

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
"ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
для выполнения лабораторных работ по дисциплине
«Химия и физика твердого тела»**

Донецк
2021

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
"ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"**

КАФЕДРА «ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
для выполнения лабораторных работ по дисциплине
«Химия и физика твердого тела»
для обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология»
профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»
всех форм обучения

РАССМОТРЕНО
на заседании кафедры
прикладной экологии и охраны
окружающей среды
Протокол № 7 от 18.02.2021 г.

УТВЕРЖДЕНО
на заседании учебно-издательского
совета ДОННТУ
Протокол № 3 от 10.03.2021 г.

Донецк
2021

УДК 539.2+541.17(076)
М 54

Составители:

Шаповалов Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;

Прилипко Юрий Степанович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

М 54 Методические рекомендации для выполнения лабораторных работ по дисциплине «Химия и физика твердого тела» : для обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» всех форм обучения / ГОУВПО «ДОННТУ», каф. прикладной экологии и охраны окружающей среды: сост.: В.В. Шаповалов, Ю.С.Прилипко. – Донецк: ДОННТУ, 2021. – Систем. требования: Acrobat Reader. - Загл. с титул. экрана.

Методические рекомендации для выполнения лабораторных работ разработаны с целью получения практических навыков при исследовании свойств материалов по дисциплине «Химия и физика твердого тела». Цель дисциплины - получение теоретических знаний и практических навыков при разработке и использованию твердых неметаллических конструкционных и функциональных материалов.

УДК 539.2+541.17(076)

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1. Механические свойства твердых тел	6
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. Термический, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ твердых тел	16
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. Идентификация кристаллического вещества методом ИК - спектроскопии	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. Определение гидростатической плотности керамических материалов .	50
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5. Определение электрофизических параметров (свойств) функциональной керамики	55
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6. Определение коэффициентов температуропроводности и теплопроводности керамических материалов	64
Список рекомендуемой литературы	73

ВВЕДЕНИЕ

Цель лабораторных работ по дисциплине «Физика и химия твердого тела» - закрепление теоретических знаний экспериментальными исследованиями в области химии и физики твердого тела, приобретении теоретических и практических навыков при создании и использовании конструкционных и функциональных материалов, поискам путей их совершенствования в научно-исследовательских работах.

В процессе выполнения лабораторной работы составляется отчет, в котором должны быть указаны:

- цель работы;
- краткое описание методики выполнения работы;
- условия проведения эксперимента, схемы установок, их описание;
- результаты опытов и необходимые расчеты, оформленные в виде таблиц, графиков и т.п.
- анализ результатов с формулировкой выводов.

В выводах должны найти отражение качественные и количественные оценки полученных результатов.

Все отчеты об отдельных лабораторных работах брошюруются, оформляется титульный лист, и защищаются перед руководителем лабораторных работ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1.

Механические свойства твердых тел

Цель работы: Получить представления об основных реальных и теоретических механических свойствах твердых тел.

1. Теоретическая часть

Упругая деформация. Закон Гука. Предположим, что имеется кристалл со следующими параметрами: L - длина кристалла, S - площадь сечения кристалла, N_a - число атомов в слое (сечении), N - число атомных слоев по длине кристалла, R - расстояние между атомами, X - отклонение атома от состояния равновесия под действием внешних сил.

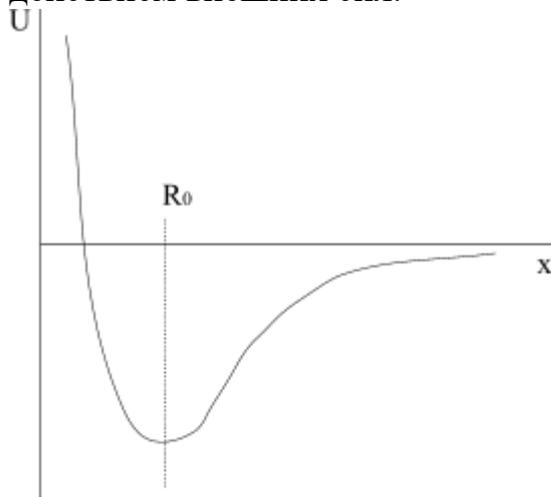


Рисунок 1. Зависимость энергии взаимодействия между атомами от расстояния

График зависимости энергии взаимодействия двух атомов от расстояния между ними представлен на рис. 1. При бесконечном удалении атомов друг от друга энергия взаимодействия между ними принимается равной нулю. При сближении атомов энергия отталкивания возрастает и при расстоянии, стремящемся к нулю стремится к бесконечности. Минимуму энергии соответствует равновесное расстояние – R_0 .

Вблизи минимума (для небольшого отклонения частицы от равновесного положения) энергия взаимодействия между атомами может быть описана функцией типа:

$$U = \beta' X^2.$$

Тогда сила, стремящаяся вернуть атомы в положение равновесия. Определится как:

$$f = \frac{dU}{dX} = 2\beta' X = \beta X$$

где β - коэффициент жесткости связи (силовая CONST).

Для двух слоев, содержащих по N_a атомов, сила взаимодействия будет равна:

$$F = fN_a = N_a \beta X.$$

Напряжение, возникающее в кристалле равно:

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{N_a \beta X}{S}.$$

Разделив и умножив данное выражение на R_0 , получим:

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{N_a \beta X}{S} * \frac{R_0}{R_0} = E \varepsilon. \quad (1)$$

Где $E = \frac{N_a \beta R_0}{S}$ – модуль упругости (модуль Юнга),

$$\varepsilon = \frac{X}{R_0} \quad \text{– относительное удлинение.}$$

Для N атомных слоев выражение (1) можно представить следующим образом:

$$\sigma = E \frac{X}{R_0} \cdot \frac{N}{N} = E \frac{\Delta L}{L} \quad \text{или} \quad \sigma = E \frac{\Delta L}{L} = E \varepsilon \quad (2)$$

где L – исходная длина кристалла,

ΔL – удлинение кристалла.

Полученное выражение не что иное как закон Гука.

Модуль упругости E называется модулем Юнга. Он зависит только от природы атомов и их взаимного расположения. Для ряда кристаллов модуль Юнга зависит от направления деформации кристаллической решетки. Это обусловлено зависимостью механических свойств кристаллических веществ от направления воздействия, или, иначе, анизотропией.

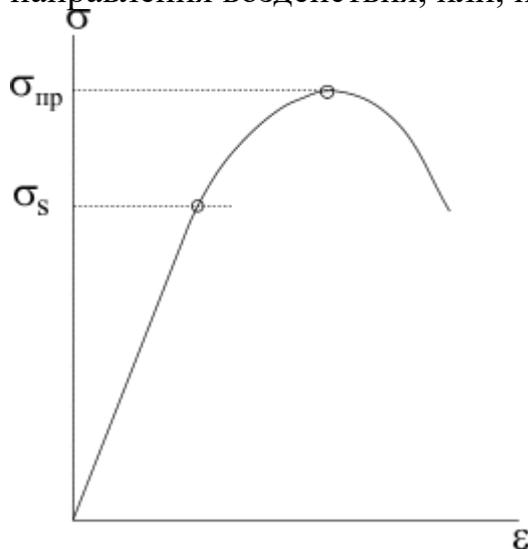


Рисунок 2. Зависимость напряжений в твердом теле от относительного удлинения

График зависимости напряжений, возникающих в материале, от относительного удлинения представлен на рис.2. До предела текучести σ_s – эта зависимость линейная и подчиняется закону Гука. Предел прочности $\sigma_{пр}$ зависит от типа твердого тела:

– если тело разрушается при напряжениях меньших, чем σ_s – предел текучести, то его относят к хрупким телам

– если предел прочности твердого тела выше предела текучести, то твердое тело относится к пластичным.

Под действием внешних усилий хрупкие тела перед разрушением испытывают только упругую деформацию. Разрушению пластичных твердых тел предшествует остаточная деформация.

Пластичность и хрупкость твердых тел в определяющей степени зависит от природы химической связи в твердом теле.

1. Ковалентная связь характеризуется высокой направленностью и резко ослабляется при малых смещениях атомов. Под действием нагрузки связи в кристалле разрушаются раньше, чем атомы успевают их восстановить. Кристаллы

с ковалентной связью (например, алмаз и большинство керамических материалов) являются хрупкими.

2. Металлическая связь характеризуется малой направленностью, поэтому материалы, в которых реализуется металлическая связь (большинство металлов), обладают пластическими свойствами.

3. Ионная связь является промежуточной между ковалентной и металлической. Вследствие этого ряд кристаллов с ионной связью (например, AgCl) являются пластичными, а ряд - хрупкими (например, NaCl).

Теоретическая прочность хрупких тел (σ_0) определяется по методу Поляни и по теплоте сублимации.

а) Метод Поляни. Считается, что разрушение твердого тела происходит в том случае, если расстояние между атомными плоскостями (a) увеличивается в два раза и становится равным $2a$. В этом случае работа разрушения материала равна:

$$A = F(2a - a) = F \cdot a$$

где F - действующая сила,

a – исходное межплоскостное расстояние,

$2a$ - межплоскостное расстояние на момент разрешения.

Сила может быть выражена через напряжение:

$$F = \sigma \cdot S$$

Если принять, что площадь сечения образца $S = 1 \text{ м}^2$, то $F = \sigma$.

Очевидно, что после разрушения образца образуются две дополнительные поверхности площадью равной 2 . Произведенная работа превратится в поверхностную энергию. Если принять, что поверхностная энергия единицы площади равна α , то можно записать равенство:

$$\sigma_0 \cdot a = 2\alpha$$

отсюда

$$\sigma_0 = \frac{2\alpha}{a}$$

Поверхностная энергия для обычных материалов составляет 1-5 Дж/м². Межплоскостные расстояния в среднем равны 3-5 А (1 Ангстрем = 10⁻¹⁰ м). Следовательно, теоретическая прочность хрупких кристаллов по методу Поляни составляет величину порядка 10¹⁰ Па.

б) Определение теоретической прочности по теплоте сублимации. Сублимация это испарение вещества без образования жидкой фазы. Данный метод предполагает, что разрушение материала происходит в том случае, если вещество, содержащееся в одной из атомных плоскостей подвергается сублимации. Пусть Q -теплота сублимации одного моля вещества, M -молекулярная масса вещества. N_A - число Авогадро. N - число атомов в атомной плоскости, которая подвергается сублимации. Предположим также, что площадь

сечения образца S равна единице. Нетрудно показать, что затраты энергии на сублимацию атомной плоскости составят:

$$W = Q \frac{N}{N_A}$$

Если принять, что расстояние между атомами в атомной плоскости равно a , то площадь, занимаемая одним атомом, составит a^2 . Тогда количество атомов в атомном слое площадью $S=1$ составит:

$$N=1/a^2.$$

Комбинируя два предыдущих соотношения, получим:

$$W = Q \frac{1}{a^2 N_A}.$$

Работа разрушения, как и в методе Поляни, равна: $\sigma_0 \cdot a$. Приравнявая работу разрушения и энергию сублимации атомного слоя, получим:

$$\sigma_0 a = Q \frac{1}{a^2 N_A}.$$

Следовательно, теоретическая прочность материала будет определяться соотношением:

$$\sigma_0 = Q \frac{1}{a^3 N_A}. \quad (3)$$

При мольной теплоте сублимации равной 3.10 Дж/моль и межатомным расстоянием $3-4$ А. теоретическая прочность составит 10^{10} Па.

Сравнение расчетных величин теоретической прочности для многих материалов с соответствующими модулями упругости показало, что, как правило, соблюдается соотношение:

$$\sigma_0 \approx 0,1 E.$$

Реальная прочность хрупких материалов из-за наличия дефектов на два-три порядка меньше теоретической.

Реальная прочность хрупких тел. Согласно теории, предложенной английским физиком Гриффитсом, реальная прочность хрупких тел обусловлена наличием в образце поперечных микротрещин. Предположим, что в образце сечением S образовалась микротрещина длиной l глубиной δ . Образец имеет длину L (рис.3). Из уравнения закона Гука удлинение образца составит:

$$\Delta L = \frac{\sigma L}{E},$$

а работа, произведенная внешней силой:

$$A = F \cdot \Delta L$$

Исходя из этих соотношений, а, также полагая, что $L \cdot S = V$ и $F = \sigma \cdot S$, получим:

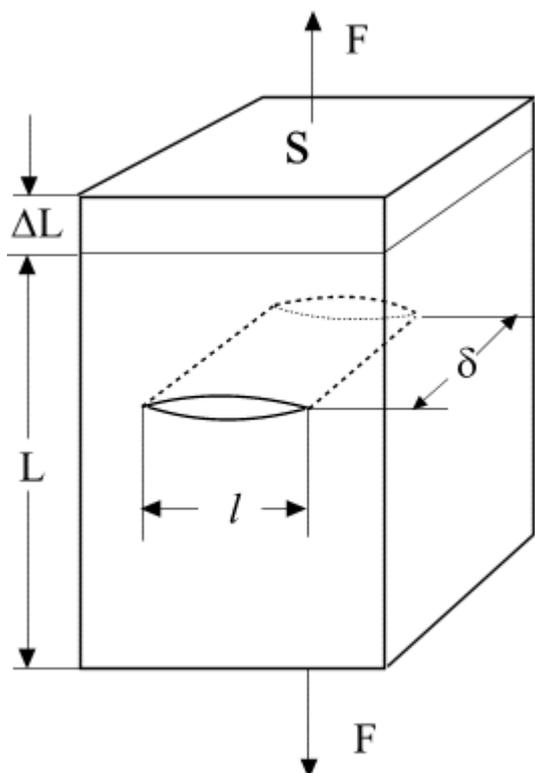


Рисунок 3. К теории Гриффитса

$$\frac{A}{V} = \frac{\sigma^2}{E}$$

Соотношение A/V представляет прирост энергии образца на единицу его объема в результате действия внешних сил.

Объем трещины приближенно можно определить как $l^2 \delta$, тогда энергия потерянная образцом в результате образования микротрещины составит:

$$W1 = l^2 \delta \frac{\sigma^2}{E}$$

С другой стороны, энергия образца увеличится в результате появления дополнительных поверхностей, обусловленных наличием трещины. Так как площадь поверхности трещины равна $2l\delta$, то дополнительная энергия определится как:

$$W2 = 2l\delta\alpha,$$

где α - поверхностная энергия единицы площади трещины.

Общий прирост энергии составит:

$$W = W2 - W1 = 2l\delta\alpha - l^2 \delta \frac{\sigma^2}{E} \quad (4)$$

трещина будет стабильной, если выполнится условие:

$$\frac{dW}{dl} = 0; \text{ или } 2\delta\alpha - 2l_k \delta \frac{\sigma^2}{E} = 0. \quad (5)$$

где l_k называется критической длиной микротрещины.

Реальная прочность хрупкого материала исходя из (5) будет определяться уравнением:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\alpha E}{l_k}} \quad (6)$$

График зависимости энергии образца от длины трещины (уравнение 4) представляет собой параболу с экстремумом соответствующим критической длине микротрещины. Из этой зависимости следует, что если в образце возникает микротрещина, то под действием внешней силы ее длина растет до некоторой величины, соответствующей критической длине. Расчеты показывают, что она равна 1-5 μm . Если снять нагрузку до момента образования микротрещины критической длины, то образец не разрушится, а трещина "схлопнется". Если же микротрещиной достигнута длина равная критической, то материал будет разрушаться, даже если снять внешнюю нагрузку.

Источниками микротрещин являются:

- механическая обработка
- слияние вакансий
- скопление дислокации у препятствий (примесей, граней и т.д.)

Для повышения прочности хрупких материалов следует принять меры, препятствующие образованию микротрещин. Для этого следует:

- изготовить кристаллы, в которых отсутствовали бы трещины. Это удастся сделать путем выращивания чрезвычайно тонких нитей (т.н. "усов"), диаметр которых соизмерим с длиной микротрещины,

- максимально исказить внутреннюю структуру материала с тем, чтобы препятствовать росту трещины из-за ее взаимодействия с нарушениями кристаллической структуры,

- изготовить т.н. частично стабилизированные материалы, в которых материал находится в разных кристаллических фазах. В таких материалах энергия трещины расходуется не на разрушение материала, а на превращение одной фазы в другую,

- использовать сочетание хрупких материалов и пластичных, например, «керметы» – керамика+металл

Теоретическая прочность пластичных тел. Пластическое течение кристаллов возникает в том случае, если напряжение в кристалле превышает предел текучести. При растягивающих усилиях расстояние между атомными плоскостями увеличивается, и деформация до определенного момента будет упругой. Если расстояние между атомами превысит некоторый предел, то произойдет разрушение кристалла. При сжимающих усилиях деформация всегда будет идеально-упругой. Пластическая деформация возникает лишь под действием касательных “скалывающих” напряжений. Сдвиг в кристалле происходит с момента, когда касательное напряжение достигает критического значения ($\tau_{кр}$). Критическое напряжение зависит от предварительной деформации образца, увеличиваясь с ее ростом. Такое явление получило название - наклеп. Упрочнение обусловлено перемещением атомов и атомных слоев друг относительно друга. При этом внутренняя энергия кристалла возрастает, и кристалл переходит в термодинамически неравновесное состояние. Внутренняя энергия кристалла сосредотачивается в искаженных местах кристаллической решетки. Со временем происходит рассасывание внутренних напряжений - отдых. Последний наблюдается, как правило, при повышенных температурах.

Предположим, что кристалл подвергается действию касательные напряжений τ . Пусть d - межплоскостное расстояние, а a – расстояние между атомами в атомном слое (рис.4). Зависимость возникающих в кристалле напряжений от величины смещения одной атомной плоскости относительно другой (x) можно представить графиком изображенным на рис 4. Математически представленная зависимость может быть записана следующим образом:

$$\tau = \tau_{кр} \sin 2\pi \frac{x}{a}$$

При малых перемещениях (синус угла примерно равен самому углу)

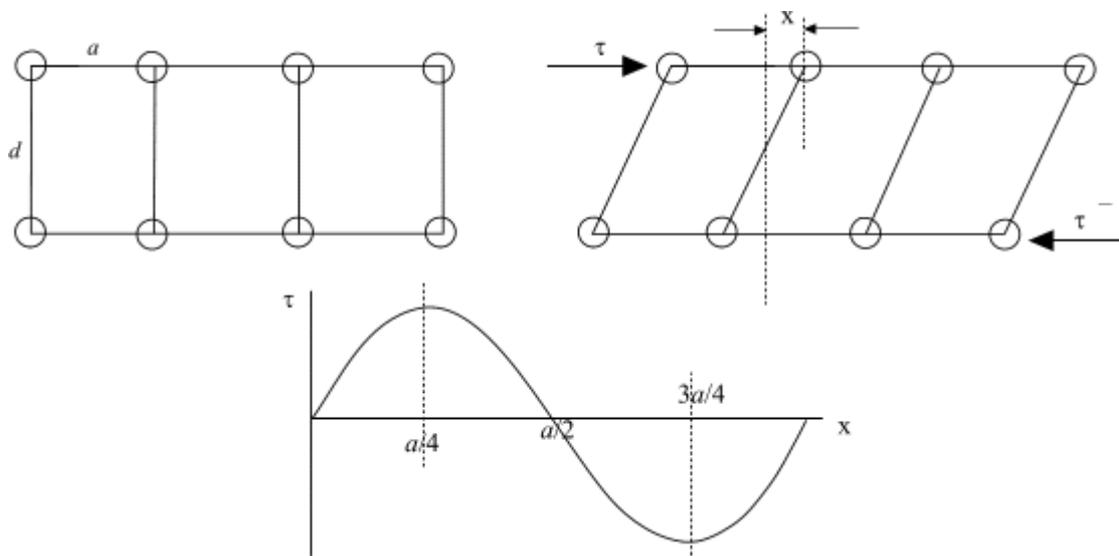


Рисунок 4. К теории пластической деформации

справедливо равенство:

$$\tau = \tau_{кр} 2\pi \frac{x}{a}$$

Из закона Гука для пластической деформации:

$$\tau = G \frac{x}{d}$$

где G - модуль сдвига.

