсації поглинання атмосферними газами, вікнами кювети, де знаходиться зразок, в спектрофотометрі використовується двопробієва схема (див. рисунок 3.1), що дозволяє компенсувати фоновий сигнал.

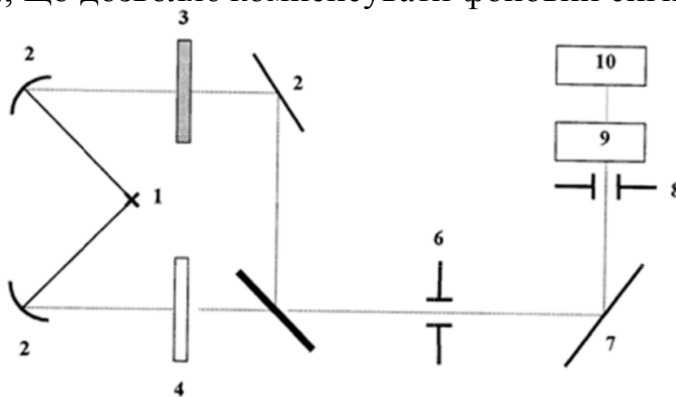


Рисунок 3. 1. Принципова схема двопробієвого спектрофотометра

ІЧ-випромінювання від джерела 1 ділиться на два пучки системою дзеркал 2. Робочий пучок проходить через кювету зі зразком 3, а пучок порівняння через компенсатор фону 4. За допомогою діскомодулятора 5 пучки поперемінно направляються на вхідну щілину монохроматора 6 і через неї - на дифракційну ґратку 7, яка розкладає випромінювання в спектр і направляє його на вихідну щілину 8. Монохроматичне зображення щілини потрапляє на приймальний пристрій - вісмутовий болометр 9. За відсутності дослідного зразка інтенсивності робочого пучка і пучка порівняння однакові, в приймальному пристрої сигнали цих пучків віднімаються; на виході сигнал відсутній. При поглинанні робочого пучка досліджуваним зразком на приймальний пристрій потрапляють промені різної інтенсивності, в результаті чого в приймальному пристрої виникає змінний сигнал. Після посилення і перетворення сигналу приводиться у рух перо самописця 10. При повільному повороті решітки щілина 8 послідовно вирізає вузькі ділянки спектра, і на стрічці самописця викреслюється крива залежності пропускання від довжини хвилі. Сучасні методи препарування дозволяють приготувати зразки твердих, рідких, газоподібних речовин, що забезпечують отримання цілком надійних, з високою точністю відтворюваних спектрів. При записі спектрів твердих речовин оптимальною є товщина шару зразка в межах від десятих долей міліметра до декількох мікрон. Так як суцільні шари для мінералів такої товщини отримати дуже складно (виняток становить слюда і слюдоподібні мінерали), то вдаються до універсальних методів пресування тонкого порошку проби з будь-якою речовиною, прозорою в потрібній області спектра. При приготуванні порошкових проб необхідно, щоб частинки проби були співрозмірні з довжиною хвилі падаючого випромінювання, інакше можливе сильне розсіювання інфрачервоного випромінювання частинками порошку. Такий препарат можна отримати шляхом випарювання на спеціальній підкладці; можливе застосування суспензії у вазеліновій олії.

Зразки у вигляді масел стискають між стекельцями з KBr, рідини стискають в спеціальних стаканчиках. Для легколетких рідин використовують герметично закриті кювети. Газоподібні проби аналізують, заповнюючи ними газову кювету.

Додаткові пристосування: в ІЧ-спектроскопії в залежності від поставлених завдань і об'єктів дослідження застосовується безліч додаткових, різноманітних пристроїв і пристосувань. Для вивчення температурної залежності спектрів різних агрегатних станів речовини і поліморфізму використовуються печі різних конструкцій і термостатуючих систем.

Високотемпературні дослідження ІЧ-спектрів вимагають досить складних конструкцій печей, ізоляції від спектрофотометра, щоб уникнути його нагріву.

Для проведення поляризованих вимірювань в ІЧ-спектроскопії при дослідженні орієнтованих зразків використовують поляризатори ІЧ-випромінювання.

Об'єктом аналізу по ІЧ-спектрами може бути органічна і неорганічна речовина в твердому, рідкому і газоподібному стані.

Основні характеристики спектра ІЧ-поглинання - число смуг поглинання в спектрі, їх положення, яке визначається частотою ν (або довжиною хвилі λ), ширина і форма смуг, величина поглинання - визначаються природою (структурою і хімічним складом) дослідної речовини, а також залежать від агрегатного стану речовини, температури, тиску.

Метод ІЧС, включає в себе отримання, дослідження та застосування спектрів пропускання, поглинання і відбивання в інфрачервоній області спектра. Але найбільш широке поширення набуло дослідження інфрачервоних спектрів поглинання, які виникають в результаті поглинання інфрачервоного випромінювання при проходженні його через речовину.

Інфрачервоний спектр поглинання - ймовірно, унікальна в своєму роді фізична властивість речовини. Не існує двох сполук, з відмінними структурами, але однаковими інфрачервоними (ІЧ) спектрами. У деяких випадках відмінності в спектрах можуть бути практично непомітні, але вони завжди є. У більшості випадків ІЧ-спектр є "відбитком пальців" молекули, який легко відрізнити від спектрів інших молекул. Відомо, що положення піків поглинання характерне для окремих груп атомів, а його інтенсивність прямопропорційна їх концентрації в речовині. Звідси випливає, що вимірювання інтенсивності поглинання може дати інформацію про кількість даного компонента в складі зразка. За своїми можливостями метод майже універсальний..

В ІЧ-діапазоні проявляються переходи між коливальними та обертальними рівнями енергії молекул. Коливальні рухи та хімічні зв'язки в молекулах взаємопов'язані. Коливальна енергія молекул має квантову природу, тому поглинаюча енергія змінюється не непереривно, а стрибком.

У результаті коливальний (інфрачервоний) спектр молекули представляє собою низку піків (смуг поглинання), які відповідають різним коливальним енергетичним переходам. Інфрачервоні спектри для структурної аналізи переважно знімають в інтервалі частот між $\nu=4000-667$ см⁻¹ (діапазоні довжин

хвиль $\lambda=2,5-15$ мкм), але довгохвильовий кінець спектру, у випадку необхідності, може бути продовжений до $\nu=400$ см⁻¹ ($\lambda=25$ мкм) на приладах, укомплектованих призмиами із калій броміду, і, навіть, до $\nu=200$ см⁻¹ ($\lambda=50$ мкм) на спектрофотометрах, які укомплектовані призмиами із цезій броміду або дифракційними ґратками. 2. Теорія коливань молекул дозволяє, виходячи із заданої структури і силових сталих, розраховувати ІЧ-спектри, але зворотне завдання – розрахунок структури за даним коливальним спектром – у загальному вигляді не можливо вирішити.

Щодо висновків про склад і будову речовини за її ІЧ-спектром, то доводиться використовувати емпіричні та напівемпіричні закономірності і, в першу чергу, характеристичність нормальних коливань. У низки сполук з подібними елементами та первніями структури (визначальними типами зв'язків, функціональними групами, фрагментами скелету тощо) частоти певних нормальних коливань близькі. Відповідні таким нормальним коливанням смуги поглинання в спектрах називаються характеристичними смугами, а частоти їх максимумів поглинання – характеристичними частотами.

