

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ОСНОВИ ФІЗИЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

Навчальний посібник

Суми
Сумський державний університет
2015

Основи фізичного матеріалознавства: навчальний посібник/ В.С. Кшнякин, А.С. Опанасюк, К.О. Дядюра - Суми: Сумський державний університет, 2015. - с.

Рецензенти:

Доктор фіз.-мат наук, професор, завідувач кафедри наноелектроніки
Погребняк А.Д.

Радзієвський В.М. – доктор технічних наук, професор, головний редактор журналу „Компресорне і енергетичне машинобудування”

ПЕРЕДМОВА

Матеріалознавство - міждисциплінарна галузь науки, яка вивчає зв'язки між складом, будовою і властивостями матеріалів, закономірності їх зміни при теплових механічних, фізико-хімічних та інших видах енергетичного впливу на матеріали.

У зв'язку з цим матеріалознавство є теоретичною основою виробництва різних виробів. Основними завданнями, які ставить перед сучасним матеріалознавством розвиток науки і техніки є конструювання і створення матеріалів нового покоління з комплексом раціональних адитивних властивостей, що відповідають вимогам формування необхідних фізико-хімічних, механічних, експлуатаційних та екологічних характеристик залежно від цільового призначення. Властивості матеріалів визначаються особливостями їх внутрішньої будови. Фундаментальні, прикладні та експериментальні дослідження сучасного матеріалознавства направлені на розв'язання комплексної проблеми підвищення властивостей матеріалів (фізико-механічних, корозійно-електрохімічних, технологічних та експлуатаційних) за рахунок вдосконалення їх складу, структури або отримання метастабільного стану, здатного до самоорганізації під впливом зовнішніх чинників. Успіхи розвитку хімії, фізики, математики та інших фундаментальних наук, створення сучасних і високоточних засобів вимірювальної техніки створюють умови для постійного розвитку матеріалознавства.

Навчальна література з цієї галузі дуже поширена – від періодичної до монографій. При підготовці даного посібника автори підібрали сучасний матеріал із різних джерел з позиції сучасних уявлень про фізичні процеси і закономірності, яким підпорядковані структура та властивості металічних, полімерних і композиційних матеріалів. Систематизація і узагальнення здійснювалось відповідно до навчальних планів підготовки фахівців за напрямками: 6.050802 «Електронні пристрої та системи», 6.050801 «Мікро і наноелектроніка», 6.050403 «Інженерне матеріалознавство» та спеціальності 8.05040301 «Прикладне матеріалознавство».

Посібник складається із вісімнадцяти розділів. У першому і другому розділах містяться відомості про будову атомів та твердих тіл, у третьому, четвертому, п'ятому і шостому – принципи і методи утворення твердих тіл, феноменологічні підходи оцінки ієрархії дефектів та структурно-енергетичного стану поверхні під час системного мо-

делювання параметрів структури, що відповідають за одержання заданих властивостей сплавів; у сьомому і восьмому розділах – теоретичні основи деформації і руйнування твердих тіл, результати дослідження трансформації структури, фазового складу та напруженого стану поверхневих шарів під час поверхневої пластичної деформації; у дев'ятому і десятому розділах – структурні та фазові перетворення, що відбуваються при різноманітній дії на матеріал; у одинадцятому – загальні відомості про металеві матеріали та сплави на основі чорних металів, розглянута кристалічна будова металів і сплавів, діаграми стану, процеси формування структури металів; у дванадцятому – загальні відомості про кольорові метали, у тому числі матеріали, що отримані за допомогою механічного легування; у тринадцятому – відомості про сталі і сплави з особливими фізичними властивостями, представлені корозійностійкі, жаростійкі та жароміцні сталі та сплави, сплави з високим електроопором і низьким коефіцієнтом лінійного розширення, високоміцні, зносостійкі, магнітні сталі та сплави, композиційні, біметалеві та аморфні матеріали, а також матеріали з пам'яттю форми; у чотирнадцятому – приведені відомості про сучасні методи модифікування і зміцнення поверхневих шарів матеріалів; у п'ятнадцятому – відомості про неметалічні матеріали (полімери, пластмаси, плівкові матеріали, гума, клеї, герметики, лакофарбові матеріали, скло, кераміка, металокераміка та інші матеріали різного функціонального призначення), надано докладний опис структури, властивостей і застосування; у шістнадцятому – інформація про властивості вуглецевих матеріалів; у сімнадцятому – функціональні властивості наноматеріалів; у вісімнадцятому – методи дослідження властивостей матеріалів.

Підручник підготовлений колективом авторів на базі досвіду викладання відповідних професійно-орієнтованих і фахових дисциплін.

Глава 1 МІЖАТОМНІ СИЛИ ТА ЕНЕРГІЯ ЗВ'ЯЗКУ

1.1. Будова атомів і періодична система елементів

1.1.1. Атом водню

Атом водню складається з ядра де знаходиться позитивно заряджений протон і одного електрона, який рухається у полі кулонівських сил ядра. Особливістю атома водню у порівнянні з іншими атомами є сферична симетрія електричного поля. Рух електрона в атомі як квантової частинки описується рівнянням Шредінгера, що, у силу сферичної симетрії поля, має суворий розв'язок. Розв'язок цього рівняння свідчить про залежність електронної конфігурації атома від трьох квантових чисел.

1. Головне квантове число визначає відповідний електронний шар.

$$n = 1, 2, 3...$$

2. Орбітальне квантове число визначає групу електронних підшарів.

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1).$$

Орбітальне квантове число звичайно позначається спектроскопічними символами з використанням літер s ($l = 0$), p ($l=1$), d ($l=2$), f ($l=3$),...

3. Магнітне квантове число визначає число квантових комірок (станів) у підгрупі

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Схема квантових комірок атома водню представлена на рис. 1.1.

Практично для опису електронної будови атомів, що входять до періодичної системи елементів достатньо обмежитися $n_{\max} = 7$ і $l_{\max} = 3$.

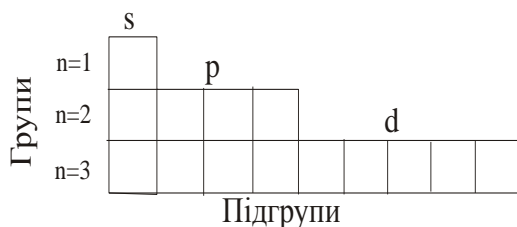


Рис.1.1 Схема квантових комірок атома водню

Загальне число квантових комірок доступних для заповнення електронами у електронному шарі з визначеним квантовим числом n дорівнює n^2 . У кожній квантовій комірці, відповідно до принципу Паулі, можна розмістити не більше двох електронів з різною орієнтацією спінів. Звідси одержуємо ємності електронних підгруп

2, 8, 18, 32, ... $2n^2$, що збігаються з довжинами періодів у періодичній системі елементів.