Приравнявая данные выражения, получим:

$$\tau_{кр} = \frac{Ga}{2\pi d} \quad (7)$$

Подставляя полученное значение $\tau_{кр}$ в уравнение синусоиды, получим:

$$\tau = \frac{Ga}{2\pi d} \sin 2\pi \frac{x}{a}$$

Как видно, максимальное значение касательного напряжения достигается в том случае (значение синуса равно 1), если расстояние, на которое смещаются атомные плоскости друг относительно друга, составит $a/4$. В этом случае напряжение, при котором произойдет пластическая деформация материала, будет определяться соотношением (7). Если $a \approx d$, то

$$\tau_{кр} = \frac{G}{2\pi} \approx 0.1G$$

Реальная прочность пластичных твердых тел на 3-4 порядка меньше теоретической. Это свидетельствует о том, что пластическая деформация в кристалле происходит не путем жесткого перемещения атомных плоскостей путем одновременного перемещения всех атомов, и происходит таким образом, что в каждый момент времени смещается лишь относительно небольшое количество атомов. Это объясняется наличием дислокационного механизма пластической деформации.

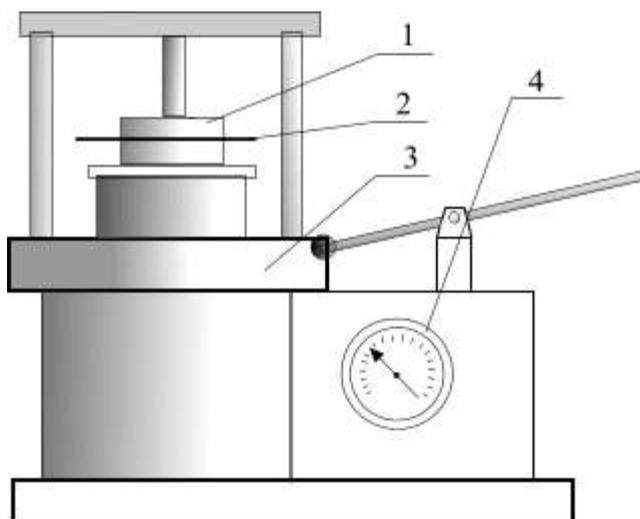
Расчеты показали, что напряжение, необходимое для перемещения дислокации определяется уравнением:

$$\tau = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(\frac{-2\pi a}{d(1-\nu)}\right) \quad (8)$$

где ν - коэффициент Пуассона (таблица).

2. Описание установки.

Испытания на прочность проводятся на установке изображенной на рис.5.



1 – пробивное устройство, 2 – образец, 3 – пресс, 4- манометр.

Она содержит пробивное устройство 1, состоящее из матрицы и стержня. В матрицу устанавливается испытуемый образец материала 2. Испытуемый образец представляет собой пластину, в которой с помощью стержня пробивного устройства и гидравлического пресса 3 прорезается отверстие. Избыточное давление под рабочим цилиндром пресса измеряется с помощью манометра 4.

Рисунок 5. Схема установки для испытания материала на прочность.

3. Порядок выполнения работы

1. Измерить толщину испытуемого образца - δ .
2. Измерить диаметр стержня пробивного устройства - d
3. Установить образец и стержень в матрицу пробивного устройства.

4. Установить пробивное устройство на рабочий цилиндр пресса и увеличивая с помощью рукоятки разрывное усилие пресса, зафиксировать по манометру величину максимально развиваемого давления P_{\max} , соответствующее пределу прочности образца.

5. Результаты измерений δ , d , P_{\max} записать в журнал.

4. Обработка результатов испытаний.

1. Рассчитать величину максимального усилия создаваемого на образце:

$$F_{\max} = (P_{\max} + P_{\text{бар}}) S$$

где F_{\max} - максимальное давление на рабочий цилиндр пресса (показания манометра, Па);

$P_{\text{бар}}$ - барометрическое давление, Па;

S - площадь сечения рабочего цилиндра пресса ($D = 0.058$ м - диаметр рабочего цилиндра пресса):

$$S = \frac{\pi D^2}{4}$$

2. Рассчитать предел прочности $\sigma_{\text{пр}}$ - напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке, выдерживаемой образцом до разрушения:

$$\sigma_{\text{пр}} = \frac{F_{\max}}{f}$$

где f - площадь сечения, по которой происходит разрушение испытуемого образца:

$$f = \pi d \delta$$

где d - диаметр отверстия в образце, м,

δ - толщина образца

3. Полученные результаты сопоставить с рассчитанными по формулам (3) и (8). Сделать выводы о соответствии реальной прочности рассчитанной по теории дислокаций с теоретической прочностью.

4. Произвести закалку образца и повторить испытания. Сделать вывод об изменении прочности образца.

Таблица - Значения модуля Юнга (E), модуля сдвига (G), коэффициента Пуассона (ν) и теплоты сублимации (Q) для некоторых материалов

материал	E, МПа	G, МПа	ν	Q, кДж/моль
сталь	200000	76000	0,27	418
медь	98000	44000	0,27	340
алюминий	69000	24000	0,37	325

Контрольные вопросы.

1. Перечислите типы конденсированных систем?
2. Что такое «анизотропия»?
3. Дайте определение деформации.
4. По каким параметрам твердые тела подразделяются на хрупкие и пластичные?
5. Какие твердые тела относятся к хрупким?
6. Какие твердые тела относятся к пластичным?
7. Дайте определение напряжению. В каких единицах выражается напряжение в твердом теле под внешней нагрузкой?
8. Сформулируйте физический смысл модуля упругости.
9. К каким телам применим термин «теоретическая прочность»?
10. Почему невозможно получить «теоретическое» твердое тело?
11. Каким фактором объясняется разница между теоретической и практической прочностью пластичных твердых тел?
12. Каким фактором объясняется разница между теоретической и практической прочностью хрупких твердых тел?
13. Что такое «сублимация»?
14. Какие существуют способы упрочнения пластичных тел?
15. В чем состоит смысл получения «частичной стабилизации твердых тел»?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Термический, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ твердых тел

Цель работы: экспериментальное изучение поведения твердых тел при нагревании их в твердом состоянии

Термические методы анализа являются одними из основных при исследовании процессов в конденсированных системах. Среди наиболее широко применяемых неизотермических методов выделяются дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализ. Экспериментально получаемые кривые ДТА и ТГ в большинстве случаев используются для получения первичной информации о температурном интервале стабильности веществ, о составе вещества, температурах начала заметного взаимодействия и фазовых превращениях.

1. Теоретическая часть

В качестве модели рассмотрим схему, состоящую из двух ячеек предназначенных для термического анализа, внешнего источника тепла (печи) с температурой $T_{\text{п}}$ и некоторого участка вокруг ячейки с коэффициентом теплоотдачи β , через который тепловая энергия подводится или отводится от ячейки. Одна из ячеек представляет собой тигель с исследуемым образцом, другая – тигель с термически инертным веществом, принятым в качестве эталона (рис. 1).

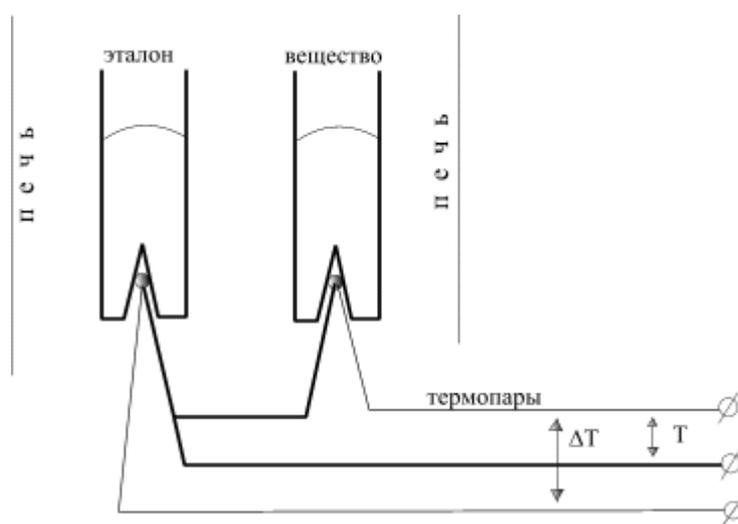


Рисунок 1. Модель ДТА

Если образец представляет собой цилиндр, длина которого в несколько раз превышает диаметр, а тепло внутри образца передается преимущественно теплопроводностью, то дифференциальное уравнение теплопроводности будет иметь вид:

$$\frac{\partial T(r, \tau)}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r, \tau)}{\partial r} \right) \quad (\tau > 0; 0 < r < R_o), \quad (1)$$

где

$T(r, \tau)$ – температура в каждой точке образца как функция радиуса (r) и времени (τ);

a – коэффициент температуропроводности;

R_o – радиус образца.

Если температура среды, в которой находится образец, является линейной функцией времени: $T_c(\tau) = T_0 + b\tau$, то начальные и граничные условия можно определить так:

$$T(r, 0) = T_0 = \text{const}; \quad \frac{\partial T(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad -\frac{\partial T(R_o, \tau)}{\partial r} + H[(T_0 + b\tau) - T(R_o, \tau)] = 0$$

Решение уравнения (1) с приведенными условиями относительно температуры образца в любой его точке в заданный момент времени будет иметь вид:

$$T(r, \tau) = T_0 + \frac{bR_o^2}{a} \left\{ Fo - \frac{1}{4} \left[\left(1 + \frac{2}{Bi} \right) - \frac{r^2}{R_o^2} \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{\mu_n^2} J_0 \left(\mu_n \frac{r}{R_o} \right) \exp(-\mu_n^2 Fo) \right\}, \quad (2)$$

где

$$Fo = \frac{a\tau}{R_o^2} \text{ – критерий Фурье};$$

$$Bi = \frac{\beta R_o}{\lambda} \text{ – критерий Био};$$

β – коэффициент конвективного теплообмена;

λ – коэффициент теплопроводности образца.

При некотором значении времени критерий Фурье становится достаточно большим и это приводит к тому, что рядом в выражении (2) можно пренебречь. Наступает квазистационарное состояние, когда температура в любой точке образца становится линейной функцией времени и определяется выражением:

$$T(r, \tau) = T_0 + \frac{bR_o^2}{a} \left\{ Fo - \frac{1}{4} \left[\left(1 + \frac{2}{Bi} \right) - \frac{r^2}{R_o^2} \right] \right\} \quad (3)$$

Поскольку для трактовки данных термического анализа наибольший интерес представляют результаты, полученные при незначительных перепадах температуры в образце, следует оценить неоднородность температурного поля в образце в зависимости от его размеров, скорости нагрева и теплофизических

параметров. Очевидно, что наибольший перепад температур будет наблюдаться между центром образца и его поверхностью.

Если из выражения (3), записанном при условии $r=R_0$ (температура на поверхности образца), вычесть это же выражение при условии $r=0$, максимальный перепад температуры составит:

$$\Delta T = \frac{bR_0^2}{4a}.$$

Обычные значения коэффициента температуропроводности для неметаллических материалов изменяются в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

В табл.1 приведены значения перепадов температуры для образцов разного диаметра при различных скоростях нагрева и двух значениях a . Как видно, при диаметре образцов до ≈ 5 мм перепады температуры в них весьма незначительны, что позволяет принять гипотезу об однородном температурном поле, т.е. $T(r, \tau) = T(\tau)$.

Таблица 1. Влияние скорости нагрева (b), диаметра образца ($2R$) и коэффициента температуропроводности (a) на перепад температуры между центром образца и его поверхностью.

b , град/мин	$a \cdot 10^7$, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$2R$, мм			
		2	5	10	15
5	1,0	0,2	1,3	5,2	11,7
	5,0	0,04	0,26	1,04	2,4
10	1,0	0,4	2,6	10,4	23,4
	5,0	0,08	0,52	2,08	4,7
20	1,0	0,8	5,2	20,8	46,8
	5,0	0,16	1,04	4,2	9,4

Дифференцируя выражение (3) при этом условии по времени получим, что:

$$\frac{dT(\tau)}{d\tau} = b.$$

При достаточно большом значении критерия Био, чему способствуют небольшие величины теплопроводности неметаллических веществ, температура поверхности образца, будет равна температуре атмосферы печи, что соответствует условию:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{dT_n}{d\tau} = b \quad (4)$$

После начала термических превращений в исследуемом образце начинает поглощаться или выделяться тепло со скоростью $\frac{dQ}{d\tau}$. Это тепло может либо уменьшить, либо увеличить температуру образца. Следовательно:

$$\frac{dT}{d\tau} = b + \frac{1-h}{C} \cdot \frac{dQ}{d\tau}, \quad (5)$$

где:

C – теплоемкость тигля с образцом, кДж/(К·кг);

h – соотношение массы образца и тигля.

С учетом тепловых потерь, обусловленных разностью температур между образцом (T) и печью (T_n) и зависящих от коэффициентов конвективного (β) и лучистого теплообмена ($\sigma_0 \cdot \varepsilon$), а также геометрии образца, уравнение (5) преобразуется к виду:

$$\frac{dT}{d\tau} = b + \frac{1-h}{C} \cdot \frac{dQ}{d\tau} - \frac{2}{C\rho R_o} \left[\beta(T - T_n) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_n^4) \right]. \quad (6)$$

Так как в приборах ДТА используются две ячейки, одна из которых служит эталоном, и изменение температуры, для которой может быть представлено уравнением (1), то уравнение для кривой ДТА можно записать как разность уравнений (6) и (4):

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1-h}{C} \cdot \frac{dQ}{d\tau} - \frac{2}{C\rho R_o} \left[\beta(T - T_n) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_n^4) \right]. \quad (7)$$

Скорость поглощения или выделения тепла $\frac{dQ}{d\tau}$ связана с химико-физическими превращениями в веществе и может быть записана через сумму слагаемых отдельных процессов:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \Delta H_1 \frac{dm_1}{d\tau} + \Delta H_2 \frac{dm_2}{d\tau} + \dots + \Delta H_n \frac{dm_n}{d\tau}, \quad (8)$$

где:

ΔH_i – удельный тепловой эффект i -й реакции, кДж/кг;

$\frac{dm_i}{d\tau}$ – скорость i -й реакции, кг/с.

Скорость каждой реакции может быть выражена через формальное кинетическое уравнение

$$\frac{dm_i}{d\tau} = -m_{0i}k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T}\right) F(\alpha_i), \quad (9)$$

где

$F(\alpha_i)$ – кинетическая функция превращения i -го компонента.

Таким образом, математическая модель термического анализа состоит из системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1-h}{C} \sum \Delta H_i \frac{dm_i}{d\tau} - \frac{2}{C\rho R_o} \left[\beta(T - T_n) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_n^4) \right] \quad (10)$$

$$T_n = b \cdot \tau + T_{нач}$$

$$\frac{dm_i}{d\tau} = -m_{0i}k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T}\right) F(\alpha_i),$$

где

σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана, $5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴);

ε – степень черноты, 0,7;

ρ – плотность образца, 1200 кг/м³;

$\beta = 8,4$ Вт/(м²·К);

α_i – степень превращения $\alpha_i = 1 - m_i / m_{0i}$;

m_i и m_{0i} – текущая и исходная массовая доля компонента,

E_i – энергия активации процесса,

k_{0i} – предэкспоненциальный множитель.

Вследствие того, что зависимость скорости химической реакции от температуры выражена в экспоненциальной форме $\exp(-E/RT)$, полученная математическая модель (10) представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений. Приемлемое решение системы можно получить численными методами, например, методом Рунге-Кутты-Фальберга. Удобно использовать программу, которая позволяет получить результат решения в виде кривых ДТА и ТГ.

Прибор, регистрирующий одновременно термические и термогравиметрические изменения, называется дериватографом. В дериватографе сочетается ДТА с термогравиметрией. Конструкция позволяет записывать сразу несколько зависимостей:

температуры от времени;

разности температур исследуемого образца и эталона, который не претерпевает превращений, от времени (кривая ДТА);

изменения массы от температуры (термогравиметрическая кривая);

скорости изменения массы, т.е. производной dm/dt .

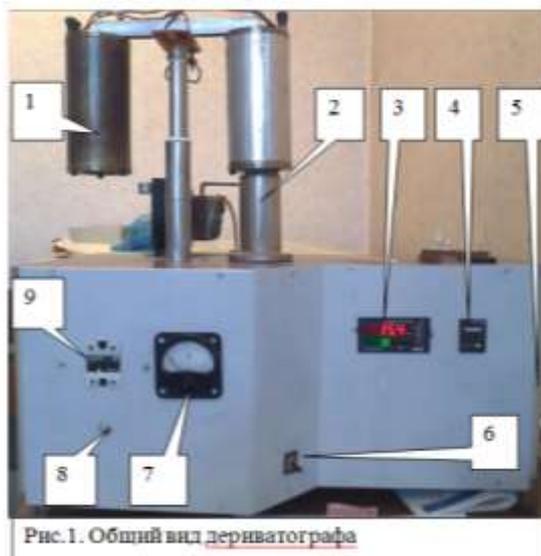
При этом удастся установить последовательность превращений вещества и определить количество и состав промежуточных продуктов.

1. Назначение и возможности дериватографа

Дериватограф предназначен для исследования поведения веществ при нагревании с постоянной скоростью до температуры 1000 °С. В процессе исследования одновременно регистрируются температуры вещества и эталона, разница температур между веществом и эталоном, изменение массы вещества и тепловой эффект реакции. Все получаемые данные сохраняются в графическом виде и в электронных таблицах. В процессе работы пользователь может сохранить особые точки в виде файла, который по окончании эксперимента автоматически распечатывается. Управление прибором осуществляется через компьютер.

2. Общий вид и описание прибора

Конструкционно дериватограф представляет собой единый блок, на котором на подвижной стойке установлены две печи (1) и измерительный модуль (2) с термопарами, а справа на боковой панели расположен выключатель электрической сети прибора (5).



На лицевой панели дериватографа расположен измерительно-управляющий прибор (3), который считывает информацию с термопар измерительного модуля (2). Через преобразователь (4) информация поступает в компьютер для регистрации, обработки данных эксперимента и формирования сигнала управления печью дериватографа. О подключении преобразователя к компьютеру свидетельствует светящийся на нем индикатор.

Нагрев печи осуществляется через усилитель мощности (9) управление которым осуществляется из компьютерной программы управления дериватографом. Наличие напряжения на печи контролируется вольтметром (7). Тумблер (8) позволяет включить и отключить управляющий сигнал на усилителе мощности (9) и таким образом обесточить печь. О включенном состоянии усилителя мощности (9) свидетельствует светящийся индикатор.

Печи дериватографа с помощью тумблера (6) поднимаются и опускаются. Тумблер имеет три положения – среднее (нейтральное), верхнее и нижнее. При переключении тумблера в верхнее положение печи начинают перемещаться вверх. В крайнем верхнем положении перемещение печей автоматически прекращается. При переключении тумблера (6) в нижнее положение печи начинают перемещаться вниз. В крайнем нижнем положении перемещение печей автоматически прекращается. **В верхнем положении печи отключены от источника электрического питания. В нижнем положении печи подключаются к клеммам источника напряжения.** Подача напряжения на печи осуществляется при включении нагрева на компьютерной панели управления дериватографом.

ВНИМАНИЕ: При работе дериватографа на контактах работающей печи формируется напряжение опасное для жизни, поэтому прикасаться к контактам печи категорически запрещено. Кроме того поверхность печи нагревается до высокой температуры и при прикосновении можно получить ожог.

В **верхнем** положении держатель с печами можно вращать **против часовой стрелки**, что позволяет заменить горячую печь на холодную. Вращение нужно осуществлять до тех пока не почувствуется слабый щелчок стопорного устройства. **Во избежании ожога при повороте печей следует брать за холодную (левую) печь.**

При поднятых печах видны термопары измерительного модуля (2). **Левая** термопара предназначена для размещения на ней тигля с эталоном (Al_2O_3). На **правой** термопаре размещается тигель с изучаемым веществом. Эта термопара соединена с весами, что позволяет одновременно с нагревом фиксировать изменение массы вещества.

ВНИМАНИЕ: при размещении тигля с веществом на правую термопару во избежании повреждения чувствительных весов соблюдать особую осторожность и пользоваться специальным пинцетом.

3 Интерфейс управления дериватографом

Панель управления дериватографом (рис.2) условно разделена на три части.

В центре панели расположен экран вывода графической информации данных опыта. На экран выводятся кривые дифференциально-термического анализа (ДТА), потери массы образца (ТГ) в миллиграммах и % от исходной массы образца, температуры образца и эталона, площади ограниченной кривой ДТА, которая пропорциональна величине теплового эффекта термического превращения.