Присутність характеристичних смуг в ІЧ-спектрі спричинено певними особливостями структури молекул світлопоглинаючої речовини. Структурний аналіз за ІЧ-спектром зводиться до пошуку характеристичних смуг поглинання та їх віднесенню до відповідних структурних елементів з врахуванням численних значень частот максимумів поглинання, контуру (форми) та інтенсивності смуг. Поглинання електромагнітних хвиль в інфрачервоній ділянці спектру ($\nu=4000-400$ см⁻¹) пов'язане із збудженням коливальних станів атомів. Подібно до електронів у молекулах, що характеризуються певними енергетичними рівнями, атомні коливання хімічного зв'язку також характеризуються відповідними коливальними (енергетичними) рівнями і здатні під час опромінювання переходити на вищі рівні. Отже, поглинута енергія витрачається на збудження коливальних рівнів або перетворюється у кінетичну енергію молекули.

До основних типів коливань відносяться валентні (ν) і деформаційні (δ) коливання. Валентні коливання – коливання атомів уздовж зв'язку. Деформаційні коливання – коливання, пов'язані зі зміною валентних кутів. Для появи деформаційних коливань необхідно витратити меншу енергію, ніж для валентних, тому вони мають меншу частоту. У свою чергу, частота ν визначається масою атомів та енергією зв'язку. Збільшення маси зменшує частоту. Збільшення енергії зв'язку підвищує частоту.

Валентні коливання, які відбуваються уздовж між'ядерного зв'язку, бувають двох типів: синфазні (ν_s) і антифазні (ν_{as}), для яких ще застосовують відповідні терміни «симетричні» й «антисиметричні» відповідно. Їх можна уявити як коливання двох кульок (сфер), з'єднаних жорсткою пружиною. Синфазні (ν_s) коливання – коливання, коли всі зв'язки скорочуються і розтягуються одночасно. Антифазні (ν_{as}) коливання – коливання, коли всі зв'язки скорочуються і розтягуються по черзі. Коливання атомів А і В уздовж зв'язку А–В відбуваються шляхом їх стискання або розтягування. Деформаційні коливання, які відбуваються поза лінією між'ядерного зв'язку, бувають ножичні, маятникові, крутильні та віялові. Інтенсивність поглинання визначається молярним коефіцієнтом поглинання. Інтенсивність смуги зображають, як поглинання (J) або пропускання (R) світла у відсотках (%). Смуги порівнюють між собою і поділяють на сильні, середні та слабкі. У спектрах існують смуги двох типів: характеристичні і нехарактеристичні. Характеристичні – смуги, які відповідають валентним коливанням певних груп атомів, зв'язків і майже не залежать від впливу всієї молекули, тобто кожна група атомів має свою індивідуальну частоту поглинання. До характеристичних відносять смуги коливань таких груп атомів, як C–H, O–H, =N–H, C=O, C=C, –C≡N– тощо.

Нехарактеристичними називають смуги валентних і деформаційних коливань, що не можуть бути віднесені до конкретних груп атомів або зв'язків. До них належать смуги коливання зв'язків C–C, C–N усієї молекули, а не окремих фрагментів. Тому, незначні зміни в структурі молекули приводять до істотних змін вигляду спектра. Цю ділянку спектра ще називають ділянкою «відбитків пальців». У реальній молекулі коливання атомів пов'язані між собою взаємним впливом і спектри сполук становлять складні набори різних коливань, кожний з яких проявляє себе в певному інтервалі частот. ІЧ-спектроскопія широко використовується для ідентифікації органічних сполук, але, як і більшість спектроскопічних методів аналізу, вимагає застосування у комплексі з іншими методами. Тому, аналізуючи ІЧ-спектри, слід бути обережними при віднесенні тих чи інших смуг до конкретної функціональної групи.

Найбільш важливі та надійно інтерпретовані характеристичні смуги поглинання розташовуються в короткохвильовій (високочастотній) ділянці спектру частот і довжин хвиль основних коливань молекул (ν від 4000 до 1430 cm^{-1}) (частот) та від 2,5 до 7 μm (довжин хвиль). Ця ділянка спектру має першочергове значення під час структурної аналізу.

Довгохвильова частина ІЧ-спектру з $\lambda > 7$ мкм ($\nu < 7$ мкм отримала, у зв'язку з цим, назву «ділянки відбитків пальців» (контур спектру в цій частині настільки індивідуальний для кожної речовини, наскільки індивідуальний візерунок на кінчиках пальців кожної людини). «Ділянку відбитків пальців» в ІЧ-спектрах використовують у структурній аналізі для підтвердження віднесення характеристичних високочастотних смуг та для визначення певних груп із важких атомів або великої кількості легких атомів. Проте, віднесення частот у даній ділянці спектру ускладнене можливістю накладання нехарактеристичних смуг, тому воно менш надійне і вимагає обов'язкового залучення додаткової інформації про природу досліджуваної речовини.

Для успішної структурної аналізи за ІЧ-спектрами необхідно отримати високоякісні спектрограми, які точно передають положення і контур смуг поглинання та є вільними від викривлень, спричинених неправильним вибором умов знімання спектру та ненадійним станом апаратури .

Історична довідка. 1. На існування ІЧ-випромінювання вперше в науковій літературі було вказано у 1880 році Уільямом Гершелем, який для вимірювання теплового ефекту сонячного світла всередині і за межами видимого спектру використовував скляну призму і затемнений термометр в якості детектора. Хоча У. Гершель першим прийшов до висновку, що ІЧ-випромінювання має таку ж природу, що й видиме світло, але пізніше він відмовився від цього висновку, так як отримав дві різні криві для яскравості і теплового ефекту. Впродовж 80 років поспіль вчені не виявили зацікавлення до цього явища, але в період з 1882 до 1900 р. дослідники здійснили швидке вторгнення в ділянку ІЧ-спектру. Абні і Фестінг отримали світлини ІЧ-спектрів поглинання 52 сполук у ділянці до 1,2 мкм і знайшли зв'язок смуг поглинання з присутністю в органічній молекулі певних груп. Джуліус, використовуючи призму із кам'яної солі і болометр в якості приймача випромінювання, дослідив спектри 20 органічних сполук. Він установив, що сполуки, які містять метильну групу, поглинають за 3,45 мкм. До того часу, поки не була розвинута теорія ІЧ-поглинання, не існувало способів визначення, чи воно обумовлено наявністю окремих атомів у молекулі, міжмолекулярними ефектами або внутрішньомолекулярним рухом. Робота Джуліуса підтвердила справедливність останнього, що саме групи атомів у хімічних сполуках визначають картину поглинання. Перші дослідники відчували великі експериментальні затруднення: їм доводилося не тільки проектувати і збирати свої власні прилади, але й робити все інше, в тому числі і шліфувати та полірувати призму, сріблити дзеркала, виготовляти радіометер; прилади градуювали за величинами показників заломлення кам'яної солі, вимірюваними або ними самими або

іншими дослідниками; спектрометри встановлювали на фундаменті, а вимірювання проводилися вночі, щоб зменшити вплив вібрацій на чутливість радіо метра або мікрометра. Так як кожна точка в спектрі повинна була вимірюватися окремо, а на один мікрометр доводилось принаймні 10 точок, то вимірювання спектра представляло собою виснажливу працю, яка займала не менше 3-4 год. У ранніх роботах було встановлено, що кожна сполука має свою індивідуальну, неповторну картину ІЧ-поглинання, а деякі групи навіть у різних молекулах дають смуги поглинання з приблизно однаковою довжиною хвиль. Однак, довготривалість вимірювання для одержання ІЧ-спектрів гальмувала використання методу фактично до 1940 р як у фізичних, так і у хімічних дослідженнях.

Друга світова війна привела не тільки до підвищеного попиту на аналітичну апаратуру, але й до швидкого розвитку електроніки: з'явилась можливість електронного підсилення дуже слабких сигналів, отриманих від мініатюрного термоелементу ІЧ-спектрометра, і реєстрації їх на папері самописця. Наступним значним кроком в ІЧ-спектроскопії було удосконалення техніки виготовлення термоелектричних приймачів (детекторів) з достатньо малим часом відгуку, щоб моделювати випромінювання з частотою від 5 до 10 Гц. Це дозволило подавити дрейф вимірювальних величин у системі реєстрації спектра, що дозволило відкрити шлях до створення двопроменевих приладів, шкалу яких стало можливим калібрувати у відсотках пропускання ІЧ-випромінювання в залежності від лінійної шкали довжини хвилі або хвильових чисел – частот. Це удосконалення вивело ІЧ-спектроскопію до найпопулярнішого методу фізичних досліджень речовин.