Головне квантове число визначає енергію воднеподібного атома з числом протонів у ядрі Z

$$E_n = -\mu \frac{Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (1.1)$$

де μ - приведена маса атома.

Як видно з рівняння, енергетичний спектр атома водню дискретний. Основному стану атома відповідає розташування електрона на нижньому енергетичному рівні з головним квантовим числом $n = 1$, що знаходиться відносно початку рівня відліку енергії $E_\infty = 0$ (енергії вільного електрона) на глибині $J_1 = 13,53$ еВ, де J_1 - потенціал іонізації атома водню. У цьому стані електрон може знаходитися необмежено довго. Всі інші рівні з $n > 1$ є збудженими, електрони, що знаходяться на них, з часом ($\tau \sim 10^{-8}$ с) переходять в основний стан.

Орбітальне квантове число визначає механічний M_l і магнітний M_m орбітальні моменти електрону

$$M_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad M_m = M_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (1.2)$$

де M_B - магнетон Бора. В зовнішньому магнітному полі напруженістю H атом набуває додаткову потенціальну енергію

$$U_m = -H M_m \cos \theta, \quad (1.3)$$

де θ кут між напрямками магнітного моменту і поля.

Магнітне поле викликає прецесійний рух (обертання) магнітного і співосного йому механічного моментів навколо напрямку зовнішнього магнітного поля, при цьому кут θ зберігає постійне значення. Відповідно до правила просторового квантування можливі тільки такі значення кутів орієнтації θ_m , які відповідають кратним \hbar значенням проекції моменту на напрямок поля.

$$M_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l. \quad (1.4)$$

Розв'язком рівняння Шредінгера є хвильові функції $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ електронів, які звичайно представляються в сферичних координатах. Хвильові функції можна представити у вигляді добутку трьох функцій, кожна з яких залежить тільки від однієї змінної.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Omega_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi). \quad (1.5)$$

Квадрат модуля хвильової функції $|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$ визначає ймовірність перебування електрона в межах даної області простору.

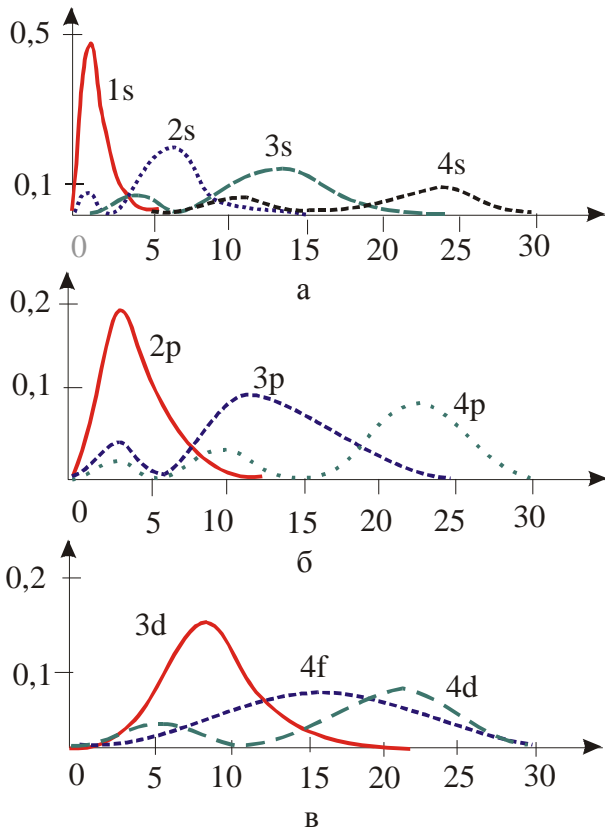


Рис.1.2. Радіальний розподіл електронної густини для різних n, l -хвильових функцій: а) ns ; б) np ; в) nd

На рис.1.2 показано радіальний розподіл електронної густини для різних значень квантових чисел n, l в атомі водню. Головні максимуми кривих відповідають положенню борівських орбіт електрону. Крім головних максимумів мають місце і побічні.

Звернемо увагу на те, що максимум $2p$ стану лежить ближче до ядра ніж головний максимум $2s$ стану, відповідно електрон, що знаходиться у цьому стані, екранує заряд ядра. Проте перший побічний максимум $2s$ стану знаходиться поблизу ядра не зазнаючи екранування. Аналогічний ефект просочування густини ймовірності має місце для $4s$ і $3d$ станів. Ці особливості заповнення електронних оболонок треба враховувати при оцінці енергії зв'язку сусідніх електронних станів в багатоелектронних атомах.

На рис.1.3 наведено кутовий розподіл електронної густини для хвильових функцій з різними значеннями квантових чисел m, l .

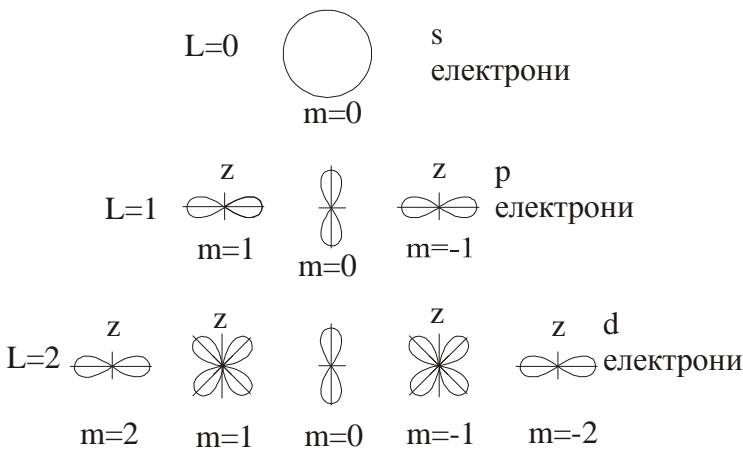


Рис.3. Кутовий розподіл електронної густини для різних m, l -хвильових функцій

Розподіл густини для s -електронів сферично симетричний, а для p -, d -електронів він має яскраво виражену асиметрію (розподіл електронної густини має радіальний характер).

1.1.2. Багатоелектронні атоми

Рівняння Шредінгера для багатоелектронного атома не має строгого розв'язку. Труднощі виникають внаслідок того, що зовнішні електрони екрануються внутрішніми, в результаті поле ядра стає не чисто кулонівським. Разом з тим, треба враховувати взаємодію електронів один з одним. У зв'язку з цим у квантовій механіці для вивчення багатозарядних атомів застосовують наближені методи розв'язку рівняння Шредінгера (для легких атомів метод Хартрі – Фока, для важких атомів - Томаса – Фермі).