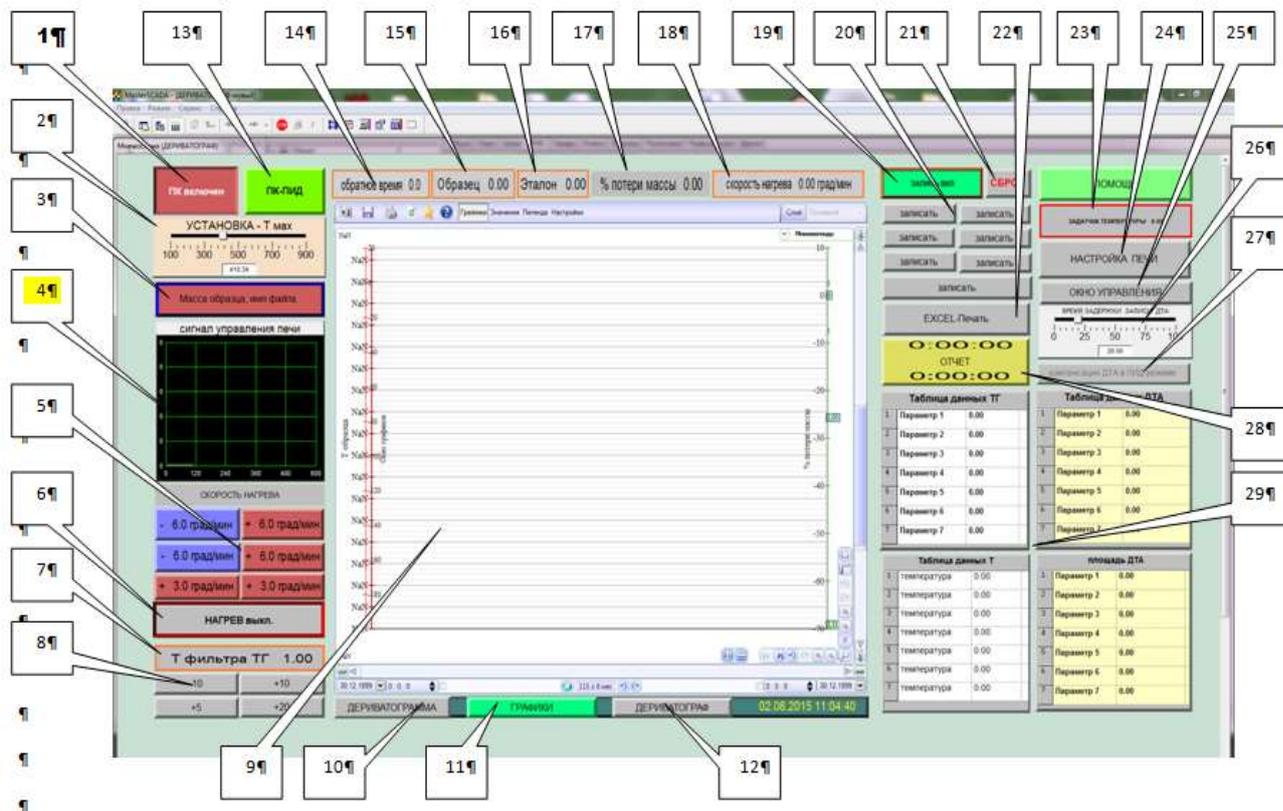


Рисунок 2. Общий вид панели управления дериватографом

1 – включение дериватографа, 2 – установка максимальной температуры нагрева, 3 – установки массы образца и имени файла сохранения дериватограммы 4 – индикатор сигнала нагрева печи, 5 – кнопки задания скорости нагрева, 6 – кнопка включения нагрева печи 7 – индикатор времени сглаживания кривой ТГ, 8 – кнопки изменения времени сглаживания кривой ТГ, 9 – панель вывода графической или цифровой информации эксперимента, 10 – 11 – 12 – 13 – кнопка перевода управления нагревом печи в ПИД-режим, 14 – индикатор остатка времени до завершения нагрева (секунды), 15 – индикатор текущей температуры образца, 16 – индикатор текущей температуры эталона, 17 – индикатор потери массы образца в %, 18 – индикатор реальной скорости нагрева образца 19 – кнопка включения записи особых точек дериватограммы по выбору экспериментатора, 20 – кнопки записи особых точек дериватограммы по выбору экспериментатора (максимум 7 точек), 21 – кнопки сброса записи особых точек дериватограммы по выбору экспериментатора, 22 – просмотр записи особых точек дериватограммы по выбору экспериментатора, 23 – индикатор установленной скорости нагрева, 24 – кнопка открытия панели настройки печи (используется разработчиком прибора), 25 – 26 – кнопка установки времени задержки записи кривой ДТА в режиме ПИД, 27 – 28 – кнопка открытия окна данных дериватограммы, 29 – таблицы данных записанных по выбору экспериментатора.

Слева расположены органы управления дериватографом: кнопки включения прибора (1), слайдер установки максимальной температуры нагрева (2), кнопки установки скорости нагрева (5, 6) и постоянной времени сглаживающего фильтра кривой ТГ (8).

Также в этой части интерфейса расположены кнопка открытия панели задания исходной массы образца и имени файла в котором сохранятся данные эксперимента (3).

На графический индикатор (4) выводится информация о сигнале поступающем на управление печи.

На индикатор (7) выводится информация о постоянной времени фильтра кривой ТГ.

Также в этой части интерфейса расположены кнопка открытия панели задания исходной массы образца и имени файла в котором сохранятся данные эксперимента (3).

Справа от экрана вывода графической информации расположены органы настройки дериватографа и элементы записи текущей измерительной информации (рмс.4).

3. Порядок работы

3.1. Включение прибора.

- 1 – Подключить кабель питания прибора к сети.
- 2 – Включить питание дериватографа выключателями на правой стенке прибора.
- 3 – Включить компьютер.
- 4 – Убедиться, что на усилителе мощности (9) и преобразователе (4) появилась светящаяся индикация.
Отсутствие индикации на усилителе мощности может быть вызвано выключенным тумблером (8). Отсутствие индикации на преобразователе свидетельствует об отсутствии связи прибор-компьютер.
- 5 – На измерительном приборе (3) показания должны соответствовать температуре окружающей среды.
- 6 – Проверить по показанию вольтметра (7) отсутствие напряжения в цепи питания печей.
- 7 – Тумблером (6) поднять печи в верхнее положение.

3.2. Подготовка образца

- 1 – Взвесить пустой тигель.
- 2 – Поместить в тигель исследуемое вещество в количестве не более 999 мг (оптимально 200-300 мг, тигель заполнить по высоте на 6-10 мм). Исследуемое вещество предоставляется преподавателем.
- 3 – Взвесить тигель с веществом и по разнице заполненного и пустого тиглей рассчитать массу вещества.
- 4 – Специальным пинцетом поместить тигель с веществом на правую термopару дериватографа.

5 – Опустить печи

ВНИМАНИЕ !: Проследить, чтобы правая (рабочая) печь находилась строго над блоком измерения (при попытке сместить ее по/против часовой стрелке должно чувствоваться небольшое сопротивление).

3.3. Управление прибором

1 – На рабочем столе компьютера найти значек «ДЕРИВАТОГРАФ» (цветной кубик с надписью «дериватограф») и двумя короткими кликами левой клавиши запустить программу управления дериватографом (запустить программу можно через клик правой клавишей и функцию «Открыть» в появившемся меню),

2 – Левой клавишей мыши нажать мигающую кнопку «ВКЛЮЧИТЬ»,



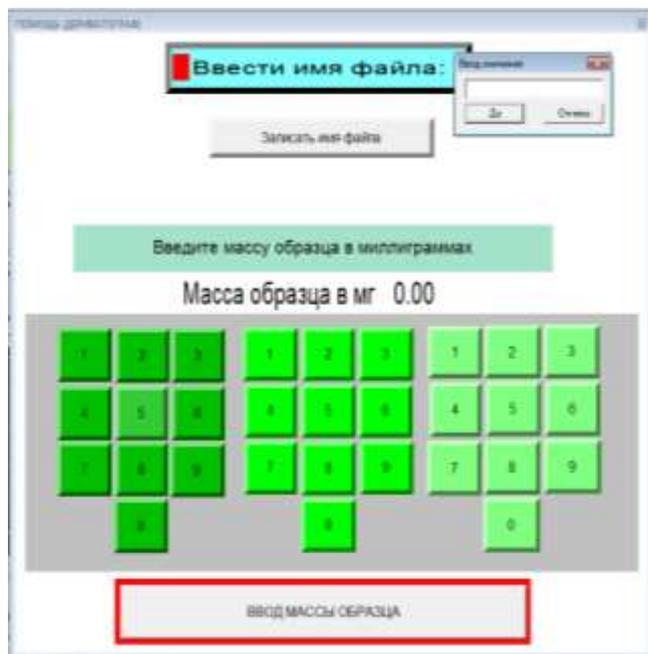
3 – На слайдере (2) «УСТАНОВКА – T max» передвинуть движок на максимальную температуру нагрева. Для этого подвести курсор (стрелку курсора) к движку слайдера и после появления изображения руки нажать Левую кнопку мыши и, удерживая ее, передвинуть ползунок на нужную температуру после чего отпустить клавишу мыши.

По умолчанию установлена температура 400°C.

Цвет слайдера по мере повышения температуры изменяется в сторону красных цветов, а при превышении температуры более 650°C появится сообщение о проверке термостойкости тигля.

ВНИМАНИЕ !: Во избежание повреждения термопар запрещается использовать стеклянные тигли при температуре **более 650°C**.

4 - Левой клавишей мыши нажать мигающую кнопку (3) «Масса образца, имя файла».



В появившемся окне нажать кнопку «Ввести имя файла» и в появившемся меню «Ввод значения» набрать имя файла, в котором будут сохранены данные эксперимента. Далее подтвердить имя файла кнопками «ДА» и «ЗАПИСАТЬ ИМЯ ФАЙЛА».

Файл сохранится на **D-диске** в каталоге «Дериватограммы».

К набранному имени автоматически добавится год-месяц-день записи дериватограммы.

5 – В этом же окне набрать массу образца. Для набора массы используется три поля – темнозеленое (сотни мг), зеленое (десятки мг) и светлозеленое (единицы мг)

Ошибочные значения можно корректировать, нажимая/отжимая соответствующие кнопки, до нажатия кнопки «ВВОД МАССЫ ОБРАЗЦА».

6 – По умолчанию в приборе установлена скорость нагрева печи **12 град/мин.**



Нажав мигающую кнопку (**6**) «**НАГРЕВ выкл**» печь с помощью датчика температуры начнет разогреваться с этой скоростью нагрева.

Другую скорость нагрева можно задать с помощью комбинаций кнопок (**5**) и (**6**). Установленная скорость нагрева в этом случае будет представлять собой алгебраическую сумму значений всех кнопок.

Например, нажаты кнопки (-6 град/мин), (+3 град/мин) и «**НАГРЕВ выкл**». Тогда скорость нагрева составит:

$$+ 3 + 12 - 6 = 9 \text{ град/мин.}$$

При скорости нагрева 12 град/мин нажатие двух кнопок (- 6 град/мин) остановит нагрев. Если эти кнопки отжать, то нагрев продолжится.

ВНИМАНИЕ !: Кнопка «**НАГРЕВ выкл**» включает многие функции прибора. Поэтому ее включение осуществляется после задание всех других параметров прибора непосредственно перед самым началом эксперимента. Ее отжатие в процессе эксперимента полностью прекращает нагрев печи, и печь начинает самопроизвольно охлаждаться – эксперимент прекращается.

Скорости нагрева не кратные 3 град/мин могут быть перенастроены через кнопку (24) «Настройка печи». Однако это следует доверить специалисту.

7 – После включения кнопки «**НАГРЕВ выкл**» примерно через 30 секунд происходит подключение панели (**9**) вывода графической (или цифровой информации эксперимента) и индикатора времени (**7**) сглаживания кривой ТГ (по умолчанию устанавливается 11 секунд). В зависимости от прогнозируемой скорости протекания процесса (экзотермические процессы протекают быстрее эндотермических) время сглаживания кривой ТГ можно изменить с помощью кнопок (**8**).



Время сглаживания определяется формулой:

$$11 + (\text{значения нажатых кнопок}), \text{ с.}$$

Например:

$$11 + (-10) + 20 = 21 \text{ с.}$$

Минимальное время составит 1 секунду, максимальное – 46 секунд. Следует учитывать, что чем меньше время сглаживания, тем быстрее весы реагируют на изменение массы образца, но тем в большей степени на кривую ТГ будут оказывать влияние внешние помехи.

Отключение прибора осуществляется автоматически после достижения максимальной температуры нагрева. При необходимости досрочного прекращения нагрева отключение можно осуществить кнопкой «**НАГРЕВ вкл**».

4. Обработка результатов эксперимента

Первичная обработка данных

Первичная обработка результатов термического анализа (ДТА и ТГ) состоит в определении температур физических (плавление, фазовые переходы) и химических превращений, а также в определении потери массы образца. Кроме того, на основе анализа кривой ДТА устанавливается, с выделением или поглощением тепла протекает превращение.

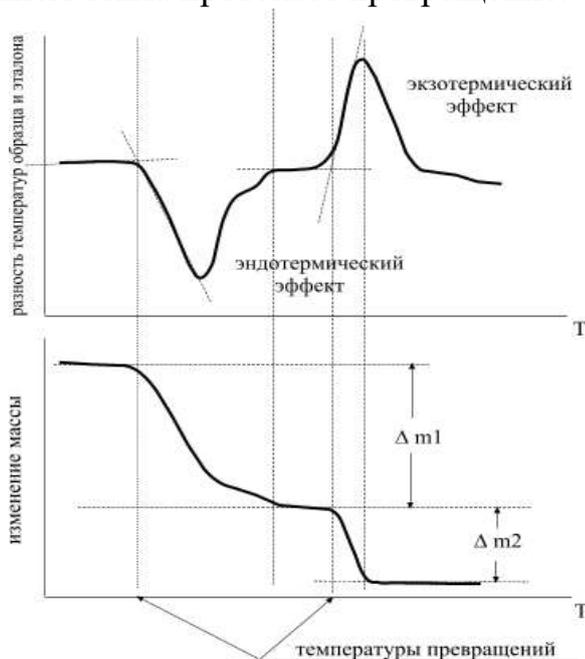


Рисунок 2. Первичный анализ результатов ДТА и ТГ

Физические фазовые превращения протекают в большинстве случаев с эндотермическим эффектом и не сопровождаются потерей массы (кроме испарения или сублимации). Кроме того, при охлаждении системы они воспроизводятся с обратным знаком.

Химические превращения могут иметь разные тепловые эффекты, часто сопровождаются потерей или увеличением массы (например, окисление) и не воспроизводятся с обратным знаком при охлаждении печи. Изменение массы во многих случаях позволяет сделать

предположение о направлении протекания процесса

Поэтому на первом этапе анализ результатов эксперимента следует проводить руководствуясь рис.2:

Для построения графиков по данным файла необходимо на диске D в папке «Дериватограммы Excel» найти свой файл и открыть его (табл.2)..

Таблица 2. Вид таблицы в файле данных дериватограммы

Время, с	эталон	образец	ДТА	Площадь ДТА	ТГ	% потери массы
1197,5	242	237,9	-3,3	9,41	-22,3	-5,3
1203,6	243	238,9	-3,6	9,42	-22,9	-5,4
1209,7	245	240,0	-4,0	9,42	-23,6	-5,6
1215,8	246	241,0	-4,3	9,42	-24,4	-5,8
1221,9	248	242,0	-4,6	9,42	-25,2	-6,0
1228,0	249	243,0	-5,0	9,41	-26,2	-6,2

Выбрать столбцы «Образец» и «% потери массы» (или «ТГ») и построить через меню Excel «Вставка –«диаграмма точечная» график Образец-% потери. Будет построен график зависимости массы образца от температуры (рис.3).

Аналогично, выделив столбец «Образец», удерживая клавишу Ctrl, выделить столбец «% потери», через меню «Вставка –«диграмма точечная» построить график процента потери массы от температуры.

Подобным образом построить также график «температура-ДТА».

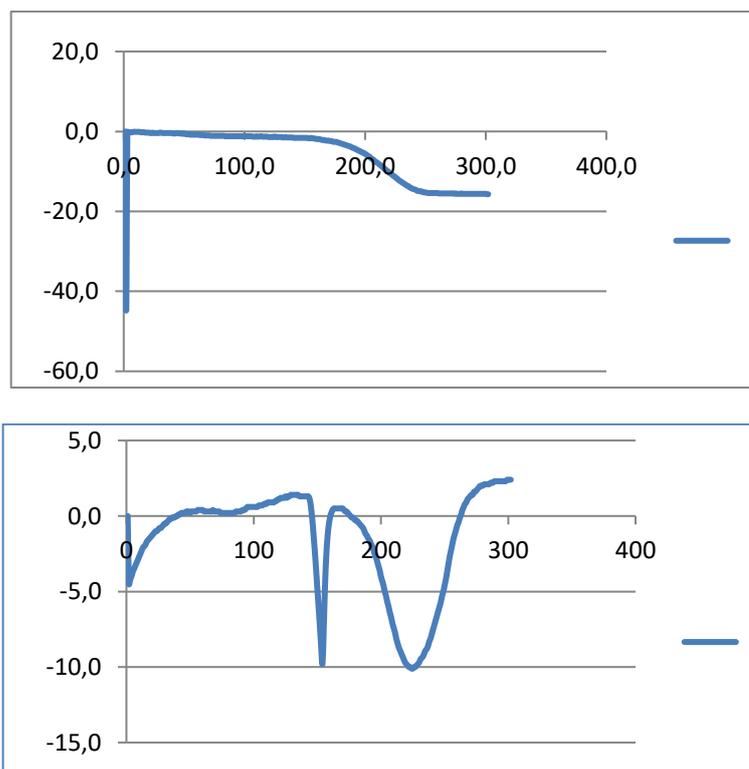


Рисунок 3. Вид кривых «% потери» и «ДТА» в EXCEL. По оси X – температура

Далее:

- 1 – Определить по кривым ДТА наличие эндо- и экзотермических эффектов и сделать предположение о наличии физических или химических превращений;
- 2 – определить температуры превращений;
- 3 – из кривых ТГ и % потери массы произвести расчеты потери массы, как в абсолютном выражении, так и в процентном;
- 4 – сделать предположение об этапах превращения вещества и сравнить его с экспериментальными данными.

Результаты представить в виде таблицы:

Температура эффекта, °С	Тип эффекта	Потеря массы эксперимент, %	Предполагаемое превращение	Расчетная потеря массы, %

Расчет кинетических постоянных по термогравиметрическим кривым

Результаты термогравиметрического анализа положены в основу ряда методов, позволяющих определить энергетические и кинетические параметры превращений в твердофазных системах. Один из них основан на использовании дифференциального уравнения, описывающего процесс термического разложения твердого вещества:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n$$

где α - степень превращения;

n - порядок реакции;

E - энергия активации;

k_0 - константа (предэкспоненциальный множитель).

В первом приближении считаем, что $n=1$. Разделим обе части уравнения на $(1-\alpha)$ и прологарифмируем его. Тогда после логарифмирования уравнение принимает вид:

$$\ln \frac{d\alpha/d\tau}{(1-\alpha)} = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Как видно, в графическом виде данное уравнение в координатах

$$\ln \frac{d\alpha/d\tau}{(1-\alpha)} - \frac{1}{T}$$

представляет собой уравнение прямой, угол наклона которой равен E/R , а величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, равна $\ln k_0$.

Методика выполнения расчета:

1. На диске D в папке «Дериватограммы Excel» найти свой файл и открыть его. Выбрать столбцы «% потери массы» (или «ТГ») и температуры образца (столбец «образец»). В Excel в меню «Вставка–«диаграмма точечная» построить графики температуры и потери массы от времени (рис.4).

2. Выделить на графике участок, на котором происходит изменение массы образца как показано на рис.4.

Левая граница выделенного участка будет соответствовать началу химической реакции. Принять, что время условно на этой границе равно 0.

Течение времени до правой границы выделенного участка будет равно разности:

$$\tau_{\text{текущее}} = \tau_{\text{табл}} - \tau_{\text{табл. Нач.}}$$

Значения $\tau_{\text{табл}}$ и $\tau_{\text{табл. Нач}}$ следует взять из файла дериватограммы.