Особливості інфрачервоної спектроскопії органічних синтезованих і природних сполук

Підготовка зразка. Існує багато різноманітних методик підготовки зразків для знімання ІЧ-спектрів, тому під час дослідження потрібно вибрати одну із них, яка найкраще підходить для розв'язання відповідного завдання. У зв'язку з тим, що фізичний стан зразка може сильно впливати на ІЧ-спектр, доцільно наперед визначити ієрархію методів, які будуть використовуватися у лабораторії. Послідовність застосування методів визначається типами зразків, з якими стикаються дослідники, і методами їх приготування, використаними під час створення бібліотеки еталонних спектрів, наприклад, у лабораторії, де проводять хемічні роботи загального характеру, для рідкого зразка можна вибрати наступні регули методики: 1) розчин; 2) нерозбавлена рідина в тонкій кюветі, якщо речовина нерозчинна; 3) рідина, стиснута між сольовими

пластинками, так звана «рідка плівка», «роздавлена крапля». Для порошків і твердих зразків логічна наступна послідовність: 1) розчин; 2) суспензія у вазеліновій оливі; 3) таблетки з KBr. Для дослідження спеціальних зразків використовують метод порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ). Під час дослідження впливу матеріалів порівняння призми NaCl та LiF показало, що використання призми NaCl з низькою дисперсією вдається розпізнавати лише клас сполук або ненасиченість в олефінах, у той же час призма LiF має дисперсію, яка достатня для розпізнавання груп $\text{CH}-$, CH_2- , CH_3- . У багатьох випадках надають перевагу підготовці зразків у вигляді розчинів. Хоч цей метод дещо складніший, ніж інші, він має велику перевагу, обумовлену високою продуктивністю. Можна порівняти спектри, які зняті з інтервалом в декілька років, і при цьому без труднощів помітити навіть незначні відмінності.

Вибір розчинника завжди є компромісом. Оскільки всі загальноприйняті розчинники поглинають в ІЧ-ділянці спектру, дослідник повинен використати тонкі шари і вибрати ті розчинники, які мають вікна прозорості в зацікавленій ділянці спектру, але не завжди легко знайти такий прозорий розчинник, в якому зразок був би достатньо розчинений для отримання потрібної концентрації. Іноді аналіз сумішей може бути значно спрощений, якщо використати переваги селективної екстракції ІЧ-розчинником. Розчинник повинен бути хімічно інертним до зразка. Наприклад, первинні та вторинні аміни реагують з CS_2 з утворенням тіокарбаматів, тому для них найкращим способом є приготування рідких плівок; аліфатичні аміни також піддаються повільній фотохімічній взаємодії з CCl_4 з утворенням солянокислих амінів. Речовини, що чутливі до вологи, можуть реагувати з водою, яка залишається у будь-якому розчиннику, особливо під час значного розведення, до того часу, поки розчинник не буде повністю чистий. Спочатку може виникнути враження, що на двопроменевому спектрометрі можна працювати з будь-яким розчинником, так як поглинання пучка зразка компенсується розчинником у пучку порівняння. Однак у ділянці сильного поглинання розчинника енергія у спектрометр не попадає, і на науковому слензі говорять, що прилад «мертвий». Для звичайної роботи у ділянці частот $\nu = 625-4000 \text{ см}^{-1}$ (довжина хвиль $\lambda=2,5-16 \text{ мкм}$) загальноприйняте використання CCl_4 або C_2Cl_4 при $1330-4000 \text{ см}^{-1}$ ($2,5-7,5 \text{ мкм}$) і CS_2 за $\nu=625-1333 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=7,5-16 \text{ мкм}$). Не існує розчинників, які б повністю не впливали на розчинену речовину, але вказані неполярні розчинники дають мінімальний ефект внаслідок відносно однорідного діелектричного поля. Іншими розчинниками, що застосовуються в більш обмежених спектральних ділянках, HCCl_3 , діоксан і дифенілформамід.

Розчинна дія таких речовин обумовлена їх полярною природою, що приводить до сильного ІЧ-поглинання і до взаємодії з розчищеною речовиною.

Плівки. Одним із простих методів приготування зразків є метод рідких плівок. Він застосовується до нелетких, нерадіаційноздатних зразків і корисний у випадку нерозчинних рідин або для отримання кількісних зразкових спектрів. Метод полягає в тому, що крапля зразка стискується між двома сольовими пластинками або поміщається на плоску скляну поверхню, а потім «витирається» сольовою пластинкою, при цьому бажано, щоб у межах розсічення світлового променя спектрометра товщина зразка була однаковою. Під час дослідження смол, лаків та інших подібних матеріалів, розчинних у летких розчинниках, плівки можна отримати випаровуванням розчинника. Тонкий шар розчину смоли, нанесеного на вікно, швидко висушується під тепловою лампою, і отримані таким чином спектри є вільні від негативного впливу розчинника. Розчини полімерів можна поміщати на скло, гладку поверхню пластику, а після випаровування розчинника реєструвати спектри вільних плівок. У спектрах пропускання таких плівок часто спостерігається інтерференційна картина, яка ускладнює спектр. Від інтерференції можна позбавитися або використовуючи ППВВ, або розміщуючи плівку по відношенню до променя під кутом Брюстера.

Суспензії. Складності приготування зразків твердих речовин, які нерозчинні у звичайних розчинниках для ІЧ-спектроскопії, найчастіше виникають під час їх розтирання до дрібнодисперсних порошків, які утворюють суспензії у вазеліновій оліві або KBr. В обох випадках мета полягає у здійсненні однорідного розподілу частинок у промені і в покращенні пропускання світла частинками в середовищі, яке має близький показник заломлення зі зразком.

Суспензії у вазеліновій оліві. Вазелінова олива широко використовується для приготування суспензій, але її недоліком є сильне поглинання у ділянці спектру валентних і деформаційних коливань Н–С-зв'язків. Цей недолік можна усунути шляхом використання хлорованих олив у ділянці спектру $\nu=1333-4000\text{ см}^{-1}$ ($\lambda=2,5-7,5\text{ мкм}$). Застосовуючи техніку, неважко приготувати достатньо якісну суспензію. Важливо, щоби розмір розтертих частинок був меншим від довжини хвилі ІЧ-випромінювання. Для цього невелику кількість речовини (чим менше, тим краще, звичайно не більше 10-20 мг) розтирають спочатку обережно в агатовій ступці, а потім перетирають у високодисперсний порошок. Далі порошок збирають на дні ступки, додають краплю вазелінової оливи, після чого продовжують розтирання до отримання

однорідної маси, а після цього напівпрозора паста переноситься на сольове вікно за допомогою пластмасового шпателя і розтискується другим вікном. З малими зразками ця операція виконується впродовж 1-5 хв. Коли тверду речовину розтерто не якісно, частина робочого променя закрыта непрозорими частинками. Через це попереднє випромінювання буде давати неправильний нуль і в результаті буде отримано викривлений спектр.