Як і для одноелектронного атома, стан електронів у багатоелектронному визначається трьома квантовими числами, що мають той самий фізичний зміст, що і для атома водню.

1.1.3. Періодична система елементів

Розглянемо процес заповнення квантових станів атому електронами. Основний стан атома водню який розпочинає періодичну систему елементів звичайно позначається як $1s^1$ (рис.1.4). Стрілки на рисунку означають напрямки спінів електронів, що мають квантові числа $s=\pm 1/2$, і, відповідно, дві орієнтації в зовнішньому магнітному полі:

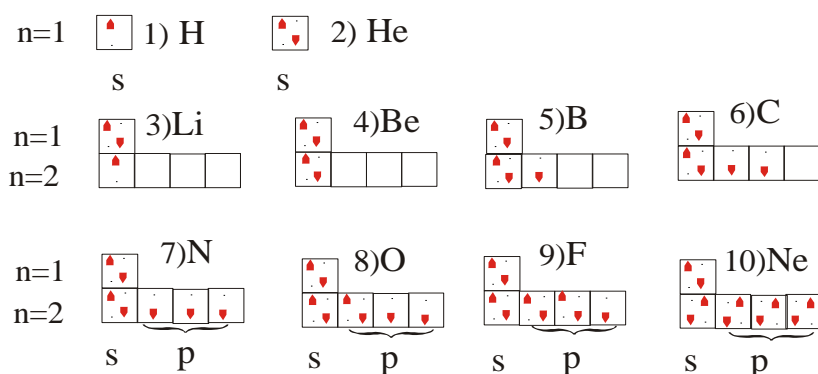


Рис.4. Електронна будова атомів першого та другого періодів.

паралельно та антипаралельно полю. У гелії другий електрон також розташовується на нижчому енергетичному рівні атому $1s$. Він утворює електронну пару з компенсованим спіном і сферично симетричною електронною

хмарою з першим електроном. Відповідний атом має великий потенціал іонізації ($J = 25$ eV). Електронна будова атома гелію $1s^2$ пояснює його діамагнетизм і хімічну інертність.

У атомі літію з'являється третій електрон, якому немає місця в повністю забудованій першій електронній оболонці (що заборонено принципом Паулі). Тому починається заповнення вільної оболонки з головним квантовим числом $n = 2$, в результаті починається другий період періодичної системи елементів. В атомі водню енергія елект-

ронів в s і p комірках однієї електронної групи однакові. В атомі літію двохелектронна оболонка екранує заряд ядра до $Z^* \approx 1$. Внаслідок просочування частини електронної густини 2s-стану всередину цієї оболонки (“пірнаюча” борівська орбіта) енергія зв'язку з ядром виявляється меншою за енергію 2p-електрона ($2s < 2p$), в результаті електронна будова атома літію буде мати вигляд $1s^2 2s^1$.

В електронній оболонці бору вперше з'являються p-електрони. У подальшому заповнення p-комірок, так само як і комірок наступних d і f електронних підгруп, йде відповідно до емпіричного правила Хунда, згідно з яким конфігурація електронів повинна мати максимальний сумарний спін s. Це надає перевагу паралельній орієнтації спінів електронів. Можливість паралельної орієнтації спінів вичерпується у сьомого елемента - азоту, який має замкнену сферично симетричну p – підгрупу електронів, що пояснює деяке підвищення першого потенціалу іонізації атома азоту в порівнянні з атомами сусідніх елементів. Далі, із збільшенням порядкового номера елемента, електрони починають розміщатися в комірках попарно з антипаралельними спінами. Цей процес завершується у десятого елемента неону, атоми якого мають замкнену валентну оболонку з повністю компенсованими механічними і магнітними моментами і сферично симетричним розподілом електронної густини. Останнє є наслідком властивостей суми квадратів сферичних функцій для заповнених підгруп електронних оболонок. Атоми неону, як і гелію, мають високий потенціал іонізації і хімічно інертні.

Розуміння будови валентних оболонок атомів дозволяє визначити їхню валентність за кількістю неспарених електронів. Правильні валентності, як видно з рис.4, мають Li (3) і N (7) – Ne (10), але валентності елементів Be (4) – C (6) виявляються зниженими до двох одиниць. Це протиріччя усувається, якщо врахувати, що атоми можуть утворювати хімічні зв'язки не тільки в основному, але й у збудженому стані. Це відбувається якщо енергія збудження не перевищує енергії хімічних зв'язків, що утворюються. Для утворення двох нових валентностей необхідний перехід Be у збуджений стан Be^* , зв'язаний з поділом пари електронів $2s^2:2s^2 - 2s^1 2p^1$. Енергія такого збудження 2,7 еВ. При цьому звільняються дві валентності, оскільки середня енергія зв'язку на одну валентність складає приблизно 3-5 еВ, то таке збудження енергетично вигідне. Подібним чином одержують правильні валентності $\nu = 3$ і 4 для збуджених атомів B (5) і C (6).

При подальшому збільшенні порядкового номера атомів починається побудова третього періоду системи елементів від Na (11) до Ar (18). Будова валентної оболонки елементів третього періоду повторює будову елементів другого періоду. У елемента K (19) повинно було б початися заповнення 3d – підгрупи енергетичних рівнів. Але знов-таки пірнаюча орбіта 4s-електрона робить 4s-стан енергетично вигіднішим за 3d-стан, що екранується 18-електронною підоболонкою. Тому 3d стан виявляється пропущеними з дев'ятнадцятого елемента, у якого з'являється $4s^1$ - електрон, так починається четвертий період періодичної системи елементів. У Ca (20) 4s-комірка заповнюється, і валентні електрони, починаючи від Sc (21) до Ni (28) забудовують пропущені 3d стани. Так в періодичній системі вперше з'являються елементи з валентними d-електронами. Вони називаються перехідними, або d-металами (рис.1.5). Перехідні 3d-метали, а в наступних періодах 4d– і 5d-метали, мають низку унікальних властивостей: велику міцність, високі температури плавлення (у вольфрамі 3670 К), важливі магнітні властивості (феромагнітна тріада Fe, Co, Ni з високими температурами Кюрі). За 3d-металами з'являються елементи, у яких заповнюються 4s- і 4p- стани, що мають електронну будову, аналогічну будові елементів 2-го і 3-го періодів системи елементів (це ж має місце для відповідних елементів 5-го і 6-го періодів). Електронна будова атомів елементів 4-го періоду показана на рис. 1.5.