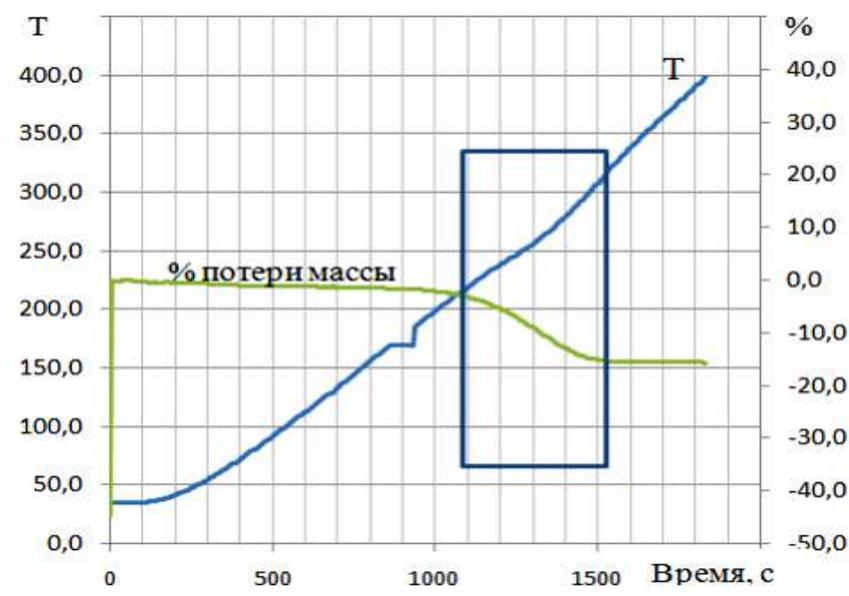


Рисунок 4. Зависимость % потери массы и температуры образца от времени нагрева.

Например: Исходя из графика на рис.3 реакция началась примерно на 1100-й секунде с начала опыта. Обращаясь к файлу (табл. 3, выделенная строка) принимаем, что наиболее близкое к 1000 составляет время 1100,2 с. Принимаем это время за начало отсчета - τ_0 . Этому времени соответствует температура 219,3 °С. Масса образца при этом является его исходной массой – m_0 .

Следующее время от начала опыта составляет 1106,3 с (табл.3). От начала отсчета это составляет:

$$\tau_1 = 1106,3 - 1100,2 = 6,1 \text{ с, при } T = 220,5 \text{ °С,}$$

$$\tau_2 = 1112,4 - 1100,2 = 12,2 \text{ с, при } T = 221,8 \text{ °С.}$$

И т.д.

Например, температуре 238,9°С соответствует время 1203,6 с (табл.3). От начала отсчета время составляет:

$$1203,6 \text{ с} - 1100,2 \text{ с} = 103,4 \text{ с.}$$

Правая граница выделенного участка соответствует времени и температуре, когда химическое превращение завершилось. Масса образца при этом является его конечной массой – m_∞ .

Таблица 3 - Фрагмент данных файла дериватограммы

Время, с	эталон	образец	ДТА	Площадь ДТА	ТГ	% потери массы
7,1	39	35,3	-4,2	0,00	-0,6	-0,1
990,7	196	196,2	0,5	7,94	-8,7	-2,1
996,8	197	197,5	0,5	8,00	-9,0	-2,1
1100,2	220	219,3	-0,4	8,90	-13,5	-3,2
1106,3	221	220,5	-0,5	8,95	-13,8	-3,3

1112,4	223	221,8	-0,6	8,99	-14,3	-3,4
1191,5	241	236,9	-3,0	9,40	-21,5	-5,1
1197,5	242	237,9	-3,3	9,41	-22,3	-5,3
1203,6	243	238,9	-3,6	9,42	-22,9	-5,4
1209,7	245	240,0	-4,0	9,42	-23,6	-5,6
1215,8	246	241,0	-4,3	9,42	-24,4	-5,8
1221,9	248	242,0	-4,6	9,42	-25,2	-6,0
1228,0	249	243,0	-5,0	9,41	-26,2	-6,2
1234,0	250	244,0	-5,3	9,40	-27,1	-6,4

3. В выбранном интервале времени $\tau_{\text{нач}} - \tau_{\text{кон}}$ для каждого нового значения времени τ_i определить соответствующие значения % потери массы образца - m_i , а также температуру. Полная потеря массы составляет величину m_{∞} . (рис.5).

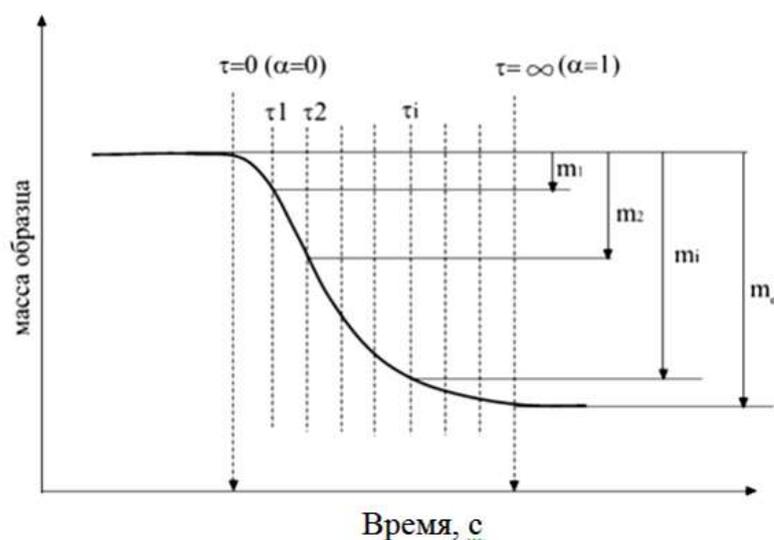


Рисунок 5. К определению степени превращения

4. Рассчитать степень превращения α для каждого значения времени по формуле:

$$\alpha_i = \frac{m_i - m_0}{m_{\infty} - m_0} .$$

5. Результаты расчетов занести в таблицу:

№ П/П	$\tau_{\text{текущее}}^*)$ с	T , К	α	$1-\alpha$	$1/T$	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	$\ln \frac{d\alpha/d\tau}{1-\alpha}$
1	0	$T_{\text{нач}}$	0	1			
...
N	$\tau_N(\tau_{\infty})$	$T_{\text{кон}}$	1	0			

*) примечание – можно выбрать с равномерным интервалом 10-20 точек.

Для расчета значений $\frac{d\alpha}{d\tau}$ использовать электронную таблицу Excel. Для этого:

- вызвать программу Excel,
- в колонку 1 внести значения времени τ ,
- в колонку 2 внести значения степени превращения α ;
- выделить обе колонки с помощью «мышки»,
- в меню «вставка» вызвать «мастер диаграмм»;
- выбрать точечную диаграмму и выполнить опцию «готово»;
- на диаграмме с помощью правой клавиши «мышки», наведя курсор на точку, вызвать меню и опцию «линия тренда». Выбрать полиномиальную зависимость со степенью полинома равной 3. В параметрах линии тренда указать опции «показать уравнение» и «достоверность аппроксимации».

Аппроксимирующий полином представляет собой зависимость типа:

$$\alpha = A_0 + A_1\tau^3 + A_2\tau^2 + A_3\tau,$$

что позволяет путем его дифференцирования найти зависимость $\frac{d\alpha}{d\tau}$:

$$d\alpha/d\tau = 3 A_1\tau^2 + 2 A_2\tau + A_3.$$

Используя данное уравнение рассчитать $d\alpha/d\tau$.

6. Построить график зависимости $\ln \frac{d\alpha/d\tau}{(1-\alpha)} - \frac{1}{T}$ и по тангенсу угла наклона полученной прямой определить энергию активации процесса. Рассчитать значение предэкспоненциального множителя.

7. Увеличить скорость нагрева и повторно записать дериватограмму. Сравнить данные полученные при разных скоростях нагрева и сделать выводы.

Контрольные вопросы.

1. Какие требования техники безопасности нужно соблюдать при работе с дериватографом?
2. Что является датчиком температуры в дериватографе?
3. Расшифруйте аббревиатуру ДТА, ТГ, ДТГ.
4. Сколько тиглей нужно, чтобы записать термогравиметрическую кривую.
5. Какие требования предъявляются к эталону?
6. Какие величины входят в состав критерия Фурье?
7. Какие величины входят в состав критерия Био?
8. Что такое теплоемкость вещества?
9. Как между собой связаны однородность поля температуры в образце с размером образца при постоянной скорости нагрева?

10. Как между собой связаны однородность поля температуры в образце с коэффициентом теплопроводности образца при постоянной скорости нагрева?
11. На какой кривой фиксируются тепловые эффекты реакции?
12. Что такое степень превращения?
13. Дайте определение энергии активации процесса?
14. Как скорость процесса зависит от величины энергии активации?
15. В какую сторону сдвигается эффект на кривой ДТА при увеличении скорости нагрева?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

Идентификация кристаллического вещества методом ИК - спектроскопии

Цель работы – ознакомление с основными принципами молекулярной спектроскопии и освоение методики регистрации ИК-спектров с целью идентификация и определения структуры кристаллических веществ.

Приборы, материалы и реактивы: спектрофотометр, агатовая ступка, бромистый калий, вазелиновое масло, четыреххлористый углерод, ацетон.

ИК-спектроскопия – один из основных методов молекулярной спектроскопии – является одним из наиболее часто применяемых методов определения состава и особенностей строения твердых веществ. Большие возможности метода объясняются тем, что ИК-спектры многих соединений являются характеристическими, поскольку поглощение ИК-излучения, проходящего через образец, происходит на частотах, соответствующих энергии перехода атомов в молекуле из основного состояния в возбужденное.

Инфракрасное излучение - уникальное в своем роде физическое свойство. Не существует двух соединений (за исключением оптических изомеров) с различными структурами, но одинаковыми ИК-спектрами. В большинстве случаев ИК-спектр является “отпечатком пальцев” молекулы, который легко отличим от такового других молекул. Сколь угодно схожие по всем остальным свойствам вещества можно надежно различать на основании сравнения их спектров. Таким образом, для идентификации неизвестного вещества достаточно сравнить его спектр со спектрами чистых известных веществ. Имея специальный каталог таких спектров сравнения, можно достаточно надежно идентифицировать любое вещество.

1. Общие теоретические основы спектроскопии

Методы прикладной спектроскопии позволяют наблюдать взаимодействие электромагнитного излучения с атомами или молекулами исследуемого вещества.

Это взаимодействие можно рассматривать как процесс возникновения сигналов, которые содержат информацию о свойствах исследуемого вещества. **Частота сигнала отражает специфические свойства вещества, а интенсивность сигнала связана с количеством анализируемого соединения.** Для наблюдения и исследования таких сигналов в различных областях спектра используют самые разнообразные физические закономерности. Благодаря этому методы прикладной спектроскопии позволяют получать детальную информацию о составе и строении исследуемых веществ.

1.1. Спектр электромагнитного излучения.

Используемый спектр электромагнитного излучения охватывает очень широкую область частот от 10^6 до 10^{20} Гц. В нее входят радиоволны, тепловое излучение, видимый свет и другие виды излучения вплоть до рентгеновского. Единая природа электромагнитного излучения была установлена в 1865 г. Максвеллом и Герцем. Однако, несмотря на общую сущность всех видов электромагнитного излучения в определенных областях спектра, оно вызывается весьма разными причинами.

Электромагнитное излучение радиоволнового диапазона генерируется и излучается макроскопическими объектами, которыми являются, например, высокочастотные передатчики и антенны. Такое излучение обычно когерентно. Излучаемые двумя независимыми источниками радиоволны могут беспрепятственно интерферировать.

Излучение в “оптической” (инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой) и рентгеновской областях спектра вызывается изменением энергетического состояния микросистем в атомной области. Такое излучение состоит из очень большого набора волн, характеризующихся малыми разностями частот. Эти электромагнитные волны не имеют определенных соотношений фаз, и поэтому они не когерентны. Явление интерференции для них может наблюдаться только в случае “деления” излучения на несколько потоков и закономерным взаимным сдвигом фаз в них. Эта кажущаяся противоположность обеих рассматриваемых областей была преодолена после изобретения оптического квантового генератора – *лазера* [Басов, Прохоров (1954), Шавлов, Таунс (1958), Мейман (1960)]. Осуществляющееся в лазере генерирование микросистемой когерентного излучения оптического диапазона своеобразно иллюстрирует единство спектров электромагнитного излучения.

Все электромагнитные волны, рассматриваемые в данной работе, являются поперечными – колебания электрического (E) и магнитного (H) векторов в них осуществляются перпендикулярно к направлению распространения волны ($\vec{E} \perp \vec{H}$). Скорость распространения электромагнитных волн, измеренная в различных областях спектра многими методами, в вакууме составляет $c \approx 3 \cdot 10^8$ м·с⁻¹. Частота ν и длина волны λ электромагнитного излучения связаны между собой соотношением $c = \lambda \nu$. На основании закона сохранения энергии можно записать

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{3}{2}kT \quad (1)$$

где h – постоянная Планка; k —постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

В отдельных областях спектра используют различные единицы измерения длин волн и частоты. В области радио- и микроволн в качестве единицы измерения частот ν используют преимущественно герцы, килоггерцы и мегагерцы. Однако при частотах выше 10^{12} Гц (инфракрасная область) точность измерения частот по сравнению с точностью измерения длин волн становится неудовлетворительной. Поэтому в ИК-областях в качестве единицы измерения длины волны часто используют сантиметр или дольные единицы от него. Пропорциональность между энергией и величиной, обратной длине волны [уравнение (1)], позволяет быстро оценить соответствующие энергетические соотношения, и вместо длины волны все больше используется значение ее обратной величины

$$1/\lambda = \bar{\nu} = \nu/c.$$

Величину $1/\lambda$ измеряют в обратных сантиметрах (см^{-1}) и называют волновым числом.

Для пересчета волновых чисел в величины энергии используют соотношение:

$$1 \text{ см}^{-1} = 11,963588 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \sim 1.2395 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$$

В результате взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами возникают сигналы различных определенных частот. Это позволяет заключить, что такое взаимодействие причинно связано со свойствами вещества, определяемыми квантовыми условиями (строение атомов и молекул).

Зависимость интенсивности (энергии) прошедшего через вещество излучения от его длины волны (волнового числа) называется спектром (рис.1).

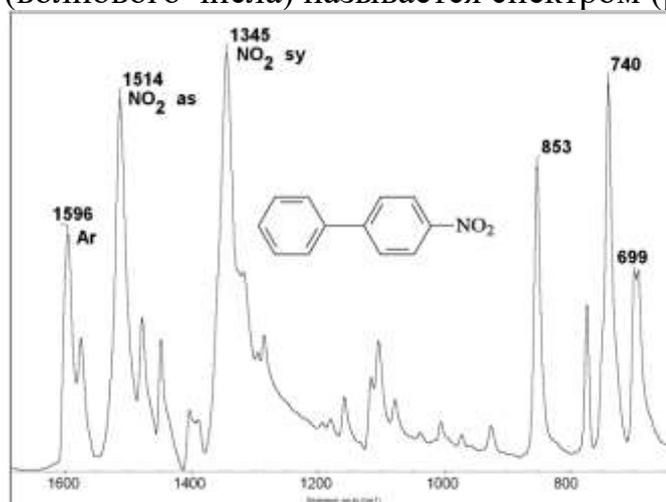


Рисунок 1. Пример ИК-спектра ароматического нитросоединения

1. 2. Молекулярные спектры.

Появление всех сигналов в области спектров электромагнитного излучения объясняется переходами между дискретными энергетическими состояниями.

В молекулярных спектрах наблюдаются дискретные изменения энергии.

- Излучение с частотой 10^{11} — 10^{13} Гц ($\bar{\nu}=10^1 - 10^2$ см⁻¹) может вызвать вращение молекул газа. Вращательный импульс квантован (вращательное квантовое число J), количество энергии (около 627,9 Дж/моль) зависит от момента инерции молекулы и является величиной одного порядка с тепловой энергией ($E \approx RT/2 \approx 1256$ Дж/моль на одну степень свободы при $T = 300$ К). Вращательные спектры наблюдают при помощи микроволновой техники (тяжелые молекулы) или методов инфракрасной спектроскопии (более легкие молекулы).

- Возбуждение атомов и атомных групп, составляющих молекулу, может вызвать их колебания. В соответствии с более высокой энергией возбуждения по сравнению с энергией вращения молекул (1.2–42 кДж/моль) спектры, соответствующие колебательным переходам, наблюдают в **инфракрасной области** (10^{13} — 10^{14} Гц, $\bar{\nu}=10^3 - 5 \cdot 10^3$ см⁻¹). Количество возможных колебаний зависит от числа атомов в молекуле; число наблюдаемых колебаний обуславливается симметрией молекул.

- Энергия ≈ 400 кДж/моль и более вызывают электронные переходы. Соответствующие им сигналы появляются в области видимого ($12500 - 25000$ см⁻¹) и ультрафиолетового (25000 — 50000 см⁻¹) излучений.

- Если молекуле сообщается достаточно большое количество энергии, то она может диссоциировать, или молекула и атом могут ионизироваться. Диссоциация и ионизация проявляются в спектре в виде характерных непрерывных участков.

1.3. Механизмы взаимодействия.

Обозначим состояние электрического или магнитного диполя с более низкой энергией индексом (0), а состояние с более высокой энергией индексом (1). Взаимодействие с электромагнитным излучением происходит только тогда, когда его частота ν_s , совпадает с резонансной частотой, определяемой уравнением:

$$\nu_s = \frac{1}{h}(E_1 - E_0)$$

При очень большом числе одинаковых частиц (атомов или молекул) отдельные энергетические уровни E_0 , E_1 заселены с различной плотностью. В случае термодинамического равновесия число частиц N_0 , $N_1 \dots$, находящихся на определенных энергетических уровнях, подчиняется закону распределения Больцмана;

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right)$$

где

$E_1 - E_0$ — энергия возбуждения;

$k = R/N_A$ — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура;

g_1, g_0 — статистические веса отдельных энергетических уровней.

В состоянии термодинамического равновесия при данной температуре различие в энергиях уровней $E_1 - E_0$ определяет соотношение их заселенностей N_1/N_0 . Если различие энергий уровней очень велико по сравнению с тепловой энергией

$$E_1 - E_0 > kT,$$

то основное состояние заселено значительно плотнее, чем возбужденное ($N_1 \ll N_0$). Если возбужденное состояние незначительно отличается от основного, т. е. $E_1 \approx E_0$ и потому $E_1 - E_0 \leq kT$, то величина соотношения заселенностей уровней N_1/N_0 приближается к единице.

Для энергии теплового движения можно принять величину порядка 1200 Дж/моль, что по уравнению (1) соответствует волновому числу порядка $\bar{\nu} \approx 100$ см⁻¹. Поэтому во всех спектроскопических методах, область рабочих частот которых лежит, ниже 100 см⁻¹ ($\ll 10^{12}$ Гц), следует считаться с тем фактом, что $N_1 \approx N_0$. Различная заселенность ($N_1 \ll N_0$) при $\bar{\nu} > 100$ см⁻¹ характерна для ИК- и УФ-спектроскопии. Соотношение заселенностей очень чувствительно к изменениям температуры, если различие в энергетических уровнях мало по сравнению с тепловой энергией.

Различная заселенность для электрического и магнитного диполей обуславливает следующие переходы:

а) Абсорбция. При поглощении энергии электромагнитного излучения происходит переход (0) → (1). Вероятность этого процесса, индуцируемого полем излучения, описывается следующим выражением:

$$P_A = u(\nu) \cdot B_{01}$$

где $u(\nu)$ — спектральная плотность энергии поля излучения, B_{01} — коэффициент поглощения Эйнштейна

Вероятность перехода можно рассматривать как число энергетических переходов в единицу времени. Коэффициент Эйнштейна B_{01} характеризует вероятность возбуждения соответствующей системы.

б) Спонтанная эмиссия. При переходе частиц, находящихся в возбужденном состоянии, в нормальное (1) → (0) излучается фотон $h\nu_s$. Этот

процесс не зависит от внешнего поля излучения, вероятность перехода для него составляет

$$P_{sp} = A_{10}$$

где A_{10} — коэффициент спонтанной эмиссии Эйнштейна.

Таким образом, вероятность перехода здесь постоянна, зависит она только от имеющихся атома или молекулы. Излучение, возникающее при спонтанной эмиссии, изотропно: оно равномерно распространяется во всех направлениях.

в) Индуцированная эмиссия имеет место при переходе $(1) \rightarrow (0)$. Однако в противоположность спонтанной эмиссии она вызывается (“индуцируется”) взаимодействием с внешним полем излучения. Вероятность перехода можно оценить уравнением:

$$P_1 = u(\nu) \cdot B_{10}$$

где B_{10} — коэффициент Эйнштейна для индуцированной эмиссии.

Испускаемое излучение анизотропно — оно распространяется в том же направлении, что и индуцирующее излучение.