Таблетки з KBr. Метод пресування таблеток, вперше запропонований у 1952 р. В його основі лежить ретельне перемішування високодисперсного зразка з порошком KBr (або іншим галогенідом активного металу) з наступним пресуванням суміші в прес-формі, в результаті чого одержують прозору або напівпрозору таблетку. Найкращі результати досягаються під час відкачки прес-форми, що дозволяє позбавитися від включення повітря у таблетки. Перевагою методу пресування таблеток є наступне: 1) відсутність більшості смуг поглинання, що не відносяться до зразка; 2) можливість у контролі за концентрацією зразка; 3) зручне зберігання зразків (метод має також і значні недоліки). Для успішного приготування таблеток з KBr можуть використовуватися ті ж методи подрібнення, що і у випадку суспензій у вазеліновій оліві. Ті ж вимоги висуваються і до розміру частинок. Найкращі результати отримують під час ретельного розтирання одного зразка та наступного змішування його (без розтирання) з порошком KBr. Розтирання зразка рекомендовано проводити в агатовій ступці, іноді для полегшення розтирання зразка додають декілька крапель розчинника, такого, як хлористий метилен або гексан, до суміші KBr-зразок, розчинник випаровується під час наступного легкого розтирання. Метод аналізу поверхонь фарб, лаків, пластиків, металів або скла із застосуванням методу пресування таблеток з KBr був описаний Джонсоном. Порошок KBr використовується для абразивного стирання поверхні, під час якого видаляється шар зразка товщиною 5-10 нм, потім із цього порошку пресують таблетку та отримують якісні спектри, а якщо необхідно, то обробку можна проводити повторно і послідовно вивчати різні шари. Для того щоб гарантувати задовільне видалення шарів з поверхні, можна використовувати шліфувальний станок. Більш швидкісну стираючу дію має KBr, змішаний з обрізками сталевого дроту, який потім видаляють магнітом. В якості прикладу можна привести визначення вуглеводнів на склі, фталевого ефіру на нержавіючій криці та амідів на поліетилені.

Сучасний розвиток фізики і технологій твердотільних наноструктур, що виявляється у безперервному переході топології структурних елементів від субмікронних розмірів до нанометрової геометрії вимагає розробки нових і вдосконалення існуючих діагностичних методів, а також ство-

рення нових зразків обладнання для аналізу властивостей і процесів у низькорозмірних системах, у наноматеріалах і в наноструктурах, що створюються штучно. У цьому плані особлива увага приділяється створенню і застосуванню взаємодоповнюючих методів практичної діагностики і характеристики наноструктур, що мають високу роздільну здатність і забезпечують отримання найбільш повної інформації про основні фізичні, фізико-хімічні та геометричні параметри наноструктур і процесів, що протікають у них.

У даний час існує величезна кількість методів діагностики, ще більше методик дослідження фізичних і фізико-хімічних параметрів і характеристик твердотільних і молекулярних структур. Разом з тим, отримання наноструктур, низькорозмірних систем, а також нових наноматеріалів із заданими властивостями, які можуть застосовуватися у сучасній техніці, ставить і нові діагностичні завдання. Для досягнення нового рівня діагностики наноструктур потрібна відповідна адаптація традиційних методів і обладнання, а також розвиток нових, насамперед, локальних (до масштабів 0,1 нм) методів дослідження та аналізу властивостей і процесів, притаманних об'єктам нанометрової геометрії та системам зниженої розмірності.

Методи нанодіагностики мають бути неруйнуючими і давати інформацію не лише про структурні властивості нанооб'єктів, а й про їх електронні властивості з атомною роздільною здатністю. Для розробки нанотехнологій вирішальною виявляється також можливість контролювати атомні та електронні процеси з високою часовою роздільною здатністю, в ідеалі до часу, який дорівнює або менше періоду атомних коливань (до 10^{-13} секунд і менше). Необхідне також дослідження електронних, оптичних, магнітних, механічних та інших властивостей нанооб'єктів на «наноскопічному» рівні. З урахуванням специфіки наноматеріалів, можна виділити низку методів структурного і хімічного аналізу – електронна мікроскопія, дифракційні та спектральні методи. Нижче подано короткий опис зазначених методів. Наводяться типи діагностичного обладнання, їх технічні характеристики та особливості застосування. Проводиться порівняння й аналіз можливостей різних методів і відповідного експериментального діагностичного обладнання.

Методи структурного та хімічного аналізу нанооб'єктів

Електронна мікроскопія. Методи мікроскопії служать для отримання інформації про наноструктуру матеріалів, дозволяють визначати розміри частинок, з яких складаються матеріали, спостерігати границі розділення, таким чином досліджувати структуру різних речовин і матеріалів. Принципи дії сильно відрізняються для різних мікроскопів. Вони включають проходження електронів через зразок (просвічуюча електронна мікроскопія), відбиття електронів від зразка (відбиваюча електронна мікроскопія, мікроскопія повільних електронів, скануюча електронна мікроскопія) і відбиття іонів (польова іонна мікроскопія), сканування поверхні електронним пучком (скануюча електронна мікроскопія) або зондуючою голкою (скануюча електронна мікроскопія, силова атомна мікроскопія). Більшість методів мікроскопії, що використовуються для аналізу матеріалів, забезпечують роздільну здатність нанометрового масштабу, а польова іонна мікроскопія, скануюча тунельна мікроскопія і атомна силова мікроскопія дозволяють отримувати мікроскопічні зображення з атомною роздільною здатністю.

Просвічуюча електронна мікроскопія дає можливість отримати в одному експерименті зображення з високою роздільною здатністю і мікродифракційні картини ділянки зразка. Мікроскоп оснащений електронною гарматою з польовою емісією катода (FEG), яка дає пучок високої яскравості (у сто разів яскравіший, ніж з катодом із гексабориду лантану – LaB₆) і набагато стабільніший. Він об'єднує безліч додаткових функцій, таких як високочутливе сканування електронним пучком (STEM), система аналізу втрат енергій електронів (EELS), енергодисперсійний спектрометр рентгенівського випромінювання, що забезпечують простий спосіб збору цілого комплексу даних. Усі функції основного блоку, включаючи управління і відображення інформації, автоматизовані, що значно підвищує зручність використання. Система енергодисперсійного спектрометра має детектор новітньої конструкції, що підвищує чутливість аналізу низькоенергетичних областей у три рази порівняно з попередніми моделями EPC JEOL. Мікроскоп має систему побудови тривимірних зображень. Система послідовно, шар за шаром, отримує зображення об'ємного зразка, а потім за допомогою комп'ютерної програми реконст-

рує тривимірне зображення з можливістю огляду з різних сторін. Мікроскоп має роздільну здатність 0,19 нм за точками, а за лініями – 0,1 нм.

Сучасні просвічуючі електронні мікроскопи забезпечують роздільну здатність до 0,1 нм і розмір ділянки, з якої отримується мікродифракційна картина – до 50 нм. За отриманим зображенням можливо робити висновки стосовно будови матеріалу, а за дифракційною картиною – про тип кристалічної ґратки. Цим методом можна проводити і мікродифракційний аналіз. Залежно від складу матеріалу, в зоні вивчення отримують діаграми у вигляді точок (монокристали або полікристали), суцільні або ті, що складаються з окремих рефлексів, (дуже дрібні кристалики в зернах або кілька малих зерен). За допомогою мікродифракційного аналізу можливо також визначати орієнтування кристалів і розорієнтування зерен і субзерен. Просвічуючі електронні мікроскопи з дуже вузьким променем дозволяють за спектром енергетичних втрат електронів, що пройшли через досліджений об'єкт, проводити локальний хімічний аналіз матеріалу, в тому числі аналіз стосовно легких елементів (бор, вуглець, кисень, азот).

Іонно-польова мікроскопія. Інша техніка, що дає роздільну здатність, яка наближається до міжатомних відстаней, це іонно-польова мікроскопія.

У іонно-польовому мікроскопі на металеву голку з гострим кінчиком, що знаходиться у камері з високим вакуумом, подається позитивний потенціал. При цьому електричне поле і його градієнт поблизу вістря досить великі, так що залишкові молекули газу при наближенні до нього іонізуються, передаючи електрони голці, а самі заряджаються позитивно.