	3d					4s	4p		
19)K						↑			
20)Ca						↑			
21)Sc	↓					↑			
22)Ti	↓	↓				↑			
23)V	↓	↓	↓			↑			
24)Cr	↓	↓	↓	↓	↓	↑			
25)Mn	↓	↓	↓	↓	↓	↑			
26)Fe	↑	↓	↓	↓	↓	↑			
27)Co	↑	↓	↓	↓	↓	↑			
28)Ni	↑	↓	↓	↓	↓	↑			
29)Cu	↑	↓	↓	↓	↓	↑			
30)Zn	↑	↓	↓	↓	↓	↑			

Перехідні метали
4-го періоду

Рис.5. Електронна будова атомів четвертого періоду

Серед металів особливу групу представляють рідкоземельні елементи - лантаніди, рис.1.6, у яких уперше з'являються 4f-електрони. Заповнення 4f-оболонки могло б початися вже у 4-му періоді після Kr (36). Однак електронні рівні розташовуються в послідовності $6s < 5d < 4f$. Тому 4f-електрони у атомів з'являються тільки в 6-му періоді. Тут починає заповнюватися 6s - оболонка Cs (55) і Ba (56), хоча є дві групи про-

пущених станів 4f і 5d. У La (57) з'являється $5d^1$ -електрон, а з наступного елемента Ce (58) починають послідовно заповнюватися 4f-стани. Цей процес закінчується у Yb (70).

Атоми рідкоземельних елементів мають великі власні спінові моменти, і ці елементи є феро- і антиферомагнетиками з низькими точками магнітних перетворень (точки Кюрі і Нееля).

	4f							5s	5p			5d					6s	
55)Cs								↑	↓	↑	↓							↓
56)Ba								↑	↓	↑	↓							↓
57)La								↑	↓	↑	↓							↓
58)Ce	↓	↓						↑	↓	↑	↓							↓
59)Pr	↓	↓	↓					↑	↓	↑	↓							↓
60)Nd	↓	↓	↓	↓				↑	↓	↑	↓							↓
61)Pm	↓	↓	↓	↓	↓			↑	↓	↑	↓							↓
62)Sm	↓	↓	↓	↓	↓	↓		↑	↓	↑	↓							↓
63)Eu	↓	↓	↓	↓	↓	↓		↑	↓	↑	↓							↓
64)Gd	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓							↓
65)Tb	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓							↓
66)Dy	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓							↓
67)Ho	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓							↓
68)Er	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓							↓
69)Tu	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓							↓
70)Yb	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓							↓
71)Lu	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓							↓
72)Hf	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓					↓		↓
73)Ta	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓					↓		↓

Енергетичний рівень 4f-електронів розташований порівняно глибоко відносно рівнів валентних електронів, тому, як правило, 4f-електрони, на відміну від d-електронів, не беруть участі у хімічних зв'язках. Цікавим виключенням є церій, у якого при тиску $P = 12,4 \cdot 10^5$ Па відбувається поліморфне перетворення. При цьому перетворенні тип структури (ГЦК) не змінюється, а об'єм кристалічної комірки зменшується на 10%. Це перетворення стимулюється зовнішнім тиском, що викликає перекривання сусідніх електронних оболонок, і переходом одного з 4f-електронів на валентний 5d-рівень.

Рис.6. Електронна будова атомів лантанідів

Цей процес приводить до збудження нового валентного стану атома церію.

Останній 7-й період системи елементів містить актиніди - радіоактивні елементи з дуже короткими часом життя. Електронна будова атомів актинідів є складною через близькість енергетичних рівнів 7s 6d-и 5f станів.

1.2. Міжатомні сили

1.2.1. Дві категорії сил

Існує дві категорії міжатомних сил, енергії яких можна оцінити за теплою сублімації L . До першої відносять сили хімічного зв'язку, до другої - сили Ван-дер-Ваальса. Нижче (таблиця 1.1.) наведені теплоти сублімації для елементів 3-го періоду системи елементів (Na - Si), що мають (s-p)-електрони. Із збільшенням їх кількості зростає енергія сублімації матеріалу. Це вказує на те, що (s-p)-електрони є валентними. У перехідних елементах 4-го періоду - Fe, Co, Ni енергія сублімації вища ніж у інших елементів. Це вказує на участь d-

Таблиця 1.1. Енергії сублімації деяких кристалів

Кристал <i>L</i> (ккал/моль)	Na 25,9	Mg 35,2	Al 78,7	Si 108	Ne 0,42	Ar 2,03	N ₂ 1,86	CH ₄ 2,70
Кристал <i>L</i> (ккал/моль)	Fe 99,6	Co 102	Ni 102,5	Cu 80,6	Zn 31	Ga 65,2	Ge 90,5	As 38,5

електронів в утворенні хімічного зв'язку. В наступних за ними елементах - Zn-As значення теплоти сублімації зростає із збільшенням валентності до $\nu = 4$ у Ge, а при переході до тривалентного As – зменшується. Мідь у цьому ряді займає проміжне положення, що можна пояснити збудженням і участю d-електронів у зв'язку.

Енергії сублімації кристалів неону та аргону майже на два порядку менші ніж у металів. Це пояснюється заповнюванням валентної оболонки в атомах цих елементів з утворенням стійкої конфігурації s^2p^6 і відсутністю валентних електронів. Порушення цієї оболонки вимагає великої витрати енергії про що говорять високі значення потенціалів іонізації благородних газів.

1.2.2. Електрична природа міжатомних сил зв'язку

Кулонівська енергія взаємодії двох елементарних електричних зарядів, зокрема іонів, на відстані 0,3 нм, що відповідає середній відстані між атомами в молекулах і кристалах, дорівнює

$$U_1 = -e^2/4\pi r = -8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = -5 \text{ eV} \quad (1.6)$$

Отримане значення відповідає енергії сублімації $4,81 \cdot 10^5$ Дж/моль, що характерно для металів і ковалентних кристалів а також для іонних кристалів, тобто енергії хімічного зв'язку, що виникає між атомами з валентними електронами.

Знайдемо енергію взаємодії двох диполів з електричним моментом $\mu = ex$, де плече диполя x візьмемо рівним 0,02 нм.

$$U_2 = -2\mu^2 / r^3 = -7,5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}. \quad (1.7)$$

Результат відповідає енергії сублімації $4,44 \cdot 10^3$ Дж/моль, що характерно для кристалів з Ван-дер-Ваальсовим типом зв'язку – Ar, Ne.

Приведені оцінки показують, що міжатомні взаємодії, що приводять до утворення молекул і кристалів, мають електричну природу в різних її проявах.

