

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

МОДУЛЬ 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Лекция 16.

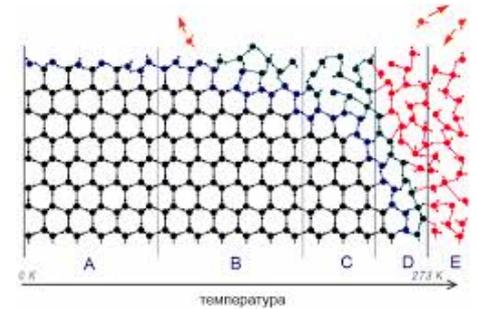
Определение температуры фазовых переходов вещества, находящегося в конденсированном состоянии. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия. Коэффициент объемного и линейного термического расширения. Оптико-механические, ёмкостные, индукционные, интерференционные, рентгеновские и радиорезонансные дилатометры. Методы определения характеристик пористой структуры материалов. Ртутная порометрия. Эталонная порометрия. Приборы для измерения микропор, нанопор. Методы и приборы для измерения плотности.

Классификация фазовых переходов

Фазовый переход 1-го рода сопровождается поглощением или выделением теплоты.

При фазовых переходах 1-го рода температура тела остается постоянной, а энтропия и объем изменяются.

Например, при **плавлении** телу нужно сообщить некоторое количество теплоты, чтобы вызвать разрушение кристаллической решетки. Подводимая теплота идет не на нагрев тела, а на **разрыв атомных связей**, поэтому протекает при постоянной температуре.



При этом тело переходит из более упорядоченного кристаллического состояния в менее упорядоченное жидкое состояние.

Поэтому степень беспорядка увеличивается, а значит, согласно второму закону термодинамики, процесс связан с увеличением энтропии системы.

Если переход идет в обратном направлении (кристаллизация), то система выделяет теплоту.

Примеры фазовых переходов первого рода:

Фазовые переходы 1 – го рода реализуются:

- при переходе системы из одного агрегатного состояния в другое,
- пределах одного агрегатного состояния.

при переходе системы из одного агрегатного состояния в другое:

кристаллизация (переход жидкой фазы в твердую),

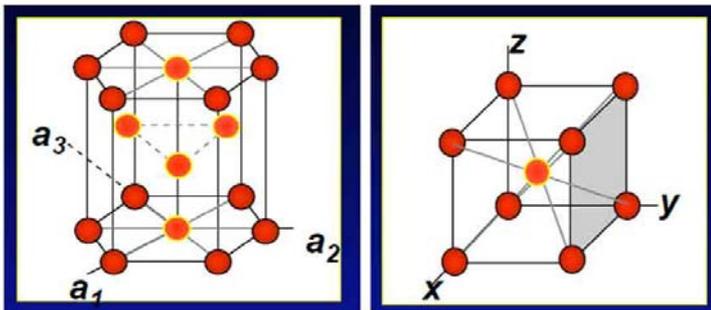
плавление (переход твердой фазы в жидкую),

конденсация (переход газообразной фазы в твердую или жидкую),

возгонка (переход твердой фазы в газообразную).

в пределах одного агрегатного состояния:

- эвтектическое, перитектическое и полиморфное превращения,
- распад пересыщенных твердых растворов,
- распад (расслоение) жидких растворов,
- упорядочение твердых растворов,
- мартенситное превращение.



объем элементарной ОЦК решетки Ti
($V=a^3=(0,332)^3=0,03659 \text{ м}^3$)

объем элементарной ГПУ решетки Ti
($V=a^2 \cdot c \cdot \cos 30^\circ = (0,2978)^2 \cdot 0,4735 \cdot \sqrt{3}/2=0,03637 \text{ м}^3$)

При фазовых переходах 2-го рода теплота не поглощается и не выделяется, объем тела остается постоянным.

При фазовых переходах 2-го рода не меняется также энтропия системы, но скачком меняется теплоемкость.

Примеры фазовых переходов второго рода

переход парамагнетик-ферромагнетик или парамагнетик-антиферромагнетик при определенных температурах и давлении,
переход металлов и сплавов в сверхпроводящее состояние (0 К),
переход жидкого гелия (гелий I) в другую модификацию (гелий II), обладающей эффектом сверхтекучести