Деактивирование возбужденного состояния может также происходить без излучения фотонов. Подобные **безызлучательные переходы осуществляются при электрическом взаимодействии частицы с окружающей средой**. Возвращение в основное состояние происходит

- непосредственно (процесс релаксации)
- или через промежуточные стадии.

Безызлучательный переход возбужденных электронов с изменением спина может привести к неустойчивому промежуточному состоянию (триплетное состояние). После определенного времени пребывания в нем электроны возвращаются в основное невозбужденное состояние; процесс этот сопровождается испусканием квантов более длинноволнового излучения (*люминесценция*).

Форма и ширина спектральных линий. Каждый отдельный энергетический переход соответствует в спектре сигналу — линии конечной ширины. Форму этого сигнала можно описать чаще всего функцией Лоренца или Гаусса.

Продолжительность жизни системы в соответствующем энергетическом состоянии Δt определяет естественную ширину линии сигнала $\Delta \nu$. Из соотношения неопределенностей Гейзенберга следует

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}, \quad (2)$$

откуда с учетом $\Delta E = h \Delta \nu$

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{2\pi\Delta t} \text{ или } \Delta\lambda \geq 2\pi c\Delta t.$$

Продолжительность жизни возбужденного состояния можно уменьшить посредством внешних воздействий, что в соответствии с уравнением (2) приведет к уширению линии. В газовой фазе молекулы или атомы могут преждевременно терять свою энергию возбуждения, сталкиваясь с соседними частицами (безызлучательные переходы). Чем больше таких столкновений, тем короче и менее определена продолжительность жизни возбужденного состояния. Поэтому с увеличением давления наблюдают закономерное уширение линий. Это явление называют *уширением за счет давления*. Равным образом уширение линий наблюдают как следствие движения частиц относительно излучения. Это уширение (эффект Доплера $\Delta\lambda_D$) зависит от температуры, длины волны λ , массы излучаемой частицы m и составляет

$$\Delta\lambda_D \approx \lambda(T/m)^{1/2}$$

Наиболее благоприятные условия для получения резких линий создаются при малом давлении и возможно более низкой температуре.

В колебательных и электронных спектрах вместо отдельных линий всегда наблюдают серии многих таких сигналов. Ввиду значительного различия в энергиях возбуждения в газообразных веществах одновременно с колебательными уровнями возбуждаются также и вращательные уровни, а при электронных переходах одновременно наблюдают сигналы, соответствующие колебательным и вращательным процессам.

При переходе к конденсированной фазе отдельные близко расположенные соседние линии вследствие уширения сливаются, а в спектре получают более или менее широкие области поглощения, называемые *полосами поглощения*. Появление таких полосатых спектров характерно для ИК- и УФ-молекулярной спектроскопии.

2. Оптическая молекулярная спектроскопия. Колебательные спектры

Оптическая молекулярная спектроскопия наблюдает переходы электрических диполей между дискретными энергетическими уровнями. Из возможных видов движения молекул – вращение, колебания ядер и возбуждение электронов – особенно большое аналитическое значение имеют два последних. Частота колебаний ядер ($\nu_s \sim 10^{13}$ Гц) мала по сравнению с частотой возбуждения электронов ($\nu_e \sim 10^{16}$ Гц), поэтому эти явления можно рассматривать порознь.

2.1. Молекула как осциллятор.

Колебательное движение атомов можно приближенно описать закономерностями классической физики. Каждое смещение атомного ядра из равновесного положения приводит к повышению потенциальной энергии

молекулы E_{pot} . Одновременно появляется противодействующая сила P , которая в случае гармонического осциллятора пропорциональна изменению расстояния Δr :

$$P = -f \Delta r$$

Если m_1, m_2, \dots — массы колеблющихся атомов, то для приведенной массы M имеем

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Уравнение движения частицы приведенной массы имеет следующий вид:

$$M \frac{d^2(\Delta r)}{dt^2} + f \Delta r = 0$$

Подставляя в это уравнение $r = A \cdot \cos(2\pi \bar{\nu} t)$ и решая его относительно $\bar{\nu}$, для частоты колебания гармонического осциллятора ν или соответственно для пропорционального ей волнового числа $\bar{\nu}$ получим

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{M}} \quad (3)$$

где c — скорость света.

Коэффициент пропорциональности f называют *силовой постоянной*, которая является мерой прочности химической связи. Таким образом, волновое число изменяется:

- в том же направлении, что и прочность связи
 $\bar{\nu}_{C-C} \sim 1000 \text{ см}^{-1} < \bar{\nu}_{C=C} \sim 1600 \text{ см}^{-1} < \bar{\nu}_{C \equiv C} \sim 2200 \text{ см}^{-1}$,
- противоположно изменению приведенной массы
 $\bar{\nu}_{C-H} \sim 3000 \text{ см}^{-1} > \bar{\nu}_{C-C} \sim 1000 \text{ см}^{-1} > \bar{\nu}_{C-Cl} \sim 700 \text{ см}^{-1}$

Потенциальная энергия гармонического осциллятора равна

$$E_{pot} = \int f \Delta r d(\Delta r) = \frac{1}{2} f (\Delta r)^2$$

В использованной выше модели потенциальная энергия пропорциональна отклонению атома Δr от его положения равновесия. График функции $E_{pot} = \varphi(\Delta r)^2$ описывается параболой с вершиной, соответствующей положению равновесия r_0 . Одномерное уравнение Шрёдингера для амплитуды

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi M}{h^2} \left[E - \frac{1}{2} f (\Delta r)^2 \right] \psi = 0$$

дает однозначное, конечное и постоянное значение волновой функции только тогда, когда общая энергия E одномерного гармонического осциллятора имеет совершенно определенную величину. Это собственное значение энергии определяется выражением

$$E_s = h\nu_s \left(v + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{M}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

где ν —колебательное квантовое число ($\nu = 0, 1, 2, \dots$).

Разрешенными являются переходы с $\Delta\nu = \pm 1$.

Реальную молекулу можно представить в виде гармонического осциллятора только при малых колебаниях Δr . С увеличением амплитуды колебания ангармоничность делается все заметнее. Связи в молекуле не могут растягиваться беспредельно, и после достижения этого предела молекула начинает диссоциировать. Сжатую связь молекула сопротивляется сильнее, чем растяжению. Для двухтомной молекулы истинный ход изменения потенциала можно описать функцией Морзе, тогда уравнение (4) становится более общим:

$$E_s = h\nu_s \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2\nu_s^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

где D — энергия диссоциации.

Для ангармонического осциллятора по правилу отбора переходы с $\Delta\nu = \pm 1$ запрещены; разрешены переходы с $\Delta\nu = \pm 2$ (1-й обертоном), $\Delta\nu = \pm 3$ (2-й обертоном) и так далее. Ввиду ангармоничности частоты обертонов не являются точно кратными частоте основного колебания. По частотам этих колебаний можно оценить энергию диссоциации молекулы.

Следовательно, в ИК-спектре будут наблюдаться не только гармонические колебания, но и полосы соответствующие обертонам.

2.2. Интенсивность поглощения.

Внутримолекулярные переходы из одного стационарного состояния m в другое n могут возбуждаться электромагнитным полем только тогда, когда эти переходы сопровождаются изменением распределения электрических зарядов в молекуле. Во время колебательных переходов изменяется межъядерное расстояние r и — как следствие этого — дипольный момент молекулы p . Этот факт является решающим для интегральной интенсивности поглощения, которая численно равна площади полосы поглощения основного колебания.

Если производная $dp/dr = 0$, то соответствующий вид колебаний неактивен в инфракрасном спектре.

Поэтому интенсивность поглощения является мерой полярности связи (или соответственно изменения полярности в процессе колебания). Строение молекулы оказывает более сильное влияние на интегральную интенсивность поглощения, чем частота колебаний.

2.3. Нормальные колебания молекул и характеристические частоты.

Молекула, состоящая из N атомов, обладает $3N$ степенями свободы движения. Из них 3 степени свободы приходятся на поступательное движение молекулы, а остальные $3N-3$ на ее вращение и колебание.

Число вращательных и колебательных степеней свободы определяется геометрией молекулы. Линейная молекула имеет $3N-5$ колебательных степеней свободы, нелинейная $3N-6$.

Число колебательных степеней свободы равно числу нормальных колебаний молекулы. В этом случае колебания могут происходить:

- или вдоль валентных связей атомов с изменением расстояния между ядрами
- или с изменением валентного угла между связями при постоянном межъядерном расстоянии (рис.2).

По предложению Меке эти виды колебаний называют соответственно *валентными* (ν) и *деформационными* (δ).

Для изменения межъядерного расстояния требуется в несколько десятков раз большая сила, чем для изменения валентного угла, поэтому силовые постоянные валентных и деформационных колебаний различаются именно таким образом. Вследствие этого деформационным колебаниям всегда соответствует более длинноволновая часть спектра, чем валентным колебаниям.

Отдельные виды колебаний можно наблюдать только в небольших и простых молекулах. В сложных молекулах валентным колебаниям всегда сопутствует более или менее значительная часть деформационных колебаний, и наоборот.

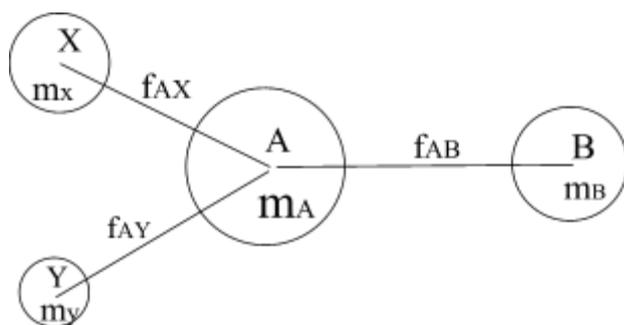


Рис.2. Схема молекулы как осциллятора

Молекула типа АВХУ (рис.2) с массами атомов m_i и силовыми постоянными f_{ij} представляет систему связанных между собой осцилляторов. Колебания связи A—B практически не зависят от имеющихся радикалов только тогда, когда силовая постоянная f_{AB} значительно отличается от других силовых постоянных и масса атомов заместителя намного отличается от масс остальных атомов.

В этом случае, многочисленные структурные группы поглощают вне зависимости от остальной части молекулы в очень узкой, строго ограниченной области инфракрасного спектра. Соответствующие этому поглощению частоты называют характеристическими или групповыми.

Они служат для обнаружения в молекуле определенных функциональных групп. В соответствии с уравнением (3) характеристические частоты в

значительной степени определяются величинами колеблющихся масс и силовыми постоянными. Из этого вытекает естественный ряд характеристических частот групп в инфракрасных спектрах (табл. 1, 2), которые могут быть полезными при расшифровке ИК-спектров.

3. Устройство и принцип действия ИК-спектрофотометра

Основными частями прибора являются:

- монохроматор, обеспечивающий выделение монохроматического излучения из "белого" спектра источника излучения;
- источник излучения (разогретый до 1200°C стержень), который позволяет получать инфракрасное излучение в диапазоне длин волн **2,5 - 25 мкм (4000 – 400 см⁻¹)**;
- приемник излучения, принимающий прошедшее через образец излучение и преобразующий его в слабый электрический сигнал;
- система, усиливающая сигнал приемника и управляющая приводом пера самописца;
- кюветное отделение, служащее для размещения анализируемых образцов.

Принципиальная схема спектрофотометра представлена на рис. 3. Исходящее из источника 1 лучи с помощью системы зеркал 2 направляются на исследуемую 3 и эталонную 4 пробы в кюветном отделении 5 спектрофотометра. Затем оба луча сходятся, вычитаются и направляются системой зеркал на вход монохроматора. Основной частью монохроматора являются дифракционные решетки 6 и призма 7, которые выделяют из сплошного излучения компонент с соответствующей длиной волны. Далее лучи попадают на термоэлемент, который в комплексе с усилительной системой вырабатывает сигнал, управляющий движением пера самописца. В зависимости от угла поворота дифракционных решеток и призмы на приемник попадает монохроматическое излучение с разной длиной волны. Вращая решетки и призму, например, с помощью электродвигателя, можно обеспечить непрерывную развертку излучения по длинам волн. С помощью приемника можно измерить интенсивность прошедшего через образец излучения как функцию длины волны (волнового числа), которая и является ИК-спектром.

3.1. Управление спектрофотометром

Панель управления спектрофотометром, изображенная на рис. 4, включает такие основные органы управления:

- 1 - кнопку включения прибора;
- 2,3 - кнопки ускоренного движения каретки самописца вправо -влево;
- 4 - отключения автоматического возврата каретки самописца;

- 5 - кнопку пуска развертки спектра;
 6 - кнопку остановки развертки спектра;
 7 - индикатор контроля энергии (при нормальной работе стрелки индикатора должны находиться в пределах диапазона, отмеченного синим цветом);
 8 - регулятор ширины спектральной щели (положение 3 - широкая щель, I - узкая);
 9 - переключатель установки коэффициента усиления (выбирается из необходимого соотношения сигнал-шум);
 10 - переключатель режимов усиления "ручное-автоматическое"
 (целесообразнее работать в режиме автоматической регулировки усиления, т.е. поставить переключатель в положение I);
 11 - переключатель установки постоянной времени пера самописца. (Выбор постоянной времени производится в зависимости от времени записи спектра).
 12 - переключатель замедления записи спектра (позволяет согласовывать скорость регистрации с содержанием спектров). Области спектра с большим количеством полос записываются медленнее, чем области с меньшим количеством полос, это позволяет регистрировать спектры без существенных искажений;

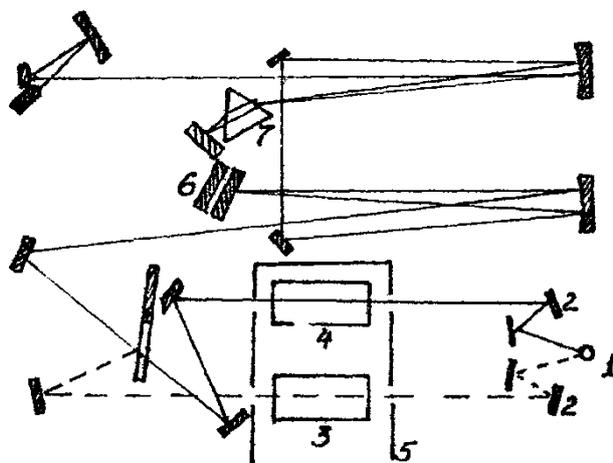


Рис. 3. Оптическая схема инфракрасного спектрофотометра

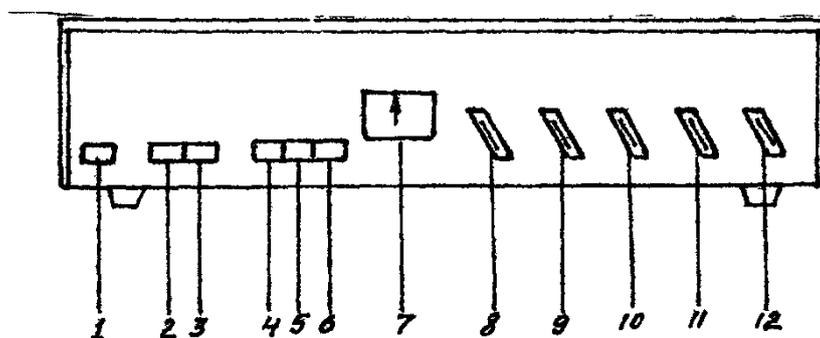


Рис. 4. Панель управления спектрофотометром

Кроме основных органов управления, на боковой стенке прибора расположен блок сменных шестерен, благодаря которому *можно* устанавливать скорость записи спектра, а также записывать определенные участки спектра на всю длину регистрационной бумаги.

3.2. Подготовка спектрофотометра к работе

Для проведения спектрофотометрических исследований необходимо выполнить следующие операции:

- кнопкой "Питание" включить спектрофотометр;
- окошки кветного отсека освободить от сушильных патронов;
- на каретке абсцисс самописца укрепить **лист** бумаги;
- выбрать ширину щели монохроматора, коэффициент и режим усиления сигналов, постоянную времени пера самописца, коэффициент автоматического замедления;
- установить масштаб записи по оси абсцисс и время записи спектра;
- кнопкой "быстро назад" довести каретку самописца до ее правого упора, проверяя исходное показание лимба;
- в кюветном отделении в задний держатель вставить эталонную пробу, а в передний - исследуемую пробу;
- совместить перо с началом бумаги;
- кнопкой "Пуск" начать развертывание спектра.

3.3. Оптимизация режима работы спектрофотометра

При работе на спектрофотометре оператор может регулировать: разрешение спектрофотометра (определяется шириной щели монохроматора);

уровень шума при записи спектра (определяется усилением);
скорость сканирования (определяется временем, в течение которого происходит запись спектра);

Взаимную зависимость ширины спектральной полосы пропускания монохроматора спектрофотометра $\Delta\nu$, погрешности определения величины пропускания излучения Π и скорости развертывания спектра C можно выразить соотношением:

$$\frac{(\Delta\nu)^5 \Pi^2}{C} = const$$

Из соотношения следует, что увеличение разрешающей способности прибора при постоянной скорости развертки спектра приводит к росту погрешности измерения оптической плотности. Следовательно, для получения высокоточного спектра с максимальным разрешением необходимо значительно увеличить время сканирования. Для повышения чувствительности прибора приходится уменьшать разрешающую способность, одновременно увеличивая ширину спектральной щели и уменьшая усиления прибора.

Коэффициент усиления прибора выбирается с учетом необходимого соотношения сигнал-шум. При высоких коэффициентах усиления перо постоянно "дрожит" и (даже в отсутствие сигнала) пишет "пилообразную" линию, а при наличии полезного сигнала может даже исказить его. При малых коэффициентах усиления перо оставляет на бумаге гладкий след, что указывает на "вялость" следящей системы. При нормальном выбранном коэффициенте усиления перо должно совершать колебания в пределах ± 0.5 мм от базовой линии.

3.4. Приготовление образцов для спектроскопии

Для изучения спектральных характеристик твердых веществ применяют в основном методику регистрации ИК-спектров поглощения. Поэтому успех спектрофотометрического исследования в решающей степени зависит от качества и способа приготовления пробы. В большинстве случаев используются три методики приготовления проб, а именно:

- растирания образца с вазелиновым маслом;
- прессования таблеток с бромистым калием;
- приготовления пленок.

При использовании всех методик исследуемые образцы необходимо растирать до тех пор, пока их размер не станет меньше длины волны ИК-излучения (2,5 - 25 мкм).

3.4.1. Приготовление суспензий образцов с вазелиновым маслом. Навеску образца (обычно не более 10-20 мг) растирают в агатовой ступке пестиком вначале медленно, а затем быстрее, превращая ее в тонкий порошок. Далее образец собирают на дне ступки в плотную лепешечку, добавляя каплю вазелинового масла. Затем растирание продолжают до получения однородной полупрозрачной пасты. Последняя переносится тонким слоем на стекло из КВг с помощью шпателя. Паста должна закрывать участок стекла размером 15 x 25 мм. Стекло помещают в кюветодержатель, размещенный в кюветном отделении спектрофотометра. Недостаток данной методики заключается в том, что в спектре вазелинового масла наблюдаются полосы поглощения при частотах 3000 см^{-1} и $1400 - 1500\text{ см}^{-1}$. Этот факт необходимо учитывать при интерпретации спектров неизвестных веществ.

3.4.2. Приготовление таблеток с бромистым калием. В соответствии с методикой приготовления таблеток с бромистым калием образец перемешивается с порошком бромида кадмия. Предварительно его тщательно растирают в ступке и прокаливают для удаления воды на воздухе в муфеле в течение 10 ч при температуре $300/400^\circ\text{C}$. Навеску (100 мг) прокаленного КВг смешивают с 10-20 мг анализируемого вещества. Далее из образовавшейся смеси берут навеску 10 мг и смешивают с 300-400 мг чистого прокаленного КВг. Образовавшуюся смесь прессуют в вакуумной пресс-форме при давлении 5-10 т/см² в прозрачные диски.

Последние размещают в кюветодержателе, который затем помещают в кюветное отделение спектрофотометра.

К недостатку метода следует отнести то, что в процессе прессования таблеток ряд веществ может вступать во взаимодействие с бромистым калием.

3.4.3. Метод приготовления пленок. Исследуемое вещество растирают в ступке, добавляя в нее легколетучую жидкость (ацетон, спирт, четыреххлористый углерод). Далее пипеткой собирают частицы, находящиеся в верхнем слое жидкости, и наносят их на стекло из бромистого калия, хлористого натрия или фтористого кальция. Жидкость испаряется при легком нагревании в лучах лампы накаливания или в потоке воздуха. Нанесение повторяют до тех пор, пока на солевой пластинке не образуется равномерный слой.