1.2.3. Сили Ван-дер-Ваальса

Для розуміння природи сил Ван-дер-Ваальса потрібно з'ясувати причину виникнення в атомах електричних диполів. У вільних атомах центри ваги позитивного і негативного зарядів збігаються, як результат, вони не мають дипольного моменту. В електричному полі напруженістю E атом поляризується, центри позитивного і негативного зарядів перестають співпадати, атом набуває індукований дипольний момент.

$$\mu = e x = \alpha E, \quad (1.8)$$

де x - зміщення заряду (плече диполя) α - поляризованість.

При малих зміщеннях квазіпружна сила, що повертає заряди у вихідний стан дорівнює

$$k x = e E, \quad (1.9)$$

звідки можна визначити коефіцієнт зв'язку

$$k = \frac{e^2}{\alpha} \quad (1.10)$$

Якщо зняти зовнішнє поле, то в атомі виникнуть гармонічні електричні коливання з частотою

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{\alpha m}}. \quad (1.11)$$

Отже вільні атоми являють собою диполі, що осцилюють. Внаслідок квантової природи ці диполі мають нульову енергію $E_0 = \frac{h\nu}{2}$ з осцилюючим електричним моментом. Усереднений за часом дипольний момент вільного атома дорівнює нулю. При зближенні атомів починається їхня взаємодія, яка приводить до зняття виродження коливань за частотами. Початкова частота коливань розщеплюється на дві частоти: $\nu = \nu \pm \Delta\nu$.

У квантовій механіці енергії осциляторів ($E = h\nu$) пропорційні частотам. Тому в системі двох взаємодіючих осциляторів виникають два енергетичні рівні: один з більшою енергією, інший – з меншою енергією у порівнянні з рівнем, що відповідає сумарній енергії віль-

них осциляторів. Більш низький рівень відповідає виникненню сил притягання між електрично нейтральними атомами. Так можна пояснити походження сил Ван-дер-Ваальса.

Сили Ван-дер-Ваальса неспрямовані і ненасичені, тому кристали благородних газів утворюють високосиметричні кристалічні структури (ГЦК). Органічні молекули в більшості випадків мають складну асиметричну форму. Щільне пакування таких молекул приводить до утворення низькосиметричних моноклінних і триклінних кристалічних структур.

Сили Ван-дер-Ваальса універсальні. У випадках, коли у атомів є валентні електрони і між ними виникають хімічні зв'язки, енергія розглянутого типу взаємодії те ж присутня, однак вона складає невелику частину загального балансу енергії міжатомної взаємодії.

1.3. Гомополярні зв'язки

1.3.1. Градації гомополярних зв'язків

Гомополярні зв'язки можуть утворювати між собою атоми одного й того ж елемента. Такі зв'язки виникають в молекулах типу A_2 , наприклад в молекулах O_2 , H_2 , ..., в кристалах металів, діелектриків і напівпровідників - алмазі, кремнії, в напівметалах - сурмі, вісмуті, у «металевому» селені і телурі. Гомополярні зв'язки також виникають між різними атомами, які мають близькі хімічні властивості. Такі елементи звичайно утворюють неперервні ряди твердих розчинів (А-В) у багатьох металевих сплавах, а також неметалічних системах, наприклад, Si-Ge, Sb-Bi, Se-Te та інше.

Властивості гомополярних зв'язків змінюються в широких межах проходячи ряд градацій - від металевого типу до ковалентного.

Характер гомополярного зв'язку визначається ступенем забудови валентної електронної оболонки атомів. Елементи, у яких завершується забудова валентної оболонки, утворюють ковалентні зв'язки - спрямовані і насичені. Елементи, в яких починається забудова валентної оболонки, утворюють металеві зв'язки - неспрямовані і ненасичені.

1.3.2. Ковалентний зв'язок

Ковалентний зв'язок утворюється в результаті усупільнення валентних електронів сусідніх атомів.

Для розрахунку енергії ковалентного зв'язку використовують варіаційний метод розв'язку стаціонарного рівняння Шредінгера.

$$\hat{H}\psi = U\psi, \quad (1.12)$$

де \hat{H} - оператор Гамільтона системи, U - її повна енергія, ψ - хвильова функція, що залежить від координат всіх частинок системи.

Помножимо обидві частини рівняння (1.12) на спряжену хвильову функцію ψ^* і проведемо інтегрування за всім об'ємом. Тоді для енергії системи одержимо вираз

$$U = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int |\psi|^2 d\tau}, \quad (1.13)$$

у якому гамільтоніан системи \hat{H} відомий, але для обчислення енергії потрібно знати вигляд хвильової функції ψ . Оскільки точний розв'язок рівняння (1.12) для молекул неможливий, підбирають наближені вирази для хвильової функції виходячи з умови задачі та підставляють їх у співвідношення (1.13). Кращою наближеною хвильовою функцією з даного класу функцій вважають ту, для якої значення повної енергії системи буде найменшим. Мінімальне значення ψ знаходять, варіюючи за параметром, що характеризує обраний клас хвильових функцій.

Для двохатомної молекули хвильова функція ψ , що описує рух валентних електронів у полі двох атомів a і b повинна бути одночасно (але в різних областях простору) схожа на атомні хвильові функції ψ_a і ψ_b , які вважають відомими. З цієї причини хвильову функцію молекули можна представити у вигляді суперпозиції - лінійної комбінації - атомних хвильових функцій атомів, узятих з відповідною вагою,

$$\psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b = N(\psi_a + \lambda \psi_b). \quad (1.14)$$

Коефіцієнти c_a і c_b характеризують частину внеску кожної атомної орбіти. Хвильові функції виду (1.14) описують рух як валентних

електронів, так і електронів атомних «остовів». В останньому випадку приймають для остова атома а $c_a = 1$, $c_b = 0$, а для остова атома б $c_a = 0$, $c_b = 1$. З умови нормування хвильової функції $\int |\psi|^2 d\tau = 1$ знайдемо співвідношення між коефіцієнтами

$$c_a^2 + c_a c_b S + c_b^2 = 1 \quad (1.15)$$

і відповідно

$$N = (1 + 2\lambda S + \lambda^2)^{-1/2}. \quad (1.16)$$

У ці вирази входить величина

$$S = \int \psi_a \psi_b d\tau, \quad (1.17)$$

яка називається інтегралом перекриття. При достатньому віддаленні атомів а і б один від одного перекриття їх хвильових функцій відсутнє і $S = 0$. При зближенні атомів величина S зростає, залишаючись у межах $S < 1$ при використанні нормованих атомних функцій ψ_a і ψ_b . При $r = 0$ («об'єднані» атоми) $S = 1$.