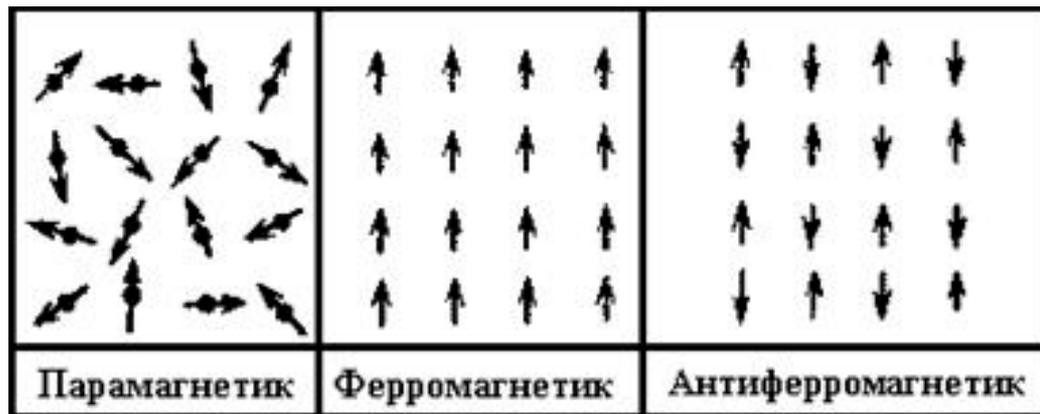


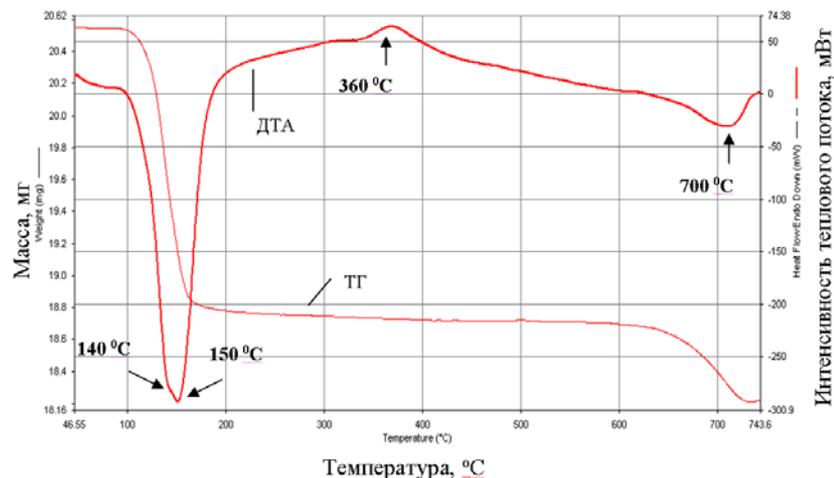
Рис. 1. Фазовая диаграмма гелия показывает связь сверхтекучего He II с твёрдым гелием и газом.

Термогравиметрия или термогравиметрический анализ (ТГ)

Термогравиметрия - метод термического анализа, при котором регистрируется **изменение массы** образца в зависимости от температуры.

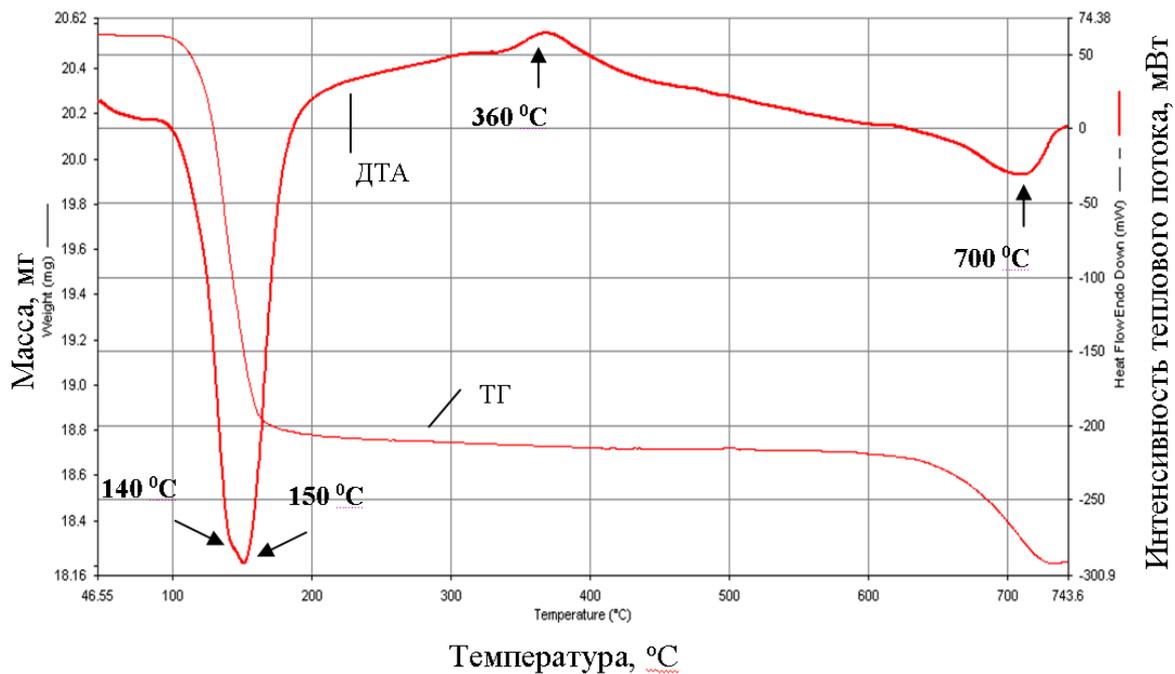
Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры (называемая термогравиметрической кривой или термограммой) позволяет судить о составе образца, его термостабильности, а также о термостабильности и составе веществ, образующихся в процессе нагрева.

Этот метод является эффективным в том случае, когда образец выделяет летучие вещества в результате различных физических и химических процессов.