ВНИМАНИЕ! Категорически запрещается промывать кюветы и солевые пластинки водой. Для удаления образца с пластинок следует использовать вату, смоченную четыреххлористым углеродом.

4. Ход выполнения работы

1) Подготовить к работе спектрофотометр согласно разд. 3.

2) Установить бланк для записи ИК-спектра на каретке спектрофотометра.

Для этого:

- поднять на краю каретки две защелки;
- положить на каретку бланк;
- установить перо самописца;
- на правой стенке спектрофотометра открыть шторку под которой находятся шестерни управления самописцем. Вращая ручки на шестернях установить лимб монохроматора (стеклянное окошко на верхней крышке спектрофотометра) на отметку 4000 см^{-1} ;
- передвигая бланк установить его таким образом, чтобы перо находилось на левой границе разграфленной области бланка;
- придерживая бланк закрыть защелки

Внимание: Данные операции производятся только при замене бланка

3) Записать ИК-спектр вазелинового масла.

4) Подготовить образец в соответствии с выбранной методикой, закрепить его в держателе и ввести в канал образцов спектрофотометра .

5) В канал сравнения (дальний от края спектрофотометра) поместить ослабитель потока и с помощью специального винта скомпенсировать потери излучения на образце. Вращением винта на ослабителе потока перо самописца при этом необходимо установить на шкале пропускания на уровне примерно 70-80%.

6) Подобрать режим работы спектрофотометра (подразд. 2.2). Записать спектр изучаемого соединения. В том случае, если самые интенсивные полосы образца выходят за диапазон пропускания, равный 5 - 30%, образец следует подготовить повторно и вновь записать спектр.

7) При работе с суспензией в вазелиновом масле отметить на спектре звездочками максимумы полос поглощения вазелинового масла.

8) Составить таблицу, в которую занести значения волновых чисел, соответствующих максимумам полос поглощения (в см^{-1}) и интенсивность полос (в % пропускания).

9) Идентифицировать исследуемое вещество, используя табл. 1 и 2 и данные, а также каталог ИК-спектров имеющийся в лаборатории.

Таблица 1- Характеристические частоты

Диапазон, см^{-1} (мкм)	Спектральная информация
3600—2500 (2,78-4,00)	Валентные колебания атомов H, присоединенных к атомам C, O, N и S; все колебания достаточно интенсивны, за исключением S—H (сл.). Слабые полосы могут также оказаться обертонами полос из диапазона 1600 см^{-1} (6,6 мкм)
2400-2100 (4,16-4,76)	Валентные колебания тройных связей ($\text{C}\equiv\text{C}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{N}\equiv\text{C}$, $\text{N}\equiv\text{N}-$); кроме того, валентные колебания связей C-D, O-D, P-H и Si-H
2200—1900 (4,55-5,27)	Валентные колебания кумулированных двойных связей ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{C}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$, CO_2 , N_3^-), а также связей $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$. Изоцианаты ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) поглощают при несколько более высоких частотах ($2240—2275 \text{ см}^{-1}$)
1850—1750 (5,41-5,71)	Валентные колебания карбонильной группы для ангидридов и галогенангидридов карбоновых кислот, ацилперекисей, а также алкил- и арилкарбонатов
1780—1600 (5,61-16,22)	Валентные колебания карбонильной группы для кетонов, альдегидов, карбоновых кислот, сложных эфиров (лактонов) и амидов (лактамов) (полоса амид I)
1700-1500 (5,89-6,68)	Валентные колебания двойных связей: $\text{C}=\text{C}$ (в олефинах и ароматических соединениях). $\text{C}=\text{N}$, $-\text{N}=\text{Q}$, $-\text{NO}_2$ (асим.), $\text{C}=\text{NR}_2$
1650-1450 (6,06-6,89)	Деформационные колебания связи N—H (амины, ионы аммония, амиды — полоса амид II); валентные колебания связи $\text{N}=\text{N}$ (<i>транс</i> $1440—1410 \text{ см}^{-1}$; <i>цис</i> 1510 см^{-1})
1450-1300 (6,89-7,69)	Деформационные колебания связи C—H при sp^3 гибридизации; валентные колебания группы $-\text{NO}_2$ (сим.) ($1320—1380 \text{ см}^{-1}$)
1400—1300 (7,14-7.69)	Валентные (асим.) колебания связи S=O для сульфонов, сульфамидов, сульфатов, сульфонилогалогенидов; симметричные валентные колебания связи S=O $1000—1200 \text{ см}^{-1}$ (10,00—8,50 мкм)
1300-1250 (7,69—8,00)	Деформационные колебания связи O—H; валентные колебания связи C—N в амидах (полоса амид III)

1300—1000 (7,69-10,00)	Деформационные, а также валентные колебания связи С—О (спирты, простые эфиры, ацетали, кетали, сложные эфиры, кислоты); валентные колебания связи С—N (амины); валентные колебания связи С=S (тионы); валентные колебания связи Р=O; валентные колебания связи С—F
1100—1000 (9,09-10,00)	Валентные колебания связи S=O; валентные колебания связи Si—O; валентные (или деформационные) колебания связи Р—O—C и Р—OH. Симметричные валентные колебания связи S=O для сульфонов, сульфамидов, сульфоноватов; в сульфонил-галогенидах эти колебания наблюдаются в диапазоне 1000—1200 см ⁻¹ (10,0—8,50 мкм)
1000—800 (10,00-12,50)	Деформационные (изгибные) колебания связи С—Н в алкенах (колебания <i>цис-связей</i> HC=CH часто происходят в диапазоне 690—700 см ⁻¹ , но, вообще говоря, их диапазон неустойчив и плохо определен)

Таблица 2 - Характеристические частоты неорганических ионов

Соединение	Волновое число, см ⁻¹ (мкм)
NH ₄ ⁺	3300-3030 (3,03-3,30) (оч. с.) 1430-1390 (7,00-7,20) (с.)
CN ⁻ , SCN ⁻ , NCO ⁻	2200-2000 (4,55-5,00) (с.)
CO ₃ ²⁻	1450-1410 (6,90-7,09) (с.) 880—860 (11,36—11,63) (ср.)
NO ₂ ⁻	1250-1230 (8,00-8,13) (оч. с.) 840—800 (11,90—12,50) (сл.)
NO ₃ ⁻	1380—1350 (7,25—7,42) (оч. с.) 840-815 (11,90-12,27) (ср.)
Силикаты	1100-900 (9,09-11,11) (с.)
SO ₃ ²⁻	990-930 (10,10-10,75) (ср.) 680-620 (14,70-16,13) (оч. с.)
SO ₄ ²⁻	1130-1080 (8,85-9,26) (оч. с.) 680—610 (14,70—16,39) (с.)
HSO ₄ ⁻	1200—1050 (8,33—9,52) (две полосы, ср.) 870-850 (11,49-11,76) (ср.) 600-570 (16,67-17,53) (с.)
PO ₄ ³⁻	1025—1000 (9,76—10,00) (две полосы, с.)
HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	1100-1000 (9,09-10,00) (с.) 1000—800 (10,00—12,50) (ср.)

Контрольные вопросы

1. В чем заключается принцип спектроскопии?
2. При каком условии происходит переход системы из основного состояния в возбужденное?

3. Запишите уравнение взаимосвязи энергии излучения и состояния системы при переходе ее из основного состояния в возбужденное
4. Каким соотношением связана постоянная Больцмана и универсальная газовая постоянная?
5. Какое явление связано с абсорбцией излучения?
6. Что такое спонтанная эмиссия?
7. Чем обусловлена ширина линий в спектре?
8. Что такое безизлучательный переход?
9. Что такое волновое число?
10. Какие колебания в молекуле относятся к деформационным и валентным?
11. Что такое характеристические или групповые колебания?
12. Что применяют в качестве источника и приёмника ИК-излучения в спектрофотометре?
13. От каких величин зависит оптическая плотность D ?
14. В какой последовательности производится идентификация вещества методом ИК-спектроскопии?
15. Перечислите достоинства и недостатки методик приготовления образцов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Определение гидростатической плотности керамических материалов.

Цель работы: определение влияния геометрических факторов на свойства материалов

1. Теоретическая часть

Высокие пьезоэлектрические свойства элементов, изготовленных из пьезокерамических материалов, нашли широкое применение в электронной технике, радиотехнике, приборостроении, измерительной и вычислительной, медицинской технике и др. областях.

Технология пьезокерамики включает в себя два самостоятельных раздела: технологию пьезокерамических материалов и технологию керамических пьезоэлементов. Первая - тяготеет к химической, вторая - к электрокерамической отрасли. Вполне очевидно, что обе технологии неразрывно связаны между собой, ведь качество изготавливаемых изделий напрямую зависит, в первую очередь, от качества пьезокерамического материала, а уже потом от соблюдения технологических операций получения пьезокерамических изделий (рис.1).



При оценке свойств пьезокерамических материалов следует учитывать специфическую особенность пьезокерамического производства: состав, структуру, технические параметры, которые могут предопределить изменение свойств.

Большинство практически важных сегнетоэлектриков в настоящее время изготавливается, изучается и используется в технике в виде поликристаллических образцов, свойства которых являются некоторыми усредненными свойствами тех микрокристаллов, из которых состоят эти поликристаллы.

Рисунок 1. Технологическая схема получения пьезокерамических элементов

Сегнетокерамика является поликристаллическим телом, в неполяризованном состоянии не обладает пьезоэффектом, что связано с хаотическим распределением полярных осей отдельных

кристаллионов в ней, и приобретает пьезоэлектрические свойства лишь после воздействия на нее сильного постоянного поля; сегнетокерамика, таким образом, становится пьезокерамикой.

При оценке свойств пьезокерамики следует учитывать специфическую особенность пьезокерамического производства, в котором синтезированные при высокой температуре (800 – 960⁰С) материалы в последующем, в изделиях, подвергаются повторной термообработке при высокой температуре (1200 - 1360⁰С) и поляризуются в сильном электрическом поле. Каждый из указанных технологических процессов производства в зависимости от режимов и условий его выполнения может предопределить изменение свойств (как правило, ухудшение параметров) в сравнении с параметрами, которыми характеризуются собственно пьезокерамические материалы.

Первостепенная задача, решаемая при получении керамических заготовок – их максимальная плотность (ρ), минимальная пористость (Π), отсутствие потерь оксида свинца (PbO) с поверхности.

Наиболее ответственными технологическими стадиями обеспечивающими максимальное значение плотности – прессование заготовок и их обжиг.

При прессовании заготовок (одноосном, гидростатическом) необходимо подобрать оптимальное давление прессования, исключить недопрессовку (определяется в керосине по наличию или отсутствию пузырьков) или перепрессовку (определяется визуально по торцам).

При обжиге необходимо обеспечить оптимальные режимы подъема температуры (в зависимости от размера заготовок), температуры (в зависимости от марки материала) и времени выдержки.

На рисунке 2 приведен пример кривой измерения температуры во время обжига.

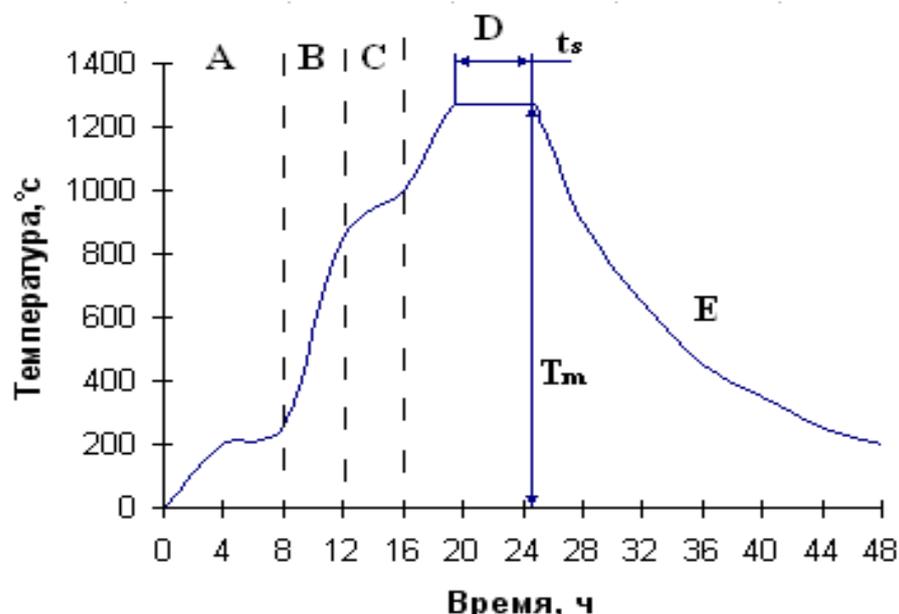


Рисунок 2 - Пример кривой измерения температуры во время обжига:
 А – сушка; В – подъем температуры до 900°C (скорость ~200°/час);
 С – подъем температуры до 1100°C (~50°/час); D – выдержка при максимальной температуре; E – охлаждение.

Участок А – период сушки, характеризуемый относительно длительной выдержкой при $t = 150 - 200^{\circ}\text{C}$ с целью удаления из заготовок влаги и органической связки. Чем больший объем печи заполнен образцом, тем более осторожно в этом периоде следует поднимать температуру. Участок В – это период подъема температуры. Чем больше габариты изделия, тем медленнее следует проводить подъем температуры, особенно в интервале температур 900 - 1100°C (участок С), где имеет место интенсивная усадка. Участок D на рисунке – период выдержки при максимальной температуре, который обычно длится 2,5 – 3 часа. В этот период весьма важно точно поддерживать заданную температуру. Одна из целей выдержки при t_{\max} – выравнивание температуры в разных частях печи. Если в период выдержки даже на короткое время повысится температура, то не следует полагать, что условия обжига не изменились. Дело в том, что с ростом температуры интенсивнее проходят твердофазные реакции. С другой стороны,

понижение температуры в этот период может не сказаться на качестве обжигаемых образцов, если на соответствующее время продлить период выдержки при максимальной температуре.

Для предупреждения потерь оксида свинца при спекании используют засыпки (30% PbO + 70% ZrO₂), если температура превышает 1200⁰С.

Обжиг является главным объектом исследований по вопросу оптимизации технологии изготовления пьезокерамики. Использование кислородной атмосферы при спекании позволяют получить плотность образцов ~ 98% от теоретической за счет залечивания пор кислородом. При этом производительность установок значительно превышает таковую при горячем прессовании, являющемся самым экспрессным методом. Существенным недостатком этих методов является относительно большая энергоемкость процесса.

Введение легкоплавких стеклообразующих добавок приводит к снижению температуры спекания, но при этом не наблюдается улучшение свойств.

Определяемые гидростатическая плотность, водопоглощение и пористость являются количественной оценкой качества спеченной керамики, а поскольку значение плотности входит в формулы по расчету электрофизических свойств, то и пьезокерамики.

2. Методика определения плотности, водопоглощения и пористости

2.1 Рекомендуемые средства измерений.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104-80, класс точности 2, предел взвешивания до 200 г, с приспособлением для гидростатического взвешивания.

Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру (120 – 150)⁰С.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919-83 или другая с аналогичными характеристиками.

Стакан В-1-250 ТС по ГОСТ 25336-82 или любой другой термостойкий стакан.

2.2 Материалы и реактивы.

Проволочная подвеска.

Пинцет.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Фильтровальная бумага.

Керамические элементы различной формы, размеров из различных пьезокерамических материалов.

2.3 Проведение определения

Пьезокерамические элементы, в качестве трех штук, не прошедшие металлизацию и поляризацию, кипятят в стакане с дистиллированной воде в

течение (1,5-2,0)ч, охлаждают до комнатной температуры, извлекают из воды пинцетом. Прокипяченные пьезокерамические элементы помещают поочередно на проволочную подвеску и погружают с проволочной подвеской в стакан с водой так, чтобы пьезокерамический элемент был полностью покрыт водой. Взвешивают с погрешностью до четвертого десятичного знака отдельно каждый пьезоэлемент с подвеской и подвеску в воде. Затем пьезоэлементы промокают фильтровальной бумагой и взвешивают с такой же погрешностью. Далее пьезоэлементы высушивают при температуре (120-150)⁰С в течение (1,5-2,0)ч и взвешивают каждый пьезокерамический элемент с погрешностью до четвертого знака.

2.4 Обработка результатов

Плотность керамики вычисляется по формуле: $\rho_{\text{гидр.}} = \frac{m_2}{m_2 - m_0 + m_3} \cdot \rho_{\text{воды}}$

Водопоглощение находят из соотношения: $S = \frac{m_2}{m_2 - m_0 + m_3}$

И, наконец, пористость определяется по формуле: $P = \left(1 - \frac{S}{\rho_{\text{гидр.}}}\right) \cdot 100\%$

где m_0 - масса пьезокерамического элемента с подвеской в воде, г;

m_1 - масса влажных образцов, г;

m_2 - масса сухих образцов, г;

m_3 - масса подвески, г;

$\rho_{\text{воды}}$ - плотность воды, г/см³.

Результаты определения сводятся в таблицу.

№ п/п	m_0 , г	m_1 , г	m_2 , г	m_3 , г	$\rho_{\text{воды}}$, г/см ³	$\rho_{\text{гидр.}}$, г/см ³	S	П, %

Пределы допускаемого значения относительной суммарной погрешности результата $\pm 2,0\%$ при доверительной вероятности 0,95.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение плотности, водопоглощения и пористости трех керамических элементов.

Контрольные вопросы.

1. Дайте определение теоретической плотности твердого тела.
2. Что такое геометрическая плотность?
3. Дайте определение пористости твердого тела?
4. Какие условия изготовления керамики определяют в решающей степени пористость керамических материалов?
5. Что такое пьезокерамика? пьезокерамические элементы?

6. В чем разница между открытой и закрытой пористостью?
7. Какие методы применяются для производства керамики с заданной пористостью?
8. Какие методы определения пористости, кроме приведенных в работе, используются?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Определение электрофизических параметров (свойств) функциональной керамики.

1. Теоретическая часть

Сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и родственные им вещества в виде монокристаллов, керамики, пленок и композитов нашли широкое применение в телефонах, микрофонах, звукоснимателях, ультразвуковых устройствах, предназначенных для интенсификации технологических процессов, сейсмоприемниках, системах зажигания двигателей внутреннего сгорания, плоских видеозэкранах, высоковольтных трансформаторах, аппаратах медицинской диагностики, устройствах звуковидения, гироскопах и многих других устройствах.

Широкое использование материалов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) объясняется как высокими пьезоэлектрическими параметрами этих материалов, так и возможностью изменять их в широких пределах. Последнее в значительной степени обусловлено почти неограниченным изоморфизмом, присущим твердым растворам ЦТС.

Достижения в области создания пьезокерамических материалов и изделий из них обязаны систематическим исследованиям взаимосвязи: «состав – структура – свойства» в соединениях и системах твердых растворов, обладающих пьезоэлектрическим эффектом.

Пьезоэлектрический эффект – способность некоторых кристаллических материалов генерировать электрический заряд, пропорциональный механическому напряжению.