Підставляючи співвідношення (1.14) в (1.13), знайдемо вираз для повної енергії двохатомної системи

$$U = \frac{c_a^2 E_a + 2c_a c_b \beta + c_b^2 E_b}{c_a^2 + 2c_a c_b S + c_b^2}, \quad (1.18)$$

де

$$\beta = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d\tau, \quad (1.19)$$

- резонансний інтеграл. Величини

$$E_a = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau, \quad E_b = \int \psi_b^* \hat{H} \psi_b d\tau. \quad (1.20)$$

- це частини енергії молекули, привнесені атомними функціями, але не атомні енергетичні рівні, тому що в (1.13) входить гамільтоніан молекули, а не окремих атомів. При збільшенні відстані між

атомами величини E_a і E_b прагнуть до значень енергій не збуджених атомних рівнів E_a^0 і E_b^0 .

Далі підбирають значення коефіцієнтів c_a і c_b в співвідношенні (1.14) таким чином, щоб енергія молекули U (див.(1.18)), була мінімальною. Умови екстремуму енергії мають вигляд $\partial U/\partial c_a = 0$, $\partial U/\partial c_b = 0$. Ці умови приводять до двох рівнянь

$$\begin{aligned} c_a(E_a - E) + c_b(\beta - ES) &= 0 \\ c_a(\beta - ES) + c_b(E_a - E) &= 0 \end{aligned} \quad (1.21)$$

де E - екстремальне значення енергії.

Розв'язок системи (1.21) приводить до квадратного рівняння

$$(E_a - E)(E_b - E) - (\beta - ES)^2 = 0, \quad (1.22)$$

з якого визначають енергію E . Знаючи E , з будь-якого рівняння (1.21) знаходять відношення коефіцієнтів $\lambda = c_b/c_a$.

Для симетричної двохатомної молекули A_2 , утвореної однаковими атомами, приведені вище співвідношення спрощуються. Якщо $E_a = E_b$, то з (1.21) одержуємо $\lambda^2 = 1$ і $\lambda = \pm 1$. Звідси випливає, що при суперпозиції двох атомних хвильових функцій утворюються два різновиди молекулярних функцій: симетрична $\psi_1 = \psi_a + \psi_b$ і антисиметрична $\psi_1 = \psi_a - \psi_b$. З (1.22) знаходять енергію двохатомної молекули

$$E_1 = \frac{E_a + \beta}{1+S} \text{ и } E_2 = \frac{E_a - \beta}{1-S}. \quad (1.23)$$

Тут, так само як і у випадку диполів, при взаємодії двох атомів знімається виродження, і атомні рівні з однаковою енергією розщеплюються. Енергія одного рівня зменшується, а іншого підвищується в порівнянні з рівнем вільних атомів. Зниження одного з молекулярних рівнів показує, що при зближенні атомів і перекритті хвильових функцій валентних електронів загальна енергія системи зменшується, що відповідає виникненню сил притягання між атомами. Оскільки $\beta < 1$, то нижній молекулярний рівень описується симетричною комбінацією атомних орбіт $\psi_1 = \psi_a + \psi_b$, а верхній - антисиметричною. Оскільки $S > 0$, $E_a - E_1 < E_2 - E_a$ (отже, верхній рівень

E_2 підвищується швидше, ніж знижується нижній E_1). В результаті утворюється молекула.

Гайтлером і Лондоном була розв'язана квантовомеханічна задача для молекули водню. Як наслідок, були розкриті незрозумілі раніше властивості насиченості і спрямованості ковалентних зв'язків.

Молекулярні рівні заповнюються валентними електронами атомів так само, як заповнювалися рівні (квантові комірки) у багатоелектронних атомах. Спочатку заповнюються нижні рівні, при цьому на кожному рівні розміщується не більше двох електронів. Заняття молекулярних рівнів парами електронів приводить до компенсації спінових і орбітальних моментів. Це пояснює той факт, що більшість двохатомних молекул H_2 , Li_2 , N_2 , F_2 діамагнітні. Цікавим виключенням є парамагнітна молекула O_2 , яка має власний момент, рівний двом магнетонам Бора. На рис.1.7 показаний розподіл 16 електронів, які займають усі нижчі молекулярні рівні аж до рівня π^*2p , на який припадає два електрони. Цей рівень двократно вироджений і містить дві комірки. Ці комірки займають два електрони з паралельною орієнтацією спінів, утворюючи максимальний сумарний спін. Зв'язки, для яких електронна густина концентрується вздовж або перпендикулярно осі молекули, називаються відповідно σ - і π -зв'язками. Пояснення парамагнетизму молекули кисню було великим успіхом квантової теорії молекул.

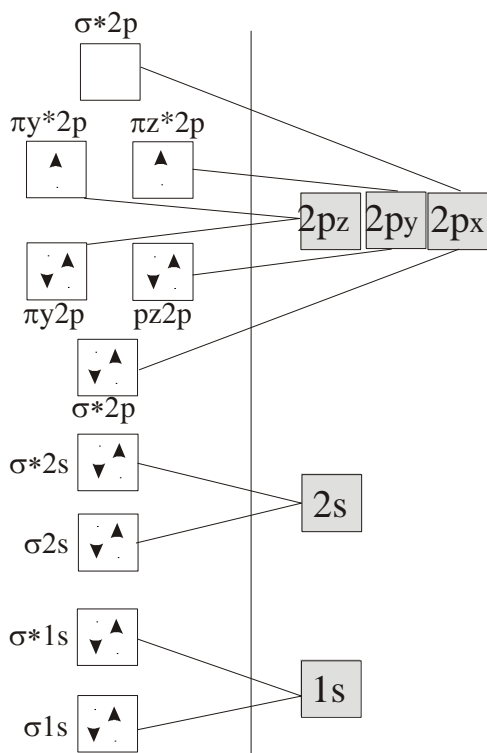


Рис.1.7 Схема енергетичних рівнів двохатомних молекул типу A_2

Розглянемо взаємодію двох атомів гелію, в яких є той же валентний рівень $1s$, що і у атомів водню. Але в гелії на відміну від водню на цьому рівні знаходиться пара електронів. Для утворення молекули He_2 на молекулярних рівнях треба розмістити чотири електрони, два з яких розміщуються на зв'язуючому рівні E_1 , а два інших можна розмістити тільки на рівні E_2 , що розщеплюється. Останнє енергетично не вигідно, оскільки енергія відштовхування зменшує глибину мінімуму кривої E_1 і, навпаки, збільшує підйом кривої E_2 . Сумарна енергія молекули He_2 , що відлічується від рівня E , $E_2 - E_1$ (на один атом) більше енергії E . Тому

Розглянемо взаємодію двох атомів гелію, в яких є той же валентний рівень $1s$, що і у атомів водню. Але в гелії на відміну від водню на цьому рівні знаходиться пара електронів. Для утворення молекули He_2 на молекулярних рівнях треба розмістити чотири електрони, два з яких розміщуються на зв'язуючому рівні E_1 , а два інших можна розмістити тільки на рівні E_2 , що розщеплюється. Останнє енергетично не вигідно, оскільки енергія відштовхування зменшує глибину мінімуму кривої E_1 і, навпаки, збільшує підйом кривої E_2 . Сумарна енергія молекули He_2 , що відлічується від рівня E , $E_2 - E_1$ (на один атом) більше енергії E . Тому

гелій утворює одноатомний газ, а водень – двоатомний молекулярний газ H_2 .