Дифференциальный термический анализ (ДТА)

— метод исследования, заключающийся в нагревании или охлаждении образца с определенной скоростью и записи временной зависимости **разницы температур между** исследуемым **образцом** и образцом сравнения (**эталон**), не претерпевающим никаких изменений в рассматриваемом температурном интервале.

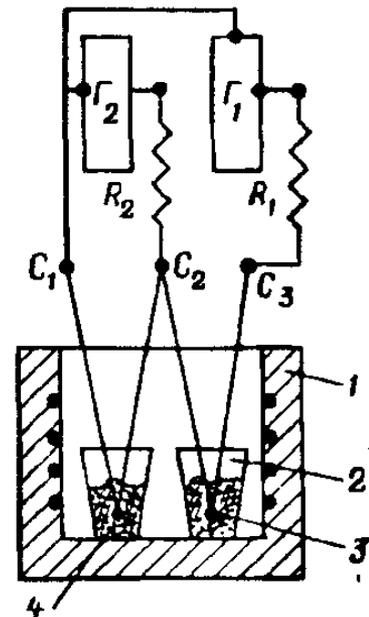


Аппарат для дифференциально-термического анализа состоит из печи и трех термопар.

Одна термопара находится в печи,
Другая термопара служит для измерения температуры исследуемого образца.

Третья термопара помещена в эталонное устройство, которое не претерпевает изменений под влиянием тепла, но создает с точки зрения теплопередачи условия, тождественные исследуемому веществу,

При использовании такой схемы при нагреве печи равномерно повышается температура как образца, так и эталона до тех пор, пока в металле не начнутся превращения. С этого момента изменение температуры образца либо ускорится, либо замедлится в зависимости от того, сопровождается ли превращение выделением или поглощением тепла.

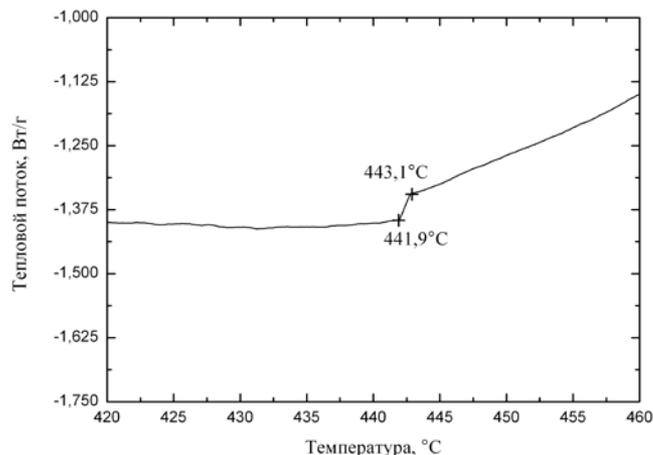


Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

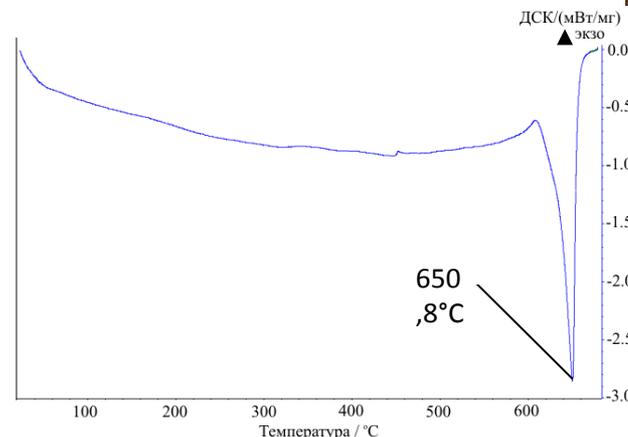
отличается от дифференциального термического анализа (ДТА) тем, что позволяет регистрировать **тепловой поток**, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения.

В этом методе **образец** и **эталон нагреваются** или **охлаждаются** с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются одинаковыми.

Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры. По внешнему виду кривая ДСК очень похожа на кривую ДТА, за исключением принятых единиц измерения по оси ординат.



ДСК-кривая, полученная при нагревании полиимида

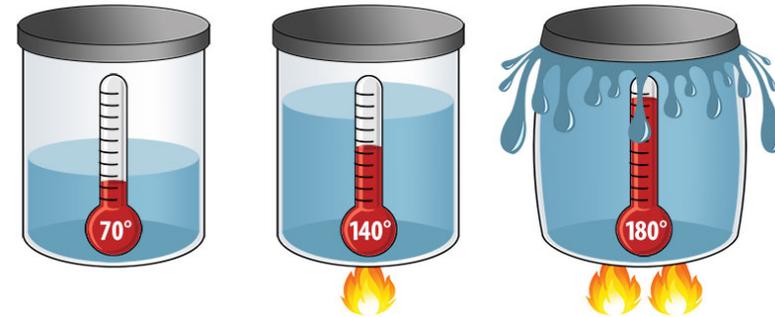


Кривая ДСК, полученная при нагревании при нагреве образца АМГ 2.