Многолетний опыт, накопленный в результате систематических разработок пьезокерамических материалов на основе многокомпонентных систем твердых растворов ЦТС, привел к очень важному выводу о наличии границы морфотропности при определенных соотношениях ZrO_2/TiO_2 , сопровождающийся экстремальными значениями электрофизических свойств для твердых растворов, отвечающих данному переходу. Морфотропная область при этом рассматривается

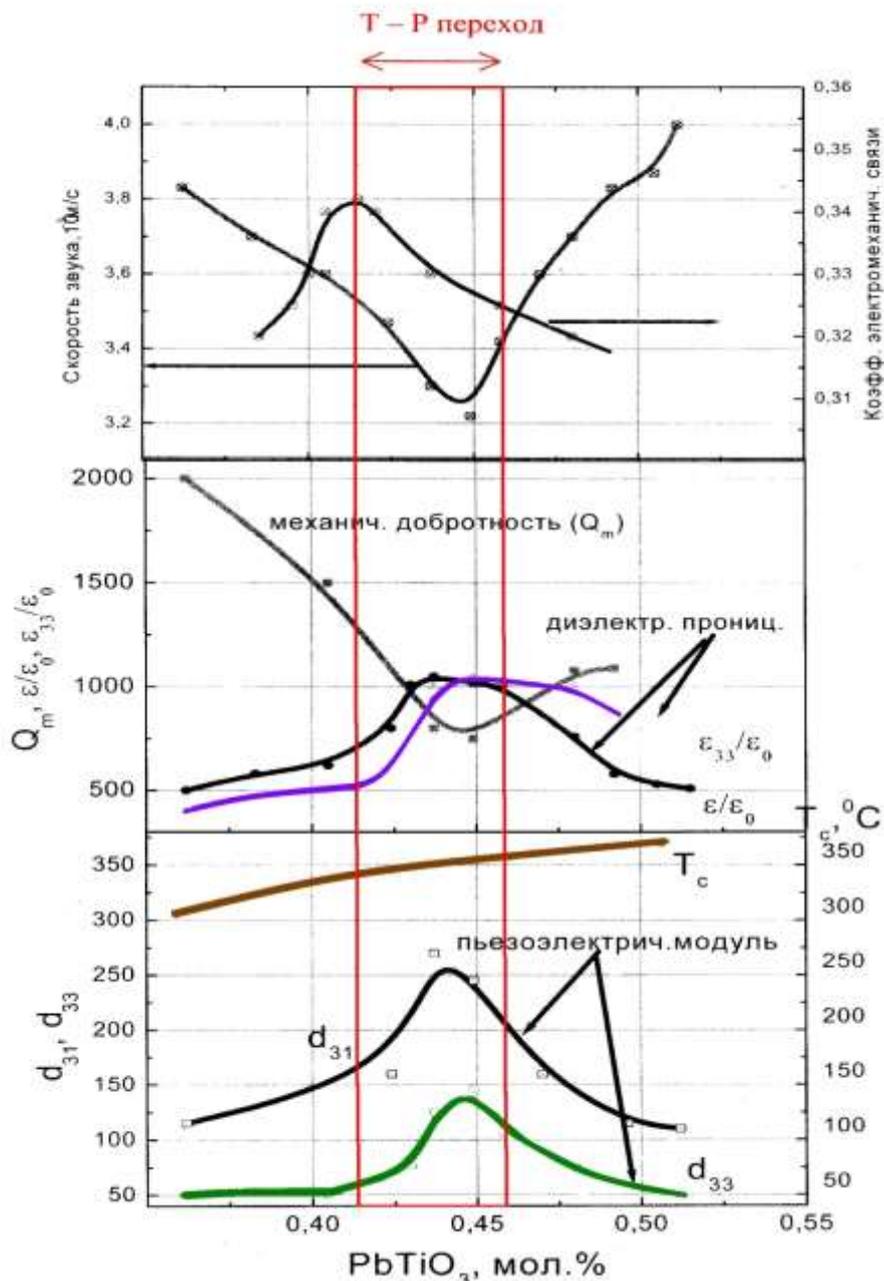


Рисунок 1. Электрофизические свойства пьезокерамики системы $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_2$ в области тетрагонально-ромбоэдрического перехода.

как важный ориентир, делящий систему на области ромбоэдрической и тетрагональной фаз (рис. 1).

Критерием качества пьезокерамики являются электрофизические свойства, которые характеризуют состав, структуру и область применения. Перечень основных обязательных параметров, характеризующих пьезокерамику, следующий:

ϵ_{33}^T/ϵ - диэлектрическая проницаемость;

$\text{tg}\delta, \%$ - тангенс угла диэлектрических потерь (качество электродов, потери на вихревые токи);

K_p - коэффициент электромеханической связи, характеризует активность;

$D_{31} \cdot 10^{12}$, Кл/Н - пьезоэлектрический модуль (активность);

$U_{зв}, \text{м/с}$ - скорость звука (акустический параметр);

Q_m – механическая добротность (категория материала).

Выявлен ряд закономерностей, связывающих состав, структуру и свойства в исследуемых системах ЦТС. Основные из них следующие:

1. Тетрагонально - ромбоэдрический переход не является скачкообразным, а осуществляется в довольно широком интервале концентраций компонентов (мол. доля 2-15%) в зависимости от состава.

2. Свойства твердых растворов, относящихся к области Т-Р перехода определяются свойствами преобладающей фазы и лишь в узкой области концентраций, отвечающей центру перехода, могут проявляться свойства обеих фаз.

3. Наблюдается заметное отличие в свойствах твердых растворов, относящихся к тетрагональной или ромбоэдрической фазе (или с преимущественным содержанием одной из фаз):

- $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ в случае тетрагональной фазы растет при поляризации, в случае ромбоэдрической – уменьшается;
- $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$, $tg\delta$ в зависимости от напряженности поля у керамики ромбоэдрических твердых растворов имеют более резкую зависимость и достигают насыщения в более слабых полях;
- поляризация образцов твердых растворов с преимущественным содержанием ромбоэдрической фазы осуществляется в электрическом поле с более низкой напряженностью;
- изменения большинства пьезоэлектрических характеристик в интервале температур (например, от -60 до $+60^\circ\text{C}$) более значительные в случае ромбоэдрической фазы.

4. Частичное замещение в ЦТС свинца стронцием смещают центр тетрагонально-ромбического перехода в ромбоэдрическую фазу, а также способствует снижению частотной зависимости от температуры для большинства «сегнетожестких» растворов.

Анализ выявленных закономерностей позволил установить возможности управления свойствами твердых растворов в широких пределах путем изменения заданного соотношения тетрагональной и ромбоэдрических фаз при одновременном введении добавок сложного состава.

В результате такого подхода были разработаны новые пьезокерамические материалы, не уступающие импортным аналогам по электрофизическим параметрам, охватывающим практически все области применения таблица 1.

Природа возникновения электрофизических свойств у пьезосегнетоэлектриках связана со способностью (по определению) сегнетоэлектриков, которыми являются нелинейные твердые диэлектрики, иметь (в определенном интервале температур) спонтанную (самопроизвольную) поляризацию P_s в отсутствие внешнего поля и разбиваемые на отдельно спонтанно поляризованные области – домены.

2. Методика определения электрофизических свойств пьезокерамических элементов

2.1. Рекомендуемые средства измерений.

Рекомендуемые средства измерений для определения электрофизических параметров пьезокерамических элементов представлены в таблице 2.

2.2. Условия проведения измерений.

Все испытания проводят при температуре (298 ± 10) К $/(25 \pm 10)$ °С/, относительной влажности воздуха $(1 \cdot 10^5 \pm 4 \cdot 10^3)$ Па $/(750 \pm 30)$ мм.рт.ст./.

Пьезокерамические элементы перед испытанием выдерживают не менее 2-х часов в вышеуказанных условиях.

2.3. Проведение испытаний и обработка результатов

Электрофизические параметры пьезокерамических элементов определяют, измеряя электрическую емкость $C, \text{нФ}$, тангенс угла диэлектрических потерь в слабых полях $\text{tg}\delta$, резонансную f_r , кГц и антирезонансную f_a , кГц частоты, напряжение на резонансной частоте $I_r, \text{В}$.

Определение электрической емкости C .

Таблица 1 - Основные электрофизические параметры пьезокерамических материалов

Индекс материала	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	$\text{tg}\delta$	K_p	Q_m	$d_{31} \cdot 10^{12}$, Кл/Н	$d_{33} \cdot 10^{12}$, Кл/Н	$\Delta f/f$, $(-60 \pm 85)^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta$, 1кВ/см	T_k , °С
Сегнетомягкие материалы									
ЦТСС _Т -2	3000±300	≤0,02	≥0,63	≥50	≥240	≥630	-	-	≥190
ЦТС _Т БС-1	4100±410	≤0,02	≥0,62	≥40	≥300	600-800	-	≤0,070	170±10
ЦТС _Т БС-3	5000±500	≤0,04	≥0,60	≥30	≥270	800-1000	-	-	150±10
ЦТС _Т БС-3/1	5200±520	≤0,04	≥0,65	≥20	≥300	1000-1300	-	-	150±10
Материалы средней жесткости									
ЦТС _Т БС-2	2200±300	≤0,008	≥0,58	≥450	≥180	350-450	-	≤0,012	210±10
Сегнетожесткие материалы									
ЦТСС _Т -3	1400±140	≤0,0055	≥0,55	≥800	≥140	270-350	-	≤0,010	210±10
ЦТСС _Т -5	1000±200	≤0,009	≥0,50	≥800	≥90	≥230	≤0,80	≤0,011	295±10
ЦТС _Т БС-4	≥	≤0,008	≥0,52	≥900	≥100	≥300	≤0,60	≤0,012	270±10
ЦТС _Т БС-6	≥	≤0,006	≥0,57	≥800	≥120	≥300	-	-	285±10
Ц _к НЦТС	1150±100	≤0,007	≥0,50	≥1500	≥100	≥300	-	≤0,010	270±10
ЦТБС-6	500±50	≤0,007	≥0,52	≥1100	≥70	≥200	-	≤0,010	≥330
ЦТС-33	470±40	≤0,007	≥0,27	≥1600	-	-	≤0,30	-	405±10
ЦТС-40	350±20	≤0,006	≥0,22	≥1900	-	-	≤0,45	-	340±10
ЦТС-42	260±25	≤0,006	≥0,27	≥2300	-	-	≤0,60	-	320±10
ЦТС-42-1	370±40	≤0,006	≥0,42	≥1200	-	-	≤0,60	-	330±10
ЦТС-43	670±50	≤0,007	≥0,35	≥1400	-	-	≤0,35	-	335±10
ЦТС-44	250±30	≤0,008	≥0,17	≥1400	-	-	≤0,20	-	310±10
ЦТСС _Т -8	650±100	≤0,008	≥0,52	≥850	-	-	≤0,50	-	315±10

Таблица 2 - Рекомендуемые приборы и приспособления

№ п/п	Приборы, приспособления	Тип	Погрешность измерения	Диапазон измерения
1	Генератор сигналов высокочастотный	ГЗ-112/1	Напряжение и частота контролируются частотомером и милливольтметром	Частота 10Гц-10МГц Напряжение 5В
2	Частоталер электроносчетный	ЧЗ-3 З	$\pm 1 \cdot 10^{-7}$	от 10Гц до 10МГц
3	Милливольтметр, 2 шт.	ВЗ-38 А	$\pm 2,5\%$ на диапазоне 1мВ÷30мВ	от 100мкВ до 300В
4	Измеритель емкости цифровой	Е8-4	$\pm 0,001C \div 0,02 \div 1$ ед.счета	от 0,03пФ до 15,999мкФ от $5 \cdot 10^{-4}$ до $999 \cdot 10^{-4}$
5	Четырехполюсник держателем образцов	ОФИ-10/50-400	$R_1, R_1, R_4 \pm 2,0\%$ $R_3 \pm 0,5\%$	$R_1 + R_2 = 50$ Ом, $R_3 = 1,0$ Ом, $R_4 = 400$ Ом
6	Держатель образцов	ПР6.445.000 ПР6.497.000	Вносимая погрешность при измерении емкости -1%, тангенса угла диэлектрических потерь 1%	
7	Микрометр	МК ГОСТ6507-78	$\pm 0,004$ мм	(0÷25)мм
8	Штангенциркуль	Ш-1-125-0,1 ГОСТ 166-80	$\pm 0,1$ мм	(0÷125)мм

Примечание. Могут быть использованы другие приборы, если при этом обеспечивается заданная погрешность определения

Электрическую емкость C определяют с помощью измерителя емкости на частоте (1000 ± 200) Гц с погрешностью не более $\pm 1,0\%$. Структурная схема установки приведена на рисунке 2.



Р – измеритель емкости и тангенса; Е – держатель образца; ЭП – элемент пьезокерамический

Рисунок 2. Структурная схема установки измерения электрической емкости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Погрешность, вносимая держателем образца, не должна превышать 1,0% от величины электрической емкости.

Относительную диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ (где ϵ_0 - абсолютная диэлектрическая постоянная вакуума $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^9} \approx 8,846 \cdot 10^{-12}$)

вычисляют по формуле: $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = \frac{143,8 \cdot h \cdot C}{D^2}$,

где C – электрическая емкость пьезокерамического элемента, пФ;

h – толщина пьезокерамического элемента, мм;

D – диаметр диска, мм.

Диаметр (D) замеряется при помощи штангенциркуля, толщина (h) – при помощи микрометра.

Определение тангенса угла диэлектрических потерь в слабых полях.

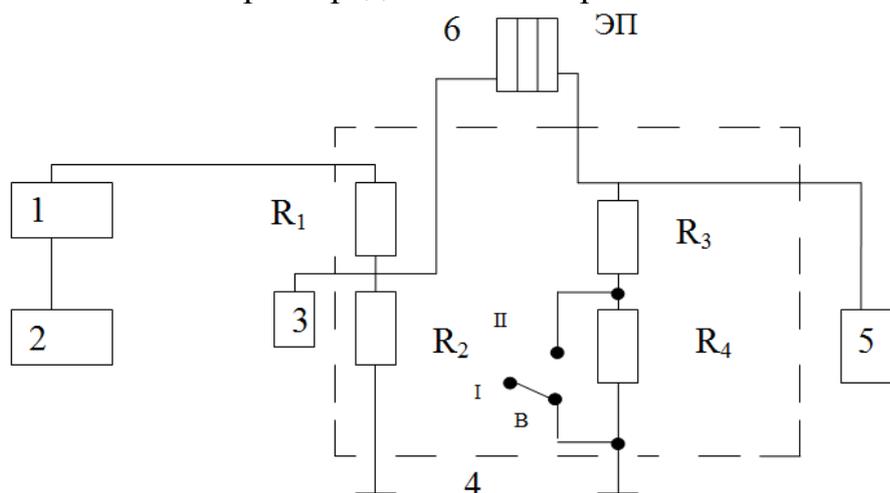
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta$ в слабых полях определяют при напряжении не более 18В на частоте (1000 ± 200) Гц путем замера показаний измерителя емкости одновременно с измерением электрической емкости (см. рис. 2.1) (следует заметить, что $tg\delta$ в случае пьезокерамики используется вместо проводимости (γ), связанного с ней соотношением: $\gamma = \frac{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \cdot f \cdot tg\delta}{1,8 \cdot 10^{10}}$).

Погрешность, вносимая держателем образца, не должна превышать 1,0% измеренного значения $tg\delta$ в слабых полях.

Предел допускаемого значения относительной суммарной погрешности результата определения тангенса угла диэлектрических потерь в слабых полях $\pm 10\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Определение пьезоэлектрического модуля d_{31} , коэффициента электромеханической связи K_p , скорости звука $U_{зв}$ и механической добротности Q_m .

Перечисленные параметры являются расчетными и определяются на основании измерений резонансной частоты f_r , напряжения на резонансной частоте I_r и антирезонансной частоты f_a амплитудным методом на установке, функциональная схема которой представлена на рис. 3.



1 – генератор сигналов; 2 – электронносчетный частотомер; 3 – милливольтметр; 4 – четырехполюсник; $R_1 + R_2 = R$ выхода генератора, 50 Ом; $R_2 = (0,1 \div 0,05) R_1$; $R_3 = 1$ Ом; $R_4 = 400$ Ом; 5 – милливольтметр; 6 – ЭП - испытуемый пьезокерамический элемент, вставленный в держатель; В – выключатель.

Рисунок 3. Функциональная схема определения f_r , I_r , f_a :

Пьезокерамический элемент устанавливают симметрично в держатель. Выключатель устанавливают в положение II. С генератора 1 на вход четырехполюсника 4 подают сигнал такого значения, чтобы на входе пьезокерамического элемента (на резисторе R_2) напряжение составило (100 ± 10) мВ. Напряжение $U_{вх}$ контролируют с помощью милливольтметра 3. Плавно изменяя частоту генератора 1, добиваются максимального отклонения стрелки милливольтметра 5, контролирующего напряжение на выходе пьезокерамического элемента (на резисторе R_3). Максимальное напряжение на милливольтметре 5 соответствует напряжению на резонансной частоте - f_r , В. При этом частота генератора, измеряемая частотомером 2, соответствует резонансной частоте f_r , кГц.

Для измерения антирезонансной частоты f_a выключатель В ставят в положение I. Плавным изменением частоты генератора в сторону ее увеличения от резонансной частоты f_r добиваются минимального показания милливольтметра 5, при этом частота генератора, измеряемая частотомером 2, соответствует антирезонансной частоте f_a , кГц.

Коэффициент электромеханической связи K_p находится по таблице 2.3, в зависимости от отношения разности между антирезонансной и резонансной частотами $f_a - f_r = \Delta f$ к резонансной частоте: $K_p = \varphi\left(\frac{\Delta f}{f_r}\right)$.

Таблица 3 - Определение коэффициента электромеханической связи K_p

$\delta_r = \frac{f_{AP} - f_P}{f_P}$	K_p									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,01	0,176	176	181	187	192	198	204	209	215	220
0,02	0,226	231	235	240	244	249	254	258	263	267
0,03	0,272	276	279	283	286	290	294	297	301	304
0,04	0,308	311	314	318	321	324	327	330	334	337
0,05	0,340	343	346	350	353	356	359	362	366	369
0,06	0,372	375	377	380	383	386	388	391	394	396
0,07	0,399	402	404	407	409	412	415	417	420	422
0,08	0,425	428	430	433	435	438	440	443	445	448
0,09	0,450	452	455	457	460	462	464	467	469	472
0,10	0,474	476	478	481	483	485	487	489	492	494
0,11	0,496	498	500	503	505	507	509	511	514	516
0,12	0,518	520	522	524	526	528	529	531	533	535
0,13	0,537	539	540	542	544	546	547	549	551	552
0,14	0,554	556	557	559	560	562	564	565	657	568
0,15	0,570	572	573	575	576	578	579	581	583	584
0,16	0,585	586	588	589	591	592	593	595	596	598
0,17	0,599	600	602	603	604	606	607	608	609	611
0,18	0,612	613	614	615	617	619	620	621	622	624
0,19	0,625	626	627	629	630	631	632	633	635	636

0,20	0,637	638	639	641	642	643	644	645	647	648
0,21	0,649	650	651	652	653	655	656	657	658	659
0,22	0,660	661	662	663	664	666	667	668	669	676
0,23	0,671	672	673	674	675	676	677	678	679	686
0,24	0,681	682	683	684	685	686	687	688	689	690
0,25	0,691	692	693	694	695	696	697	698	699	700
0,26	0,701	702	703	704	705	706	706	707	708	709
$\delta_r = \frac{f_{AP} - f_P}{f_P}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	K_p									

Пьезоэлектрический модуль d_{31} вычисляется по формуле:

$$d_{31} = \frac{A \cdot 3,162}{\sqrt{\rho} \cdot f_r \cdot D} \sqrt{\frac{\varepsilon_{33}^T}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\delta_r}{1 + B \cdot \delta_r}} \cdot 10^{-8} \text{ Кл/Н}$$

где :

$A = 1,91$ (для дисков); $1,60$ (для пластин); $2,34$ (для столиков);

$B = 1,45$ (для дисков и пластин); $1,53$ (для столбиков);

D – диаметр диска, мм;

ρ – гидростатическая плотность, г/см³;

f_r – резонансная частота, кГц;

δ_r – относительный резонансный промежуток, $\frac{\Delta f}{f_r}$;

$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ - относительная диэлектрическая проницаемость.

Предел допускаемого значения, относительной суммарной погрешности результата определения пьезоэлектрического модуля $\pm 3,0\%$, при доверительной вероятности 0,95.

Скорость звука $U_{зв}$ определяют, исходя из соотношения: $U_{зв} = \frac{2D \cdot f_r}{F}$, м/с где

F – коэффициент, равный 1,3.

Предел допускаемого значения относительной суммарной погрешности результата определения скорости звука $\pm 5,0\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Механическая добротность Q_m вычисляют по формуле:

$$Q_m = \frac{1 + 1,5\delta_r}{4\pi \cdot f_r \cdot C \cdot \delta_r \cdot R_r} \cdot 10^9,$$

Где

$R_r = R_H \left(\frac{I_{вх}}{I_r} - 1 \right)$ - сопротивление пьезоэлемента на резонансной частоте f_r ,

Ом;

R_H - сопротивление нагрузки измерительного четырехполосника, Ом (обычно 1÷2 Ом);

$I_{ВХ}$ – напряжение подаваемое на пьезоэлемент на частоте резонанса f_r , измеряемое милливольтметром 3,мВ (обычно 100 или 200 мВ);
 I_r – напряжение резонанса, измеряемое милливольтметром 5,мВ.

Предел допускаемого значения относительной суммарной погрешности результата определения механической добротности $\pm 10\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Результаты определения электрофизических свойств пьезоэлементов сводят в таблицу 4.