Ці газоподібні катіони відштовхуються голкою і летять від неї уздовж ліній електростатичного поля на розташовану поблизу фотопластину, на якій при зіткненнях утворюються засвічені точки. Кожна точка на пластинці відповідає атому на кінчику зонда, так що розподіл точок на фотопластинці являє собою сильно збільшене зображення розподілу атомів на кінчику голки.

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ). Ефективним способом отримання зображення поверхні зразка є сканування поверхні електронним пучком з утворенням растра аналогічно тому, як електронний пучок сканує екран телевізора. Інформація стосовно поверхні може бути отримана і за допомогою скануючого твердотілого зонда, траєкторія якого

проходить окремими, цікавими для вивчення, ділянками поверхні. Сканування може здійснюватися зондом, який вимірює струм, що створюється електронами, які тунелюють між поверхнею зразка і кінчиком зонда, або зондом, що вимірює силу взаємодії між поверхнею і кінчиком голки. Основне застосування скануючої електронної мікроскопії пов'язане із візуалізацією топографії та карти розподілу елементів на поверхні.

Скануюча тунельна мікроскопія. Скануючий тунельний мікроскоп як зонд використовує голку з виключно тонким кінчиком. Цей кінчик підключають до позитивного полюса джерела напруги і наближають до поверхні, яку досліджують на відстані близько 1 нм. Електрони, що належать конкретним атомам на поверхні зразка, притягуються позитивно зарядженим кінчиком і перестрибують (тунелюють) на нього, утворюючи тим самим слабкий електричний струм.

Рентгеноструктурний аналіз. Цей метод дозволяє проводити якісний фазовий аналіз, визначати параметри ґратки, атомні зміщення, обчислювати розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), величину мікровикривлень з високою точністю. Якщо на рентгенограмі виявляються фази, структуру яких даним методом визначити неможливо, то можливо ідентифікувати кожен фазу порівнянням кутів дифракції Θ (або міжплощинних відстаней d_{HKL}) із даними для тих фаз, які очікуються в зразку (згідно з результатами елементного аналізу та фазових діаграм). Для цього можна використовувати довідкові таблиці міжплощинних відстаней і відносної інтенсивності ліній, а також комп'ютерну базу даних PCDFWIN. Основна частина картотеки (таблиці) містить спектр значень міжплощинних відстаней і інтенсивностей, упорядкований за спаданням величини d . У ній вказані три значення d для площин, що дають сильні рефлекси (последовательность запису відповідає зменшенню інтенсивності віддзеркалень), а також четверте значення, що відповідає найбільшій міжплощинній відстані, що спостерігається в даній речовині. Крім того, у картці зазначаються: назва, хімічна формула речовини, параметри елементарної комірки, кристалічної системи, просторова група і деякі фізичні характеристики. Картотека ASTM містить понад 25 тисяч еталонних спектрів і щороку до неї додаються 1500 – 2000 еталонів. Дифракційний метод дозволяє обчислити розмір зерен, усереднений за об'ємом речовини, яка досліджується тоді як

електронна мікроскопія є локальним методом і визначає розмір об'єктів лише в обмеженому полі спостереження.

Спектральні методи дослідження. Для дослідження поверхні твердих тіл зазвичай застосовують спектральні методи, засновані на аналізі енергетичних спектрів відображених випромінювань, що виникають при опроміненні дослідженого матеріалу електронами. Таких методів відомо кілька десятків. Однак не всі з них мають переважне або особливе застосування в галузі дослідження наноматеріалів. Так, наприклад, широко відомий метод рентгеноспектрального мікроаналізу має при кількісному аналізі діаметр аналізованої ділянки на зразку близько 1 – 2 мкм, а метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії – 2 – 10 мкм. У зв'язку з цим, нижче буде розглядатися низка методів, які, з одного боку, за своїми можливостями становлять інтерес саме для вивчення наноматеріалів, а з іншого – є найбільш ілюстративними і досить широко застосовуються.

Метод вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС). Цей метод є одним із найпоширеніших іонно-зондових методів локального аналізу складу твердих тіл за спектрами вторинної іонної емісії. Аналізу можна піддавати будь-які тверді речовини без будь-якої спеціальної підготовки (метали і сплави, напівпровідники, діелектрики). Реєструються всі елементи від водню до трансуранових. Він дозволяє отримати кількісний розподіл домішок за глибиною у поверхневих шарах різних матеріалів. Аналіз зразка проводиться в умовах високого вакууму. Поверхня зразка бомбардується пучком первинних іонів з енергією 0,1 – 100 кеВ. Стикаючись з поверхнею, первинні іони вибивають вторинні частинки, частина з яких – зазвичай 5 % – залишають поверхню в іонізованому стані. Ці іони фокусуються і потрапляють у мас-аналізатор, де розділяються відповідно до відношення їх маси і заряду. Далі іони потрапляють на детектор, який фіксує інтенсивність струму вторинних іонів і передають інформацію на комп'ютер. Головна особливість методу – дуже висока чутливість. Межі виявлення за концентрацією елементів досягають 10^{-7} %. Мінімальний об'єм аналізованої речовини – 10^{-14} см³.

Метод ВІМС може успішно застосовуватися і для фазового аналізу речовини. Ймовірність іонізації атома залежить від фази речовини, у склад якої він входить, тому навіть при незмінній концентрації струм на детек-

торі залежатиме від того, яка саме фаза розпорошується в даний момент. Якщо зразок складається з декількох фаз, то за часовими спектрами можливо визначити глибину залягання тієї або іншої фази.

Електронна оже-спектроскопія. Метод ЕОС є одним з найпоширеніших спектроскопічних методів аналізу хімічного складу поверхні. Оже-спектроскопія дозволяє аналізувати склад декількох приповерхневих шарів зразка. Товщина шару, склад якого визначається методом ЕОС, відповідає середній довжині вільного пробігу (глибина виходу) оже-електронів. Глибина змінюється від $\sim 0,5$ нм (при енергії 50 еВ) до ~ 2 нм (при енергії оже-електронів 500 еВ). Таким чином, та частина спектру, яка знаходиться у низькоенергетичній області, є найбільш зручною для виявлення частинок на поверхні. Мінімальна площа аналізу обмежена діаметром електронної плями і становить $0,01 - 0,1$ мм. Однією з переваг ЕОС є вища ефективність аналізу легких елементів ($Z = 3 - 10$). Межі виявлення практично всіх елементів складають $0,1 - 0,01\%$ (за масою). Абсолютна чутливість методу досягає 10^{-14} г, або 10^{12} атом/см².

З метою забезпечення чистоти і стабільності стану поверхні зразка вакуум повинен бути не нижче за $1,3 \times 10^{-8}$ Па. Зразок, електронна гармата, аналізатор вторинних електронів і детектор розміщуються в надвисоковакуумній камері. В установках є додаткові іонні гармати для очищення і розпилення поверхневих шарів мішеней, системи термічної обробки, пристосування для розламування або сколювання зразків у вакуумі. Змінювання зразків здійснюється через систему шлюзування. Застосування растрової методики дозволяє проводити двовимірний аналіз поверхні, а в поєднанні з іонним розпиленням – тривимірний аналіз приповерхневих шарів матеріалу.

Спектроскопія зворотного розсіювання Резерфорда. Резерфордівське зворотне розсіювання (РЗР) є одним із методів, що найчастіше застосовуються для кількісного аналізу елементного складу поверхневих шарів. Він застосовується для аналізу дуже широкого кола матеріалів і може бути еталонним для інших методів аналізу. Найточніші результати метод РЗР дає при аналізі елементів, маса атома яких більша, ніж маса атома матриці.