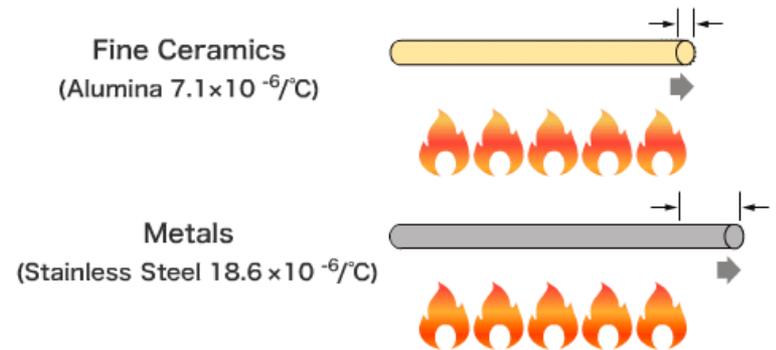
Тепловое расширение (термическое расширение) — изменение линейных размеров и формы тела при изменении его температуры.

В соответствии с этим различают:

Коэффициент **объёмного** теплового расширения - относительное изменение объёма тела при его нагревании на температуру ΔT при постоянном давлении,



Коэффициент **линейного** теплового расширения - относительное изменение линейного размера тела (напр. длины тела) при его нагревании на температуру ΔT при постоянном давлении



$$\frac{l_{\text{final}} - l_{\text{initial}}}{l_{\text{initial}}} = \alpha_l (T_{\text{final}} - T_{\text{initial}})$$

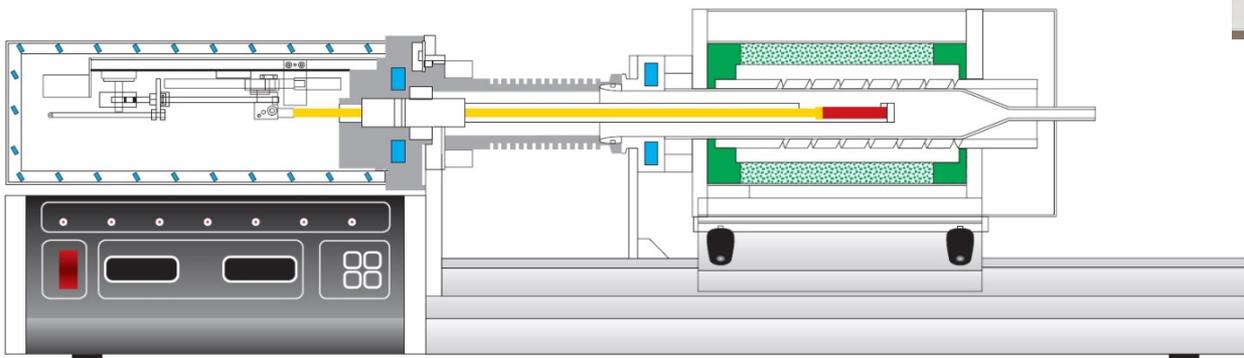
Коэффициент объёмного расширения воды

- $0,53 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (при температуре 5-10 °C);
- $1,50 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (при температуре 10-20 °C);
- $3,02 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (при температуре 20-40 °C);
- $4,58 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (при температуре 40-60 °C);
- $5,87 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (при температуре 60-80 °C).

Приборы для измерения коэффициента теплового расширения жидкостей, газов и твёрдых тел называются **дилатометры**

Дилатометр (от лат. *dilato* — расширяю и греч. μετρέω — измеряю) — измерительный прибор, предназначенный для измерения изменения размеров тела, вызванных внешним воздействием температуры, давления, электрического и магнитного полей, ионизирующих излучений или каких-либо других факторов.

Наиболее распространённым является тепловой дилатометр, который служит для измерения линейного или объемного теплового расширения образца в зависимости от температуры.



Для **жидких** и **газообразных** веществ изучается только их объёмное расширение.

Для измерения объёмного коэффициента теплового расширения жидкостей при нагревании или охлаждении используется тонкостенный сосуд, обычно цилиндр, изготовленный из стекла, или **кварцевого стекла**, объёмом в несколько десятков см³, с **капиллярной** трубочкой, являющейся горлышком этого сосуда. Трубочка снабжена шкалой, деления которой показывают относительное изменение объёма жидкости.

При измерениях сосуд и часть капилляра полностью заполняются исследуемой или калибровочной жидкостью так, чтобы **мениск** жидкости в капилляре находился в пределах градуированной шкалы. Затем изменяют температуру сосуда и измеряют смещение мениска жидкости по шкале капиллярной трубочки. По известному изменению температуры и смещению мениска вычисляется значение **коэффициента теплового расширения** жидкости при температурах, которым прибор был подвергавшимся при наблюдениях.