Таблица 2.4

№ п/п	Измеряемые параметры					Рассчитываемые параметры				
	C,нФ	$tg\delta$,%	f_r ,кГц	I_r ,мВ	f_a ,кГц	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	K_p	$d_{31} \cdot 10^{12}$ Кл/Н	$U_{зв}$,м/с	Q_m

За результат испытаний принимают средние арифметические значения электрофизических параметров, измеряемых пьезоэлементов.

Контрольные вопросы.

1. Дайте определение сегнетоэлектрикам.
2. Нарисуйте петлю гистерезиса, определите оси координат, охарактеризуйте особые точки пересечения петли гистерезиса с осями координат.
3. Дайте определение диполя и дипольного момента.
4. Что такое спонтанная поляризация и ее причины?
5. В чем состоит разница между сегнетомягкими и сегнетожесткими материалами?
6. Расшифруйте аббревиатуру ЦТС.
7. Какие свойства проявляют сегнетоэлектрики?
8. Что такое пьезоэлектрики?
9. Что такое относительная диэлектрическая постоянная материала?
10. От каких величин зависит пьезоэлектрический модуль?
11. Чем объясняются диэлектрические потери керамики?
12. В какой степени диэлектрические потери зависят от частоты поля и его напряженности?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Определение коэффициентов температуропроводности и теплопроводности керамических материалов

Цель работы: экспериментальное определение теплофизических характеристик керамических материалов по методу нагревания с постоянной скоростью

1. Теоретическая часть

При определении тепловых параметров методом нестационарного теплового потока используется решение дифференциальных уравнений теплопроводности которые имеют вид:

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\lambda \frac{\partial t}{\partial n} F, \\ C_p \rho \frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} - \frac{k-1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right) \quad (1)$$

где

$k=1, 2, 3$ соответственно для неограниченной пластины, цилиндра и шара;

r – текущая координата;

C_p – теплоемкость;

λ – коэффициент теплопроводности

ρ – плотность;

t – температура в точке твердого тела как функция времени τ и координаты r .

Решение этих уравнений относительно температуры в любой точке тела в заданный момент времени достаточно просто получаются для тел простой геометрической формы и для определенных граничных условий. При этом имеют место различные закономерности для зависимости температурного поля во времени. Для начального периода эти (в начале нагревания) зависимости отличаются сложным характером и математически выражаются бесконечными рядами. В последующей основной стадии процесс теплопроводности и изменении температуры во времени приобретает упорядоченный характер и математически описывается более простыми функциями, чем в начальной стадии, так как изменение температуры в каждой точке тела перестает зависеть от начальных условий.

Теория теплопроводности основной стадии процесса позволяет предложить методики исследования для отдельных тепловых свойств и их комплексов. Решения для этой стадии имеют различный вид в зависимости от рода граничных условий.

Если температура среды изменяется по линейному закону при нагревании тел с постоянной скоростью или тело нагревается постоянным тепловым потоком, то имеют место соотношения:

$$t_c = t_n + b \tau; \quad \alpha = \text{const}$$

где t_n – температура для начального момента времени;

b - скорость нагрева;

t_c - температура среды.

α – коэффициент теплоотдачи.

В этом случае температура в любой точке тела является линейной функцией времени, а распределение температуры в теле описывается параболой. Такой режим нагревания носит название **регулярного режима второго рода** или **квазистационарного тепловогорезима**.

2.Метод регулярного теплового режима второго рода

Рассмотрим симметричное нагревание тела простой геометрической формы имеющего начальную температуру $T = \text{CONST}$, равную температуре окружающей среды, которая затем изменяется во времени по линейному закону:

$$t_c = t_n + b \tau;$$

где $b = \frac{\partial t}{\partial \tau}$.

Теплообмен тела с окружающей средой описывается зависимостью ($T = \text{CONST}$)

$$-\lambda \left(\frac{\partial t}{\partial \tau} \right)_{r=R} = \alpha (t_c - t),$$

где λ – коэффициент теплопроводности.

Решение дифференциального уравнения теплопроводности при этих условиях приводит к следующей зависимости (2) для распределения температуры по толщине шара, цилиндра и пластины неограниченных размеров для любого момента времени:

$$T(r, \tau) = T_0 + \frac{bR_o^2}{a} \left\{ Fo - \frac{1}{2k} \left[\left(1 + \frac{2}{Bi} \right) - \frac{r^2}{R_o^2} \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{\mu_n^2} J_0 \left(\mu_n \frac{r}{R_o} \right) \exp(-\mu_n^2 Fo) \right\}. \quad (2)$$

где

$$Fo = \frac{a\tau}{R_o^2} \text{ – критерий Фурье;}$$

$$Bi = \frac{\beta R_o}{\lambda} - \text{критерий Био};$$

β – коэффициент конвективного теплообмена;

λ – коэффициент теплопроводности образца,

$k=1,2,3$ для пластины, цилиндра и шара,

$2R$ – характеристический размер,

T_0 – начальная температура.

По истечению некоторого промежутка времени, определяемого числом $Fo > 0$, ряд становится настолько быстросходящимся, что изменение температуры описывается двумя первыми членами:

$$T(r, \tau) = T_0 + \frac{bR_o^2}{a} \left\{ Fo - \frac{1}{2k} \left[\left(1 + \frac{2}{Bi} \right) - \frac{r^2}{R_o^2} \right] \right\} \quad (3)$$

Следовательно, в этом случае температурное поле перестает зависеть от особенностей начального теплового состояния тела и принимает упорядоченный характер. Изменение температуры во времени во всех точках тела происходит по линейному закону со скоростью, равной скорости изменения температуры окружающей среды. Характер изменения температуры тела во времени при регулярном режиме второго рода показан на рисунке.

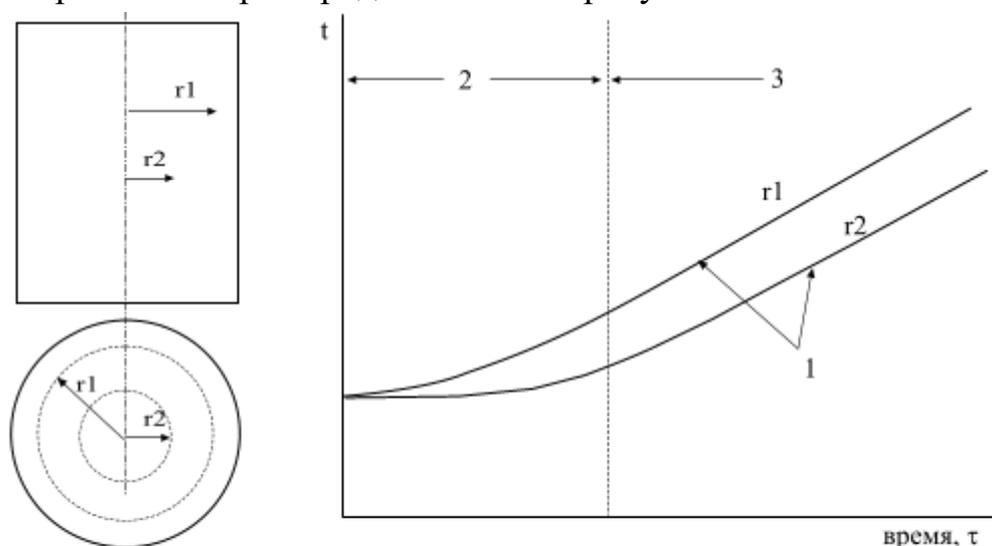


Рис. 1. Изменение температуры во времени при регулярном режиме второго рода
1 - температура тело в разных его точках, 2 - начальная стадия,
2 - область регулярного нагрева.

Из зависимости (3) может быть получено расчетное уравнение для удельной теплоемкости. Для этого рассматривается избыточная температура на поверхности тела:

$$\Theta = t_c - t_n = b\tau - \frac{bRC_p\rho}{k\alpha},$$

откуда
$$C_p = \frac{k\alpha(t-t_c)}{bR\rho}$$

где $t = t_n + b\tau$

Если температура линейно изменяется во времени, то $t_c = t_n + b\tau$

$$\Theta = \frac{bR_o^2}{a} \left\{ Fo - \frac{1}{2k} \left[1 - \frac{r^2}{R_o^2} \right] \right\}$$

Полученная зависимость позволяет найти расчетное уравнение для коэффициента температуропроводности. Для этого находят избыточные температуры двух произвольных точек по поперечному сечению тела для одного и того же момента времени, а затем выражается их разность как

$$\Delta t_R = \Theta_1 - \Theta_2 = \frac{bR_o^2}{a} \left\{ \frac{1}{2k} \left[\frac{r_1^2}{R_o^2} - \frac{r_2^2}{R_o^2} \right] \right\},$$

или

$$\Delta t_R = \frac{bR_o^2}{a} (r_1^2 - r_2^2).$$

Разность температур между центром образца и его поверхности которая в квазистационарном режиме постоянна и зависит от скорости нагревания и коэффициента температуропроводности:

$$a = \frac{b}{2k} \frac{(r_1^2 - r_2^2)}{\Delta t_R}$$

Следовательно, для определения коэффициента температуропроводности достаточно измерить перепад температур по сечению образца и скорость нагрева при известных значениях координат, форме и размерах тела.

По определению

$$b = \frac{\Delta t_R}{\Delta \tau_R}.$$

Следовательно:

$$a = \frac{r_1^2 - r_2^2}{2k\Delta \tau_R}. \quad (4)$$

Если измерение температуры производить в центре образца и на его поверхности, то:

$$a = \frac{R^2}{2k\Delta\tau_R} \quad (5)$$

где

$\Delta\tau_R$ – время запаздывания, представляющее собой промежуток времени, необходимый для того, чтобы температура на оси тела приняла значение, равное температуре его поверхности,

R – величина, зависящая от геометрической формы образца (радиус шара или цилиндра, половина толщины пластины).

Влияние возможных температурных изменений по длине цилиндрического образца учитывается поправкой:

$$a_{\text{исправленное}} = a(1 + \sigma_l)$$

$$\sigma_l = \frac{1}{2} \left(\frac{2R}{l} \right) \frac{\Delta t_l}{\Delta t_R}$$

где Δt_l – максимальный перепад температур в середине и на конце образца;

Δt_R – радиальный перепад температур в образце.

При достаточной длине образца поправку можно не учитывать и коэффициент температуропроводности рассчитывать по уравнению (4) или (5).

3. Описание лабораторной установки

Определение коэффициента температуропроводности проводится по методу регулярного теплового режима второго рода на установке, схема которой представлена на рис.2. Основным узлом установки является измерительный блок с тремя термопарами. Первая термопара (N_1) предназначена для измерения температуры в центре (t_1), вторая термопара (N_2) – на поверхности (t_2) и третья термопара (N_3) – на торце образца (t_3) (может отсутствовать). Термопары подключены к многоканальному самописцу. Измерительный блок помещается в печь, температура которой с линейной скоростью (b) изменяется с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3.

Термопара представляет собой два проводника из разных металлов, соединенные последовательно. Если спаи имеют различную температуру, по проводникам протекает ток под действием э.д.с., величина которой пропорциональна разности температур спаев. Каждой паре металлов присуща определенная термо-э.д.с.

В табл.1 приведены термоэлектрические свойства некоторых типов термопар

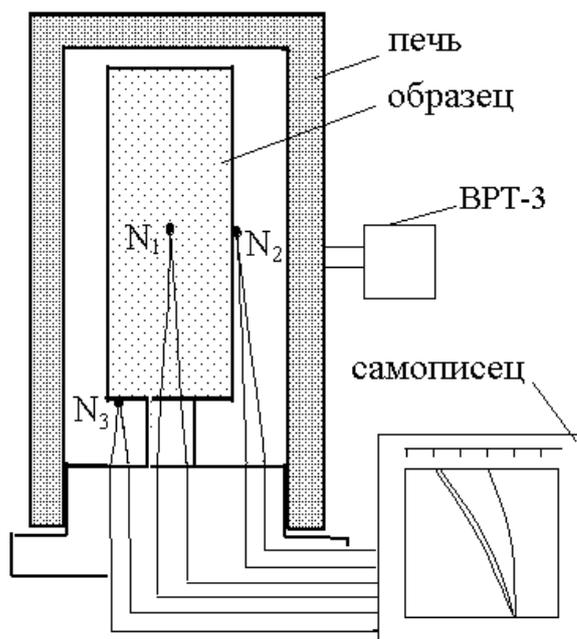


Рисунок 2. Схема установки для определения коэффициента температуропроводности

Таблица 1. - Характеристики наиболее распространенных типов термопар

ТЕРМОПАРА		Верхний температурный предел использования, °С		Термо-ЭДС мВ/100°С
Наименование	Обозначение градуировки	при длительном использовании	при кратковременном использовании	
Платинородий—платиновая	ПП	1000	1600	0,64
Хромель—алюмелевая	ХА	900	1300	4,10
Хромель—копелевая	ХК	600	800	6,95
Железо—копелевая	ЖК	600	800	5,75
Медь—копелевая	МК	350	500	4,75
Железо—константановая .	Ж	600	800	5,15
Медь—константановая	М	300	500	4,15

В экспериментальной установке используются термопары типа ХА. Хромель – сплав 10% Cr и 90% Ni. Алюмель – 95% Ni + 5% (Al, Si, Mg)

Градуировочные данные для данной термопары приведены в табл.2

Таблица 2 - Градуировочная таблица для термопары ХА при температуре свободных концов 0°C

Температура °C	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Термо-э.д.с., мВ	0	4,10	8,13	12,21	16,39	20,64	24,90	29,14	33,3 1	37,36

Опытные образцы представляют собой сплошные цилиндры, диаметром ($d=2 \cdot r$) 30-35 мм и длиной (L) 60-65 мм, в центре которых находится отверстие для размещения измерительной термопары N_1 . По результатам эксперимента, используя уравнение

$$a = \frac{r^2}{4 \cdot \Delta \tau} \cdot \left[1 + \left(\frac{t_1 - t_3}{t_2 - t_1} \right) \cdot \frac{d}{2 \cdot L} \right], \quad \Delta \tau = \frac{t_2 - t_1}{b}$$

рассчитывается коэффициент температуропроводности. При измерении температур в двух точках расчет проводится по формулам (4) или (5).

На основе метода регулярного теплового режима может быть выполнен оценочный расчет коэффициента теплоотдачи. Согласно последнему, коэффициент теплоотдачи (β) пропорционален темпу охлаждения (m) цилиндрического образца, полной теплоемкости $C_v = c \cdot \rho \cdot V$ и обратно пропорционален его внешней поверхности (F):

$$\beta = \frac{m \cdot C_v}{\Psi \cdot F},$$

где Ψ – является однозначной функцией числа Био (B):

$$\Psi = (1 + 1.44 \cdot B + B^2)^{\frac{1}{2}},$$

а число Био для данного случая определяется как

$$B = \frac{\beta}{\lambda} \cdot \frac{K \cdot F}{V}.$$

Коэффициент геометрической формы (K) для цилиндрического тела длиной L и радиусом R рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{1}{\left(\frac{2,405}{R} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{L} \right)^2}$$

4. Порядок выполнения работы

1. Измерить диаметр и высоту образца
2. Взвесить образец
3. Поместить образец в измерительный блок
4. Опустить печь
5. Включить сеть самописца
6. Подготовить и проверить самописец, руководствуясь техническим описанием и инструкцией по эксплуатации:
 - а) Проверить перья
 - б) Вставить оба пера в каретку самописца
 - в) Ручками «установка нуля» на каналах **А** и **В** установить перья на одинаковом расстоянии от левого края диаграммной ленты ($\approx 25-30$ мм от левого края)
 - г) Переключателями «mV» на каналах **А** и **В** установить значения 20 мВ. При необходимости откорректировать установку нуля
 - д) Установить скорость движения ленты 1,5 мм/мин
8. Одновременно включить нагрев печи и движение диаграммной ленты
9. После достижения заданной температуры (**одно из перьев достигло правого края диаграммной ленты**) выключить печь и отключить движение диаграммной ленты
10. Оторвать диаграммную ленту.

5. Обработка результатов

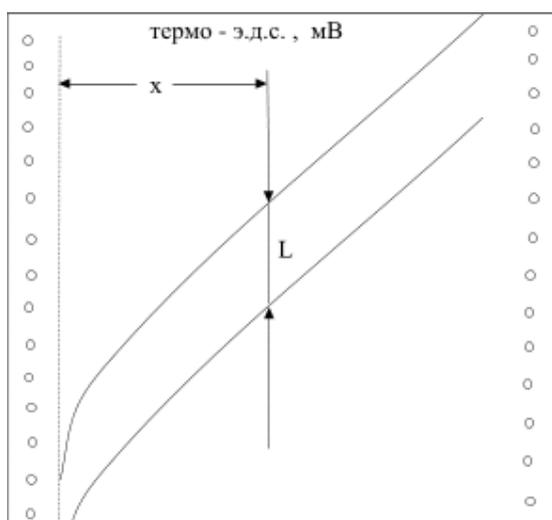


Рисунок 3. К расчету времени запаздывания.

1. По результатам эксперимента рассчитать значения времени запаздывания. Для этого:
 - а) При выбранном преподавателем значении термо-э.д.с. (**X**) по диаграммной ленте определить расстояние между линиями нагрева центра и поверхности образца – **L**
 - б) Вычтешь из найденного расстояния расстояние между перьями самописца. Разделить полученный результат на скорость движения ленты и найти таким образом время запаздывания.
2. По формуле (5) найти коэффициент температуропроводности.

3. Рассчитать плотность материала образца
4. По значению термо-э.д.с. (X) и данным табл.2 рассчитать температуру образца для термо-э.д.с.= (X) . При необходимости по данным табл.2 построить градуировочный график

При расчете принять во внимание, что 250 мм ширины ленты соответствуют термо-э.д.с. = 20 мВ.

5. Зная химический состав материала, используя справочные данные, рассчитать его удельную теплоемкость
13. По соотношению

$$\lambda = a \cdot \rho C$$

рассчитать коэффициент теплопроводности материала.

Контрольные вопросы.

1. Что такое теплоемкость вещества?
2. В каких единицах выражается теплоемкость вещества?
3. Дайте определение теплопроводности вещества.
4. Как называется основное уравнение теплопроводности твердых тел?
5. Какие величины определяют теплопроводность твердых тел?
6. В чем состоит разница между установившимся и неустойчивым режимами теплопередачи?
7. Напишите уравнение взаимосвязи коэффициента теплопроводности и теплоемкости.
8. Что отражает критерий Био?
9. Как влияет пористость материала на его теплопроводность?
10. Дайте определение «времени запаздывания»?
11. В каких случаях в расчетах используется коэффициент теплопроводности, а в каких коэффициент температуропроводности?
12. Что такое термopара, и на каком эффекте осуществляется ее работа?

Список рекомендуемой литературы

1. Павлов П.В. Физика твердого тела: Учебник для вузов / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. - 3-е изд., стер. - М.: Высшая школа, 2000. - 494с.
2. Калистратова, Л.Ф. Основы физики твердого тела/ Конспект лекций/ Л.Ф. Калистратова, С.В. Данилов, В.И. Суриков, Н. П. Калистратова. - Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010.- 62 с. URL: https://www.omgtu.ru/general_information/faculties/radio_engineering_department/departmen
3. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х частях/ А Вест. М.: Мир, 1988. URL: http://www.bookshare.net/books/chem/westa/1988_1/files/chem_tt_1.pdf
4. Уэрт, Ч. Томсон Р. Физика твердого тела/ Ч. Уэрт, Р. Томсон.- М.: Мир, 1969. 280 с. URL: <https://www.twirpx.com/file/2262574/>
5. Термический анализ (теория и практика) : учебное пособие / С. И. Нифталиев, И. В. Кузнецова, Л. В. Лыгина, И. А. Саранов. — Воронеж : Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2018. — 56 с. Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/88455.html>
6. Уэндландт У. Термические методы анализа /У. Уэндландт; пер. с англ. под ред. В. А. Степанова и В. А. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 526 с. URL: <https://www.twirpx.com/file/404631/>.
7. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа В. И. Ивлев, Н. Е. Фомин, В.А. Юдин [и др.] – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – 44 с.
8. Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Изд-во Томского университета, Томск, 1958. -332с.
9. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ /Я. Шестак; пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
10. Бёккер, Ю. Спектроскопия: учебник / Ю. Бёккер. — Москва : Техносфера, 2009. — 528 с. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/12735.html>.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
для выполнения лабораторных работ по дисциплине
«Химия и физика твердого тела»

Составители

Шаповалов Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;

Прилипко Юрий Степанович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

Ответственный за выпуск:

Шаповалов Валерий Васильевич – заведующий кафедрой «Прикладная экология и охрана окружающей среды» ГОУВПО «ДОННТУ», доктор химических наук, профессор