У випадку фтору молекулярні рівні утворюються з р- рівня атомів фтору. На зв'язуючому рівні розташовуються обидва електрони від двох атомів фтору. Виникає молекула F_2 з насиченим зв'язком.

1.3.3. Спрямовані валентності

Максимуми густини р-електронів мають форму вісімок орієнтованих уздовж осей декартових координат. Звідси виникає спрямованість ковалентного зв'язку. Елементи, що мають по два р²-валентних електрона, утворюють спрямовані зв'язки. З цієї причини молекули води і сірководню мають кутову (трикутну) форму, а кристалічні структури металевого селену і телуру утворені зигзагоподібними ланцюжками. Елементи VB підгрупи мають по три р³-електрона. Тому молекула аміаку NH_3 має форму тригранної піраміди, кристалічні структури миш'яку, селену, вісмуту є шаруватими. Кожен шар подвійний, у якому всі атоми зв'язані один з одним трьома зв'язками, що утворюють піраміди.

1.3.4. Гібридні хвильові функції

Зв'язок між атомами може утворюватися валентними електронами різного типу s, p, d,.. Така можливість ґрунтується на тому факті, що лінійна комбінація хвильових функцій, що є розв'язком рівняння Шредінгера, також є його розв'язком. Теорія гібридних станів була розроблена Л. Полінгом у 1928 році.

Дві гібридні хвильові функції можна побудувати з s- і р-хвильових функцій $\Psi_1 = a_1s + b_1p_z$, $\Psi_2 = a_2s + b_2p_z$, де a_i , b_i - коефіцієнти, що визначаються певними квантомеханічними умовами. Аналіз показує, що побудовані хвильові функції дають однаковий розподіл електронної густини, які спрямовані в напрямі осі z з валентним кутом 180° . Якщо міцність s-зв'язку прийняти за одиницю, то міцність р-зв'язку становить 1,732. Міцність гібридного sp-зв'язку дорівнює 1,932, що перевищує міцність як s-, так і р-зв'язків. Одержаний результат, наприклад, пояснює лінійну центральносиметричну форму молекули BeF_2 .

Аналогічним чином можна знайти гібридні функції для sp^2 -електронів, що утворюють плоску симетричну конфігурацію з вален-

тними кутами 120° і міцністю 1,991. Це пояснює, наприклад, трикутну форму молекули BF_3 та гексагональну форму графітової сітки.

Елементи IVB – підгрупи мають один s- і три p - електрони, які утворюють чотири еквівалентні гібридні хвильові функції з максимумами, що спрямовані до вершин правильного тетраедра, з валентними кутами $109^{\circ}28'$ і міцністю sp^3 - гібридних зв'язків, рівною 2. Ця гібридизація пояснює, наприклад, тетраедричну структуру алмаза і інших елементів IVB – підгрупи періодичної системи елементів.

Участь d-електронів у гібридизації підвищує міцність відповідних зв'язків. Найбільшу міцність зв'язків, що дорівнює трьом, мають гібридні хвильові функції з s-p-d-електронів.

1.3.5. Металевий зв'язок

В атомах металів відбувається забудова порожньої валентної оболонки, у якій залишається багато вакантних енергетичних рівнів. Ця обставина знімає обмеження по насиченості, яке є характерним для ковалентного зв'язку, як результат, металевий зв'язок утворюється атомами з невеликим числом валентних електронів. У кожному ковалентному зв'язку електронна пара, що здійснює зв'язок, усупільнюється двома сусідніми атомами. Металевий зв'язок, на відміну від ковалентного - ненасичений і ненаправлений. Атом металу прагне утворити як найбільше число зв'язків; у результаті виникає кристал із щільним упакуванням атомів. У металі валентні електрони усупільнюються кристалом в цілому. Отже метал представляє собою структуру позитивно заряджених атомних іонів, занурених в електронну фермі-рідину (електронний газ).

1.4. Гетерополярний і іонний зв'язки

1.4.1 Асиметрична молекула АВ

Гетерополярні молекули і кристали складаються з атомів, що мають різну електронегативність, вони представляють поширений клас сполук. У цих молекулах валентний електрон рухається так, що значний час він проводить поблизу атома В, що має більшу електронегативність, ніж атом А. При утворенні молекули відбувається перерозподіл густини валентних електронів у напрямі підвищення її поблизу атома В і зниження поблизу атома А. Це приводить до виник-

нення в молекулі дипольного моменту. Хімічний зв'язок у таких молекулах має проміжний ковалентно-іонний характер.

1.4.2. Іонний зв'язок

У випадку іонного зв'язку валентний електрон електропозитивного атома захоплюється електронегативним атомом. В результаті утворюються іони A^+ і B^- , як це має місце для сполук утворених атомами лужних металів і галоїдів. Так, при переході $3s^1$ -електрона Na на вільний $3p$ -рівень Cl утворюються сферично симетричні іони Na^+ і Cl^- з цілком заповненими sp -підоболонками і вільними валентними оболонками. Кожен з цих іонів діє як точковий позитивний і негативний заряд який створює сферично симетричне кулонівське поле. Тому сили, що діють між іонами (іонний зв'язок) ненасичені і неспрямовані. Кожен іон прагне оточити себе максимально великим числом іонів протилежного знака. Таким чином, утворюється гігантська «молекула»- іонний кристал.