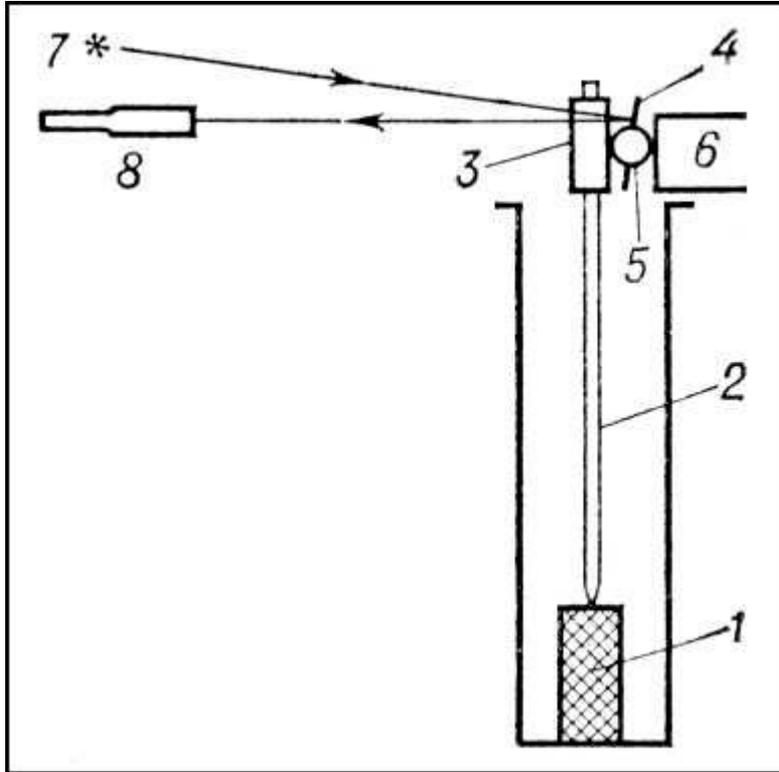


Дилатометры для измерения коэффициентов линейного расширения

Существуют следующие типы дилатометров:

- оптико-механические
(чувствительность $\sim 10^{-6}$ — 10^{-7} см)
- ёмкостные ($\sim 10^{-9}$ см)
- индукционные ($\sim 10^{-9}$ см)
- интерференционные ($\sim 10^{-8}$ см)
- рентгеновские ($\sim 10^{-5}$ — 10^{-6} см)
- радиорезонансные (10^{-12} см)

Схема **оптико-механического** дилатометра:



В оптико-механическом дилатометре изменение размеров исследуемого образца

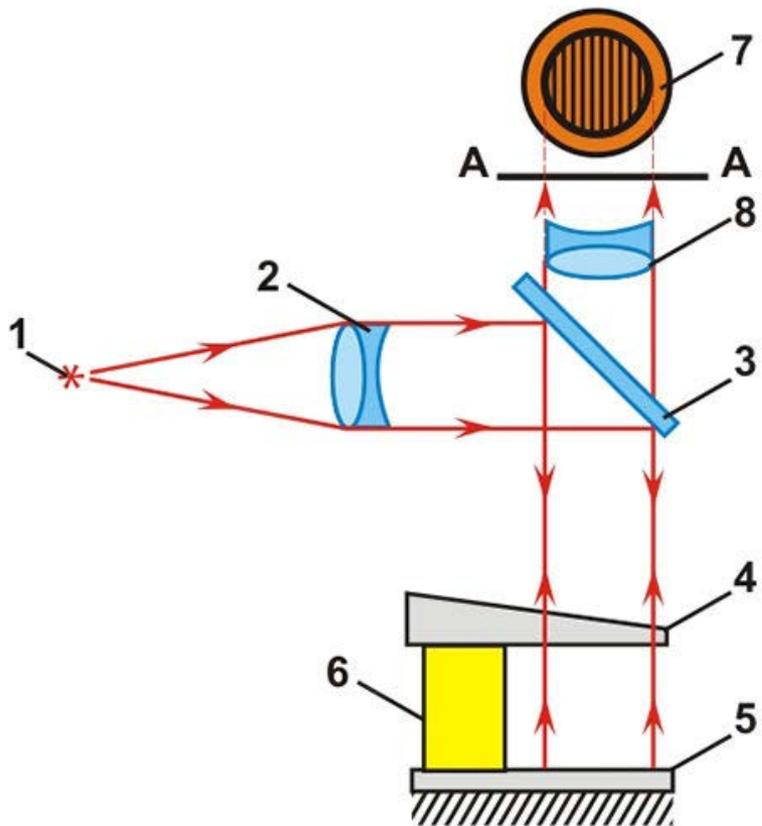
вызывает изменение остроты фокусированного проходящего потока света, перекрываемого непрозрачным предметом

либо

вызывает смещение светового указателя

1 — исследуемый образец; 2 — штук;
3 — зажим; 4 — зеркало,
прикрепленное к валику 5; 6 —
магнит, притягивающий зажим; 7 —
источник света; 8 — зрительная
труба.

Схема **интерференционного** дилатометра:



Интерференционная картина получается при освещении монохроматическим светом двух оптических **пластин**, между которыми расположен исследуемый образец.