Метод зворотного розсіювання Резерфорда заснований на опроміненні поверхні зразка пучком іонів з енергією від 1 до 3 МеВ (зазвичай використовуються іони He^+ або H^+). Діаметр пучка, як правило, становить

від 10 мкм до 1 мм. Спектр РЗР являє собою графік: по осі абсцис відкладено номер енергетичного каналу (n_i), в який потрапляє розсіяний іон з певною енергією, а по осі ординат – кількість іонів (H_i), що потрапляють у канал n_i . Залежно від типу аналізатора (напівпровідникового, магнітного і т. п.) можливо отримати різні характеристики зворотньо розсіяних частинок. Вихід зворотнього розсіювання з поверхні проявляє себе як поверхневий пік. Аналіз інтенсивності поверхневого піка дає інформацію про структуру поверхні. За допомогою методу РЗР можливо проводити якісний елементний аналіз зразка, склад дослідженої поверхні, кількісний елементний аналіз, визначати товщину шару плівки, покриття, розподіл елементів за глибиною (тобто побудова концентраційних профілей).

Подальший розвиток всіляких методів діагностики (зокрема, діагностики, вбудованої в технологію), що враховують специфіку наноб'єктів та їх характерні розміри, є невід'ємною частиною розвитку високих технологій отримання та аналізу властивостей наноструктур нового покоління.

Позитронна анігіляційна спектроскопія

Позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС) дозволяє визначати як електронну структуру досконалих кристалів, так і різні недосконалості особливо малих розмірів у твердих тілах і пористих системах, таких як вакансії, вакансійні кластери і вільні об'єми до одного кубічного нанометра

Метод заснований на вивченні особливостей анігіляції позитронів. Анігіляція позитронів (e^+) у речовині відбувається в результаті квазівільних зіткнень з електронами середовища або зі зв'язаних станів. Залежно від властивостей середовища, переважає той чи інший механізм.

Найкращі результати можна отримувати у випадку, коли застосовується комплекс методів: вимірювання часового розподілу анігіляційних фотонів і вимірювання кутового розподілу анігіляційних фотонів.

Вимірювання анігіляційних спектрів позитронів дозволяють характеризувати електронну структуру середовища, утворення та еволюцію дефектів, кінетику всередині трекових фізико-хімічних процесів у середовищі, що досліджується. В останні роки кількість позитронних спектрометрів у різних наукових центрах різко збільшується. Це пов'язано з тим, що

ПАС, як правило, дає інформацію про будову речовини, яка недоступна для вивчення іншими експериментальними методами. Крім того, ПАС належить до числа неруйнівних методів дослідження – тобто її застосування не виключає подальше вивчення того ж самого об'єкта іншими методами.

Так, атомне ядро ${}^Z\text{A}$ випромінює позитрон (β^+) і нейтрино (на схемі звичайно його не показують) перетворюється на атомне ядро ${}^{Z-1}\text{A}$ іншого хімічного елемента. Однак кінцеве атомне ядро може опинитися в основному або збудженому стані (випромінюються β_1^+ або β_2^+). Збудження атомного ядра знімається шляхом випускання γ -кванту. Наявність таких γ -квантів відіграє важливу роль у методі вимірювання часу життя позитронів у речовині.

Основний принцип формування імпульсного пучка ґрунтується на стисненні безперервного позитронного пучка в імпульси довжиною 100 псек в області мішені при використанні спеціальних радіочастотних (високочастотних) пристроїв. Тактові сигнали для вимірювання часу життя отримують від одного з анігіляційних фотонів, а відповідні синхросигнали генерує радіочастотна система. Діаметр позитронного пучка в такій системі становить близько 4 мм.

Перша система такого виду була введена в експлуатацію в 1988 році. Вона дозволяла проводити вимірювання часу життя залежно від енергії позитрона, а значить і глибини проникнення у зразок. З метою підвищення якості вимірювань спектру (зменшення вкладу фонових сигналів, зниження рівня сигналів від зворотного розсіювання), а також збільшення часових інтервалів вимірювання до 20 нсек і досягнення найкращого коефіцієнта заповнення, у 1993 році система була модифікована. Така система дозволяла проводити вимірювання залежно від змінювання температури. Диференційне відкачування забезпечує вакуум поблизу мішені близько 10^{-10} млбар. Крім того, нещодавно встановлена нова система замінювання зразків дозволяє досліджувати кілька зразків без порушення вакуумних умов. Нова система регулювання температури дозволяє змінювати температуру зразків від 10 до 600 К. Камера для зразків знаходиться в горизонтальному положенні, що дозволяє досліджувати рідкі матеріали, особливо рідкі метали і сплави.

Окрім можливості здійснювати вимірювання часу життя як функції енергії позитрона, а значить глибини проникнення позитронів у зразок, існує ще одна перевага даної системи порівняно зі звичайною методикою вимірювання часу життя – це відсутність обмежень інтенсивності позитронів завдяки випадковим співпадинням. Один із тактуючих сигналів надходить із високочастотної системи, а кінцевий рівень суміщення еквівалентний швидкості обліку детектора для анігіляційного фотона (єдина швидкість). Швидкість відрахунку може підвищуватися майже необмежено, у разі використання дуже інтенсивного основного джерела позитронів.

У зв'язку з цим, зразок зазвичай ділять на досить тонкі частини, щоб допустити в них сталість концентрації дефектів і щільності позитронів. Параметри анігіляції підганяють у вигляді функції енергії за допомогою нелінійної процедури, і таким чином отримують розподіл дефектів у напрямі перпендикулярному поверхні.

Гаусові криві є аналітичною функцією профілю дефектів або тонкого зрізу з постійною концентрацією дефектів і розглядаються як вхідні дані для спеціальних програм. Як і гаусіан, ступінчаста функція розподілення концентрації дефектів може адекватно описувати експериментальні дані. Досить часто стає можливим визначити, яка функція найкращим чином описує реальний профіль дефекта. Це відбувається через широкий профіль імплантації позитронів і їх дифузії, яка сама по собі є функцією концентрації дефектів.

Таким чином, метод позитронної анігіляційної спектроскопії відкриває нові можливості дослідження вільних об'ємів нанометрових розмірів у дефектних твердих тілах і пористих системах (металах, напівпровідниках і іонних кристалах) і нанокристалічних компактованих матеріалах, що застосовуються у нано- і мікроелектроніці.

3.2 Рентгенівські методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів

Рентгеноструктурний аналіз. Цей метод дозволяє проводити якісний фазовий аналіз, визначати параметри ґратки, атомні зміщення, обчислювати розміри областей когерентного розсіювання, величину мікрвикривлень з високою точністю. Якщо на рентгенограмі виявляються фази, структуру яких даним методом визначити неможливо, то можли-во

ідентифікувати кожен фазу порівнянням кутів дифракції Θ (або міжплощинних відстаней d_{HKL}) із даними для тих фаз, які очікуються в зразку (згідно з результатами елементного аналізу та фазових діаграм). Для цього можна використовувати довідкові таблиці міжплощинних відстаней і відносної інтенсивності ліній, а також комп'ютерну базу даних PCDFWIN. Основна частина картотеки (таблиці) містить спектр значень міжплощинних відстаней і інтенсивностей, упорядкований за спаданням величини d .

У картотеці вказані три значення d для площин, що дають сильні рефлекси (послідовність запису відповідає зменшенню інтенсивності віддзеркалень), а також четверте значення, що відповідає найбільшій міжплощинній відстані, що спостерігається в даній речовині. Крім того, у картці зазначаються: назва, хімічна формула речовини, параметри елементарної комірки, кристалічної системи, просторова група і деякі фізичні характеристики. Картотека ASTM містить понад 25 тисяч еталонних спектрів і щороку до неї додаються 1500 – 2000 еталонів.