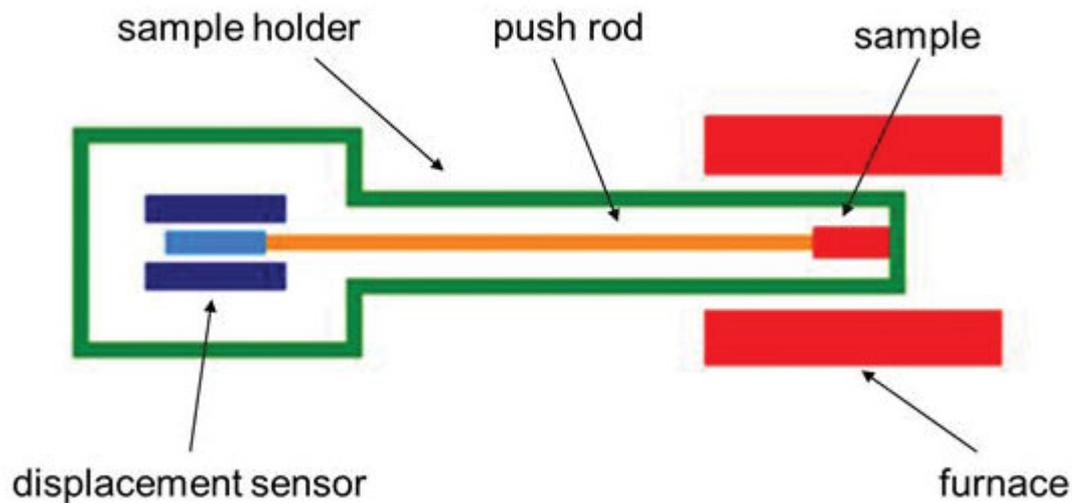
При изменении длины образца происходит сдвиг интерференционных полос.

По сдвигу полос и длине световой волны рассчитывают изменение длины образца

- 1 — источник света; 2 — конденсор;
- 3 — полупрозрачное зеркало;
- 4 и 5 — оптические **пластины**;
- 6 — исследуемый образец;
- 7 — интерференционная картина;
- 8 — линза, позволяющая наблюдать интерференционную картину.

Схема **ёмкостного** dilatометра:

В ёмкостных dilatометрах изменение размеров исследуемого образца приводит к изменению ёмкости конденсатора, который служит в них датчиком (иногда поверхность образца является одной из пластин конденсатора).



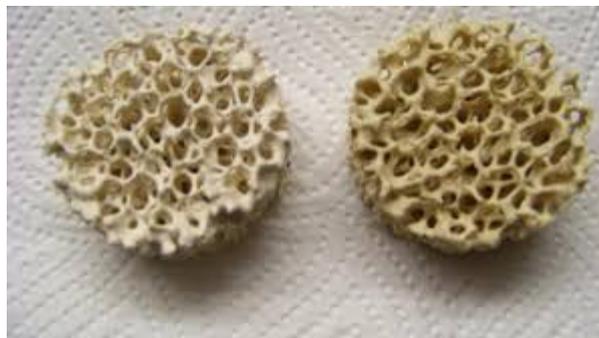
В **индукционных** дилатометрах изменение размера образца вызывает взаимное смещение катушек индуктивности, что приводит к изменению их индуктивности. Изменения индуктивности регистрируются аналогичными ёмкостным методами.

Рентгеновским дилатометром (по существу установкой для рентгеноструктурного анализа) измеряют изменение параметров кристаллической решётки исследуемого тела по рентгенограммам, снятым одним из известных способов.

Применяются при исследовании тогда, когда другие методы неприменимы, например, при очень высоких температурах образца или при отсутствии возможности помещения образца внутрь прибора, например, образец находится внутри полости.

В **радиорезонансных** дилатометрах датчиком служит полый резонатор, который может быть изготовлен из исследуемого материала или иметь упругую стенку, соединённую с образцом. В обоих случаях при изменении размеров исследуемого образца изменяется объём резонатора, что приводит к изменению резонансной частоты. По сдвигу резонансной частоты рассчитывается изменение размеров образца.

Пористость может образовываться при кристаллизации, распаде пересыщенных относительно водорода твердых растворов, диффузионном отжиге, спекании и прессовании порошков, разрушении и т.д.



Пористость — доля объёма пор в общем объёме пористого тела

Пористость характеризуется следующими величинами:

- **распределение пор по размерам**

Макропоры (видимые глазом), **микропоры** (видимые в световой микроскоп) и **нанопоры** (видимые в электронный микроскоп)

- **максимальный и средний диаметр пор**

- **показатель пористости** (отношение суммарной площади пор в сечении к площади рассматриваемого сечения)

- **Общая пористость** – отношение суммарного объема закрытых пор (не насыщенных жидкостью при проведении испытаний) и открытых пор к объему образца , выраженная в процентах.

- **Открытая пористость** – отношение объема открытых пор (пор, насыщаемых жидкостью при проведении испытаний) к объему образца, %

- **Закрытая пористость** – отношение объема закрытых пор к объему образца, %

Пористость является безразмерной величиной от 0 до 100 %.
0 соответствует материалу без пор; 100 %-я пористость недостижима.

В материалах с закрытой пористостью

$$П = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_t}\right) \cdot 100\%,$$

где:

ρ_t — истинная плотность материала образца, кг/м^3 ,

$$\rho_v = m/V$$

где m — масса образца с порами, кг

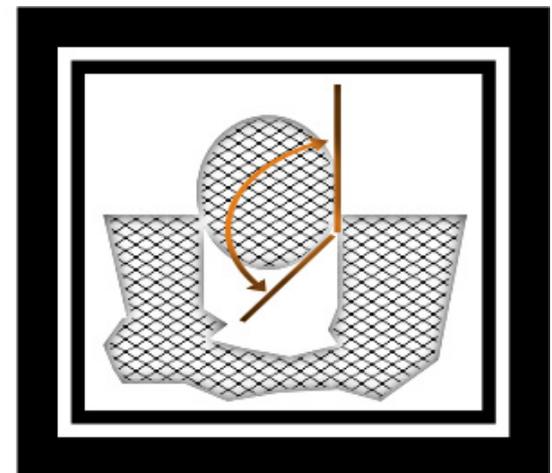
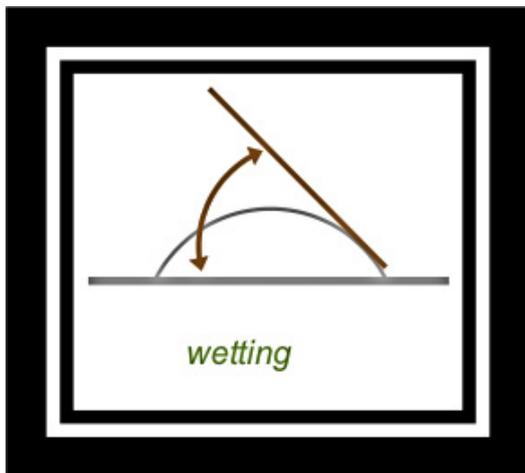
V — объём образца с порами, м^3

В материалах с открытой пористостью

Метод **ртутной порометрии** основан на том, что жидкость, не смачивающая твердое тело, проникает в его поры лишь при воздействии внешнего давления.

Объем жидкости, заполняющей поры, является функцией внешнего давления, что и позволяет получить информацию о распределении пор по размерам.

Для внедрения в поры может быть использована любая жидкость с углом смачивания более 90° . Однако ртуть, не смачивающая подавляющее большинство материалов, обладает с этой точки зрения наибольшей универсальностью и благодаря этому качеству получила общее признание как жидкость, наиболее пригодная для исследования пористой структуры методом, который именуется в настоящее время «**ртутной порозиметрией**».



Образец полностью смачивается жидкостью, которая заполняет все поры. После этого на образец подается газ под давлением и начинает вытеснять жидкость из пор образца, преодолевая капиллярный эффект. Давление постепенно повышают и полностью вытесняют жидкость из пор образца, позволяя проходить газовому потоку через поры. Измеряя дифференциальное давление и показатели потока газа через смоченный и сухой образец, вычисляют структурные характеристики поры.

Уравнение Уошберна позволяет связать величину избыточного давления, при котором несмачивающая жидкость начинает проникать в пору, с размером поры которого связана с размером поры :

$$r = -2 \sigma \cos\theta / p,$$

где p – давление при проникновении, θ - контактный угол смачивания (для ртути 90°), σ - поверхностное натяжение ртути.

В связи с широким диапазоном размер пор выполнение порометрических измерений проводится с использованием двух установок – высокого и низкого давления.

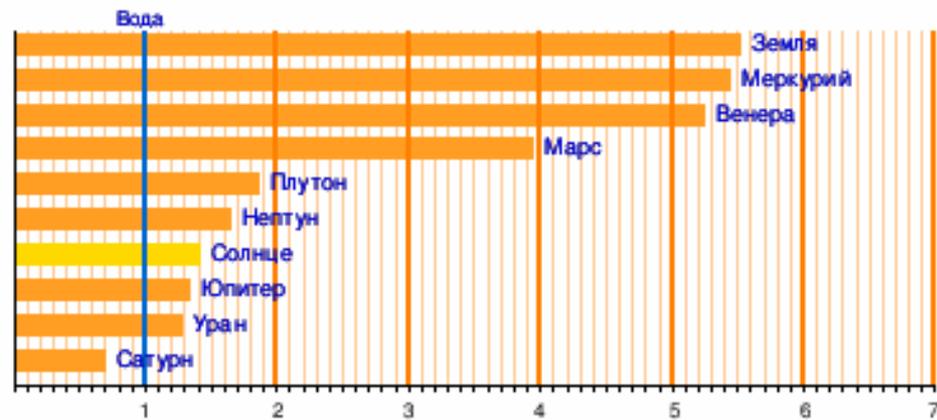
Ртутно-порометрические установки содержат два основных узла: систему создания давления для внедрения ртути в объемы пор твердого тела и систему измерения объема вдавленной в поры ртути.

Все порометрические установки снабжены оборудованием для вакуумирования образца перед измерением.



Плотность равна отношению массы тела к его объёму.

$$\rho = m/V$$



Средняя плотность Солнца примерно в 1,5 раза выше плотности воды.

Для пористых материалов существуют два вида плотности:

- **истинная плотность** — плотность материала без учета пустот
- **удельная (кажущаяся) плотность** — отношение массы материала ко всему занимаемому им объёму.

Чем **ниже** кажущаяся плотность — тем больше **воздуха** в материале.