Дифракційний метод дозволяє обчислити розмір зерен, усереднений за об'ємом речовини, яка досліджується, тоді як електронна мікроскопія є локальним методом і визначає розмір об'єктів лише в обмеженому полі спостереження. Для визначення величини ДКР застосовують різні методи – метод апроксимації, який лише приблизно може оцінити справжнє дифракційне уширення; метод Стокса дозволяє виділити криву дифракційного уширення без будь-яких припущень у вигляді функції описує профіль лінії; метод гармонійного аналізу. Методом гармонійного аналізу можливо визначати розмір блоків до 10 – 15 нм і мікрвикривлення, що перевищують $4 \cdot 10^4$.

Спектральні методи дослідження. Для дослідження поверхні твердих тіл зазвичай застосовують спектральні методи, засновані на аналізі енергетичних спектрів відображених випромінювань, що виникають при опроміненні дослідженого матеріалу електронами. Таких методів відомо кілька десятків. Однак не всі з них мають переважне або особливе застосування в галузі дослідження наноматеріалів. Так, наприклад, широко відомий метод рентгеноспектрального мікроаналізу має при кількісному аналізі діаметр аналізованої ділянки на зразку близько 1 – 2 мкм, а метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії – 2 – 10 мкм. У зв'язку з цим, нижче буде розглядатися низка методів, які, з одного боку, за своїми

можливостями становлять інтерес саме для вивчення наноматеріалів, а з іншого – є найбільш ілюстративними і досить широко застосовуються.

Метод вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС). Цей метод є одним із найпоширеніших іонно-зондових методів локального аналізу складу твердих тіл за спектрами вторинної іонної емісії. Аналізу можна піддавати будь-які тверді речовини без будь-якої спеціальної підготовки (метали і сплави, напівпровідники, діелектрики). Реєструються всі елементи від водню до трансуранових. Він дозволяє отримати кількісний розподіл домішок за глибиною у поверхневих шарах різних матеріалів. Аналіз зразка проводиться в умовах високого вакууму. Поверхня зразка бомбардується пучком первинних іонів з енергією 0,1 – 100 кеВ. Стикаючись з поверхнею, первинні іони вибивають вторинні частинки, частина з яких – зазвичай 5 % – залишають поверхню в іонізованому стані. Ці іони фокушуються і потрапляють у мас-аналізатор, де розділяються відповідно до відношення їх маси і заряду. Далі іони потрапляють на детектор, який фіксує інтенсивність струму вторинних іонів і передають інформацію на комп'ютер.

Головна особливість методу – дуже висока чутливість. Межі виявлення за концентрацією елементів досягають 10^{-7} %, за масою – 10^{-16} г. Мінімальний об'єм аналізованої речовини – 10^{-14} см³. Метод ВІМС може успішно застосовуватися і для фазового аналізу речовини. Ймовірність іонізації атома залежить від фази речовини, у склад якої він входить, тому навіть при незмінній концентрації струм на детекторі залежатиме від того, яка саме фаза розпорошується в даний момент. Якщо зразок складається з декількох фаз, то за часовими спектрами можливо визначити глибину залягання тієї або іншої фази.

Електронна оже-спектроскопія. Метод ЕОС є одним з найпоширеніших спектроскопічних методів аналізу хімічного складу поверхні. Оже-спектроскопія дозволяє аналізувати склад декількох приповерхневих шарів зразка. Товщина шару, склад якого визначається методом ЕОС, відповідає середній довжині вільного пробігу (глибина виходу) оже-електронів. Глибина змінюється від $\sim 0,5$ нм (при енергії 50 еВ) до ~ 2 нм (при енергії оже-електронів 500 еВ). Таким чином, та частина спектру, яка знаходиться у низькоенергетичній області, є найбільш зручною для

виявлення частинок на поверхні. Мінімальна площа аналізу обмежена діаметром електронної плями і становить 0,01 – 0,1 мм.

Однією з переваг ЕОС є вища ефективність аналізу легких елементів ($Z = 3 - 10$). Межі виявлення практично всіх елементів складають 0,1 – 0,01 % (за масою). Абсолютна чутливість методу досягає 10^{-14} г, або 10^{12} атом/см².

З метою забезпечення чистоти і стабільності стану поверхні зразка вакуум повинен бути не нижче за $1,3 \times 10^{-8}$ Па. Зразок, електронна гармата, аналізатор вторинних електронів і детектор розміщуються в надвисоковакуумній камері. В установках є додаткові іонні гармати для очищення і розпилення поверхневих шарів мішеней, системи термічної обробки, пристосування для розламування або сколювання зразків у вакуумі. Змінювання зразків здійснюється через систему шлюзування. Застосування рас- трової методики дозволяє проводити двовимірний аналіз поверхні, а в поєднанні з іонним розпиленням – тривимірний аналіз приповерхневих шарів матеріалу.

Спектроскопія зворотного розсіювання Резерфорда. Резерфордівське зворотне розсіювання (РЗР) є одним із методів, що найчастіше застосовуються для кількісного аналізу елементного складу поверхневих шарів. Він застосовується для аналізу дуже широкого кола матеріалів і може бути еталоном для інших методів аналізу. Найточніші результати метод РЗР дає при аналізі елементів, маса атома яких більша, ніж маса атома матриці. Метод зворотного розсіювання Резерфорда заснований на опроміненні поверхні зразка пучком іонів з енергією від 1 до 3 МеВ (зазвичай використовуються іони He^+ або H^+). Діаметр пучка, як правило, становить від 10 мкм до 1 мм. Спектр РЗР являє собою графік: по осі абсцис відкладено номер енергетичного каналу (n_i), в який потрапляє розсіяний іон з певною енергією, а по осі ординат – кількість іонів (H_i), що потрапляють у канал n_i . Залежно від типу аналізатора (напівпровідникового, магнітного і т. п.) можливо отримати різні характеристики зворотньо розсіяних частинок. Вихід зворотнього розсіювання з поверхні проявляє себе як поверхневий пік. Аналіз інтенсивності поверхневого піка дає інформацію про структуру поверхні.

За допомогою методу РЗР можливо проводити якісний елементний аналіз зразка, склад дослідженої поверхні, кількісний елементний аналіз, визначати товщину шару плівки, покриття, розподіл елементів за глибиною (тобто побудова концентраційних профілей).

Подальший розвиток всіляких методів діагностики (зокрема, діагностики, вбудованої в технологію), що враховують специфіку нанооб'єктів та їх характерні розміри, є невід'ємною частиною розвитку високих технологій отримання та аналізу властивостей наноструктур нового покоління.

3.3 Термоаналітичні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів

Термоаналітичні методи використовуються для дослідження хімічних реакцій, фазових та інших фізико-хімічних перетворень, що відбуваються під впливом тепла у хімічних сполуках або (у разі багатокомпонентних систем) між окремими сполуками. Термічні процеси, чи то хімічні реакції змінювання стану або фази супроводжуються завжди більш-менш значним змінюванням внутрішнього тепловмісту системи. Перетворення тягне за собою поглинання тепла – ендотермічне перетворення або виділення тепла – екзотермічне перетворення. Ці теплові ефекти можуть бути виявлені методами термічного аналізу або диференційно-термічного аналізу (ДТА). Перетворення у багатьох випадках пов'язані також зі змінюванням маси зразка, яке може бути, у свою чергу, з великою точністю визначено за допомогою термогравіметричного методу (ТГМ).

Термографічний метод. В основу методу покладено автоматичну реєстрацію змінювання маси зразка залежно від температури або часу. На рис. 3.1 наведена схема установки і крива вимірювання маси зразка від температури.

Диференційно-термічний аналіз. У методі ДТА вимірюється різниця температур ΔT матеріалу і деякого зразка для порівняння (еталона) в режимі нагрівання або охолодження. Суть методу полягає у нагріванні або охолодженні зразка з певною швидкістю і запису часової залежності різниці температур між зразком і еталоном, який не зазнавав жодних змін у розглянутому температурному інтервалі.