Чем **выше** кажущаяся плотность — тем больше **вес**, больше теплопроводность, больше прочность, выше коэффициент упругости и дольше срок службы (лучше сопротивление «усталости» под нагрузкой).

Пикнометр — физико-химический прибор, стеклянный сосуд специальной формы и определённой вместимости, применяемый для измерения плотности веществ, в газообразном, жидком и твёрдом состояниях.

Пикнометрические методы классифицируются на:

-методы газовой пикнометрии основаны на замещении воздуха в измерительной камере объемом контролируемого материала и измерении изменения давления.

-метод жидкостной пикнометрии основан на объемном или весовом определении количества жидкости, заполняющей поры твердого тела или вытесняемой им при погружении в жидкость.

Измерение плотности вещества, находящегося в жидком состоянии:

1. Необходимо заполнить пикнометр до метки на горловине или до верхнего края капилляра, что соответствует номинальной вместимости пикнометра
2. Затем взвесить пикнометр вместе с содержимым



Измерение плотности твердых тел

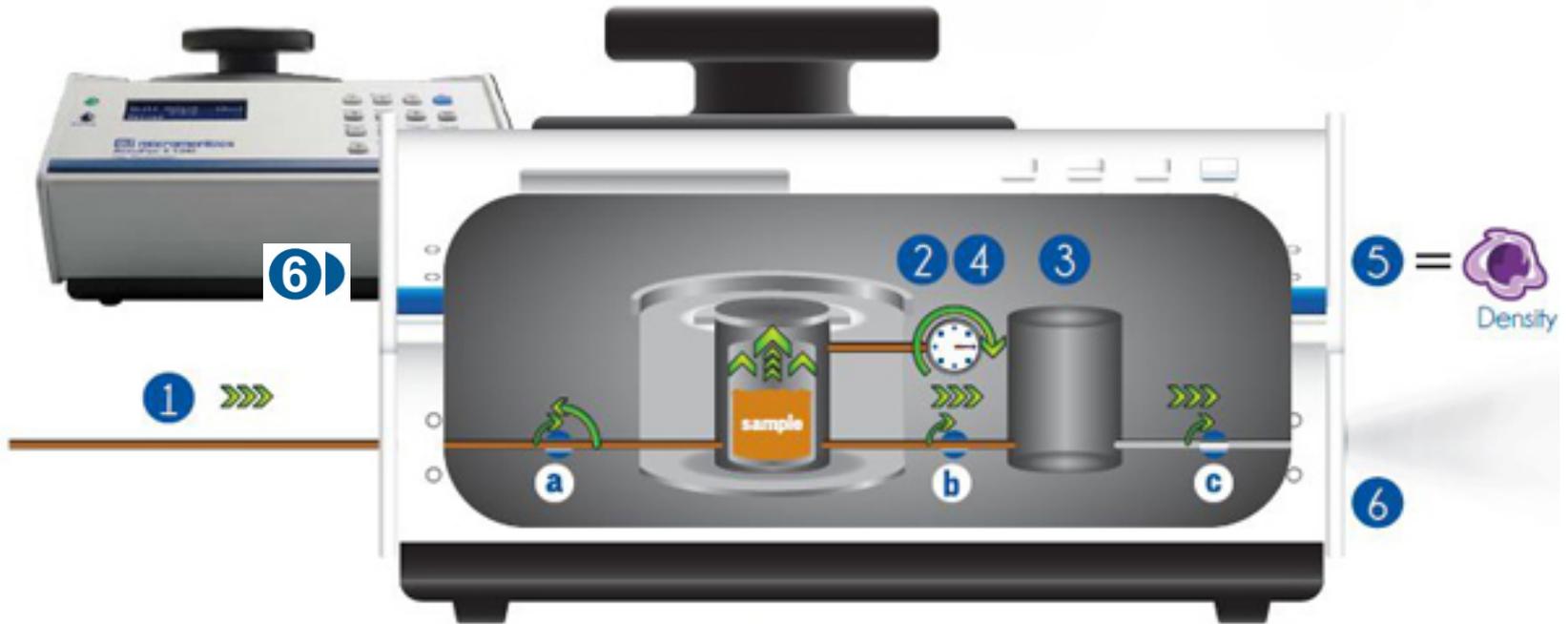
Принцип действия пикнометра основывается на использовании закона Архимеда и закона Бойля-Мариотта - измерении объема твердых веществ путем вытеснения жидкости.



Анализ состоит из следующих этапов:
вначале газ в калиброванной камере сжимается до определенного давления, значение давления сохраняется в памяти.
Затем поворотом вентиля газ впускается в ячейку с образцом, и записывается второе значение давления.
По этим двум значениям и рассчитывается истинный объем образца:

$$V_p = V_c + \frac{V_A}{1 - (P_2 / P_3)}$$





1 - Inert gas flows into a sample chamber
- valve **a** opens then closes

2 - Equilibrium is reached

3 - Gas flows into second chamber for volume measurement - valve **b** opens

4 - Equilibrium is reached yet again

5 - Volume divided into sample weight determines density

6 - Pressure vented off to atmosphere
- valve **c** opens