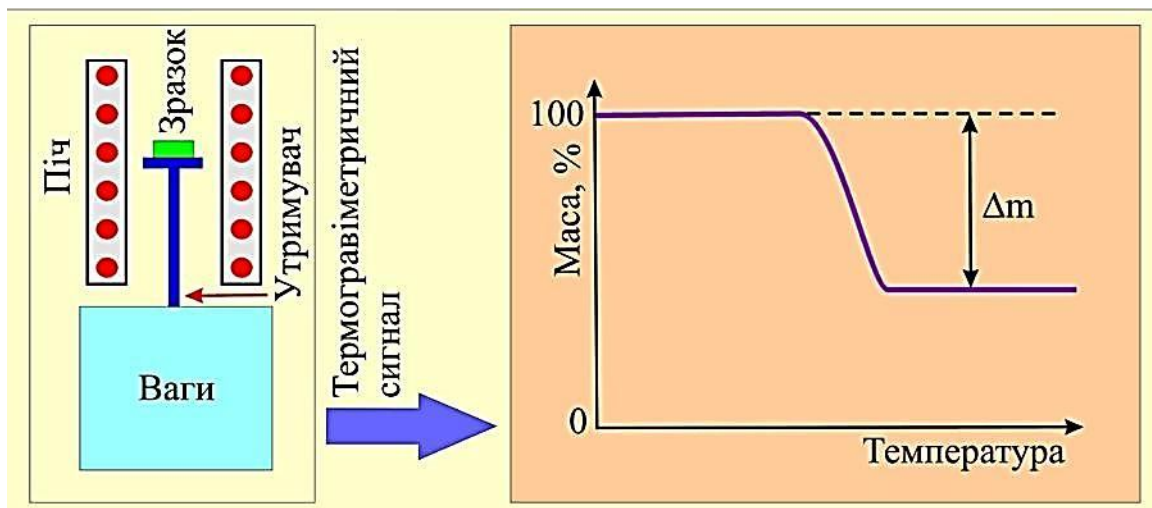


Рисунок 3.1. Схема термогравіметричної установки

Метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) близький за суттю до методу ДТА. Методом ДСК вимірюється різниця теплових потоків між зразком і еталоном. Обладнання, що застосовується у методі ДСК дозволяє кількісно визначати змінювання ентальпії зразка як функцію температури або часу. На рисунку 3.2 приведена фотографія диференціального скануючого калориметра DSC 404 F1 Pegasus фірми NETZSCH-Gerätebau GmbH.



Рисунок 3.2. Фотографія високотемпературного диференціального скануючого калориметра DSC 404 F1 Pegasus® (<http://www.netzsch-thermal-analysis.com>)

Прилад дозволяє визначати термодинамічні властивості керамічних і металевих високоякісних матеріалів, кількісно визначати теплові ефекти і теплоємності в газовій атмосфері або у вакуумі (10^{-4} мбар), а також термодинамічні характеристики аморфних металів, сплавів з пам'яттю форми, неорганічних стекл. Сенсори ДСК дозволяють виконати надзвичайно точне визначення питомої теплоємності при температурах до 1500 °С. Система високотемпературного ДСК комплектується різними легко замінними печами для різноманітних застосувань. Завдяки пристрою автоматичного підйому печі і конструкції нагрівальної системи досягається стабільність базової лінії і висока відтворюваність отриманих результатів.

Прилад DSC 404 F1 Pegasus оснащений програмним забезпеченням Proteus® під Windows® XP і Vista®. Програма Proteus® включає все необхідне для виконання вимірювань та обробки отриманих даних. Комбінація простих для розуміння меню та автоматизованих підпрограм дозволяє проводити складний аналіз.

Отримані експериментальні криві являють собою запис залежності диференціального теплового потоку dQ/dT від температури (або часу dQ/dt). Пік кривої, спрямований вгору, відповідає ендотермічному ефекту, спрямований вниз – екзотермічному. Площа піку, обмежена кривою ДСК і базовою лінією, прямо пропорційна тепловому ефекту.

Синхронний термічний аналіз (СТА) – це метод, який поєднує методи диференціальної скануючої калориметрії і термогравіметричного аналізу при одному вимірюванні (рисунок 3.3).

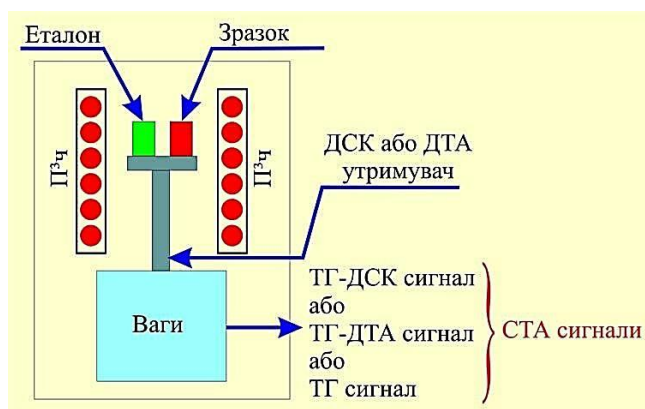


Рисунок 3.3. Схема установки синхронного термічного аналізу

Області застосування диференційної скануючої калориметрії дуже різноманітні. ДСК використовується як для визначення теплоти хімічних реакцій, так і для дослідження фізичних змін, що відбуваються у речовині. У хімічній термодинаміці та суміжних з нею галузях науки ДСК застосовують для вимірювання теплопровідності, електропровідності, теплоти випаровування і сублімації, побудови фазових діаграм, дослідження кінетики реакції і т. п. Але найчастіше ДСК застосовують для вимірювання температур і теплоти фазових перетворень, теплоти хімічних реакцій і визначення чистоти речовин.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Малишев В. В. Наноматеріали та нанотехнології: навч. посібник / В. В. Малишев, Н. Ф. Кушевская. – Київ : Вид-во Університет «Україна», 2018. – 140 с.
2. Тертишний О. О. Механічні процеси в хімічній технології : навч. посібник / О. О. Тертишний, С. О. Опарін, П. В. Рябік. – Дніпропетровськ : ДВНЗ УДХТУ, 2016. – 215 с.
3. Тхір І. Г. Фізико-хімія полімерів / І. Г. Тхір, Т. В. Гуменецький. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка». – 2005. – 240 с.
4. Тovaжнянський Л. Л. Процеси та апарати хімічної технології: підручник / Л. Л. Тovaжнянський. – Харків : НТУ «ХПІ», 2007. – 616 с.
5. Аверко-Антонович І. Ю. Методи дослідження структури та властивостей полімерів: навч. посібник / І. Ю. Аверко-Антонович. – Київ : КГТУ, 2002. – 604 с.
6. Сутягін В. М. Фізико-хімічні методи дослідження полімерів: навч. посібник / В. М. Сутягін. – Київ : Изд-во КПУ, 2010. – 140 с.
7. Дубініна А. А. Ідентифікація пластмас: підручник / А. А. Дубініна. – Харків : Світ книг, 2014. – 242 с.
8. Казицина Л. А. та ін. Застосування ІЧ-, УФ- та ЯМР- спектроскопії у органічній хімії: навч. посібник / Л. А. Казицина та ін. – Київ : Вища школа, 1975. – 264 с.
9. Черних В. П. Прикладна ІЧ-спектроскопія: навч. посібник / В. П. Черних, Л. А. Шемчук. – Харків : ХНАУ, 2014. – 152 с.

Навчальне видання

ГУРІНА Галина Іванівна

**СПЕЦІАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ СТРУКТУРИ
ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної форми навчання
освітнього рівня «магістр» за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія)*

Відповідальний за випуск *І.С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *Є. Г. Панова*

План 2020, поз. 49Л

Підп. до друку 17.06.2020. Формат 60 × 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 3.1.

Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.