1.4.3. Водневий зв'язок

Найбільш електронегативні атоми F, O, N утворюють з атомами водню в молекулах HF, H₂O, або NH₃ міцні зв'язки. Ці молекули є гетерополярними: частина електронної густини переміщується до електронегативного атома, як результат надлишок позитивного заряду з'являється на атомі водню, це приводить до утворення диполя. Дипольна взаємодія між молекулами приводить до такої їх орієнтації, при якій до найбільш електронегативних частин одних молекул приєднуються найбільш електропозитивні частини сусідніх молекул. В результаті виникає міжмолекулярна взаємодія типу O-H, у якій значну роль грає атом водню, що розташовується між іншими електронегативними атомами. Це приводить до додаткової міжмолекулярної взаємодії, яка називається водневим зв'язком. Атом водню виступає тут як атом-невидимка, тому довжиною водневого зв'язку називають відстань між електронегативними атомами, між якими розташований атом водню. Енергія водневого зв'язку складає приблизно **5 ккал/моль**, це значно менше енергії хімічного зв'язку, але помітно більше енергії Ван-дер-Ваальсових сил. Наявністю водневих зв'язків пояснюється, наприклад, аномальне підвищення температури плавлення і кипіння HF, NH₃ і особливо води, незвичайні електричні влас-

тивості сегнетової солі $\text{KNC}_4\text{HO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 . Водневий зв'язок поширений у природі і відіграє істотну роль у процесах, що протікають при кімнатних температурах. У першу чергу це відноситься до біологічних систем.

1.5. Сили відштовхування

При значному зближенні атомів чи молекул між ними виникають сили відштовхування. Ці сили обумовлені кулонівським відштовхуванням ядер. Ефект відштовхування зростає при проникненні ядер атомів всередину електронних оболонок через зменшення їх екранування периферійними оболонками. Крім того, при накладанні хвильових функцій електронів атомних основ вступає в дію принцип Паулі, який вимагає переміщення зайвих електронних пар на верхні рівні, що розщеплюються. Це приводить до підвищення потенційної і кінетичної енергії електронів, що робить атомну систему нестійкою.

Задача розрахунку сил відштовхування між атомами і молекулами є складною квантовомеханічною задачею. Для найпростішого випадку проникнення протона в атом водню потенціал відштовхування має вигляд

$$U_{om} = 2E_o \left(1 + \frac{a_0}{r}\right) e^{-\frac{2r}{a_0}}, \quad (1.24)$$

де $E_o = 13.5$ еВ - потенціал іонізації атома водню; a_0 - радіус першої борівської орбіти.

Зміна сили відштовхування в залежності від відстані між ними r характеризується наступними цифрами: $0,5a_0$ (29,8 еВ), a_0 (3,5 еВ), $2a_0$ (0,1 еВ).

Для інших атомів із заповненими електронними оболонками потенціал відштовхування також містить експоненту як домінуючий множник.

Для наближених розрахунків енергії відштовхування використовують дві напівемпіричні формули - степеневу і експонентну (потенціал Борна-Майєра, 1933 р.) виду b/r^n і $b e^{-r/\rho}$. Постійні b , n , ρ в цих співвідношеннях визначаються експериментально (n , ρ - визначають за коефіцієнтом стисливості матеріалу).

Швидке наростання сил відштовхування при зближенні атомів забезпечує такі їх властивості як малу стисливість рідин і твердих тіл, взаємну непроникність і твердість, що є істотними ознаками твердого стану. У мікроскопічному масштабі тверді тіла проникні, особливо при бомбардуванні іонами, елементарними частинками, і при дифузії атомів газів.

Різде зростання сил відштовхування дозволяє ввести таку важливу характеристику атомів і молекул як кристалохімічні іонні, атомні та молекулярні радіуси.

1.6. Енергія зв'язку

1.6.1. Означення

Розглянемо різницю потенціальних енергій системи у двох станах

$$U = U_1 - U_0. \quad (1.25)$$

Початковий стан U_1 відповідає газу, коли можна нехтувати взаємодією частинок. Кінцевий стан U_0 відповідає рівноважному розташуванню частинок у кристалі при абсолютному нулі температури. Вважаючи $U_1 = 0$, одержимо

$$U = -U_0. \quad (1.26)$$

Величина U_0 , віднесена до одного моля кристала називається енергією зв'язку.

Збільшення енергії зв'язку супроводжується ростом міцності, твердості, температури плавлення, підвищенням частоти коливань частинок, збільшенням енергії сублімації.

1.6.2. Енергія зв'язку двохатомної молекули

Запишемо потенціал взаємодії двох частинок у вигляді суми потенціалів притягання і відштовхування

$$U(r) = U_{прит} + U_{от} = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}. \quad (1.27)$$

При $n > m$ одержимо залежність енергії від відстані у вигляді потенційної ями. При $m = 6$ і $n = 12$ маємо потенціал Ленарда-Джонсона.

Обрана залежність $U(r)$ може бути застосовна тільки до центральних сил і не може бути використана у випадку ковалентних зв'язків.

З умови мінімуму $\frac{\partial U(r)}{\partial r} = 0$ знаходимо рівноважну відстань між частинками

$$r_0 = \left(\frac{nb}{ma} \right)^{\frac{1}{n-m}}, \quad (1.28)$$

та енергію зв'язку двохатомної молекули

$$U_0 = U(r) = -\frac{1}{r^m} \left(1 - \frac{m}{n} \right). \quad (1.29)$$

1.6.3. Енергія зв'язку кристала

Будемо вважати, що енергія зв'язку двох частинок не залежить від присутності інших. У цьому випадку енергія зв'язку системи з N частинок, у тому числі і кристала, у наближенні парної взаємодії визначається формулою

$$U = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j U(\vec{r}_{ij}), \quad (1.30)$$

де (\vec{r}_{ij}) радіус вектор i -тої та j -тої молекул. При сумуванні за цим способом «бігаючого вектора» кожен вектор входить у суму двічі (\vec{r}_{ij} і \vec{r}_{ji}), що пояснює появу множника $\frac{1}{2}$ перед виразом.

В однорідних системах, включаючи кристали, в яких структурні конфігурації та енергетичні стани еквівалентних частинок однакові, подвійне сумування можна замінити сумуванням за координаційними сферами. Візьмемо будь-яку частинку і приймемо її за центр сфери, що розширюється. У моменти послідовного перетину сферою центрів частинок будемо фіксувати радіуси координаційних сфер $r_1, r_2, \dots, r_k, \dots$ і визначати кількість частинок на сферах $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k, \dots$ (координаційні числа). При такому способі сумування енергія зв'язку кристала виражається формулою

$$U = \frac{1}{2} N \sum_{k=1} v_k U(r_k). \quad (1.31)$$

Основний внесок в енергію зв'язку дає взаємодія з найближчими частинками, що лежать на першій координаційній сфері, радіус якої визначається кристалохімічним радіусом самої частинки $r_a = r_1/2$.

Виразимо радіуси координаційних сфер r_k через радіус r_1 першої координаційної сфери $r_k = \delta_k r_1$, де коефіцієнти δ_k визначаються типом кристалічної структури матеріалу. Вводячи в (1.31) потенціал (1.27), одержимо енергію зв'язку кристала у вигляді

$$U(r_1) = \frac{N}{2} \left(-\frac{a}{r_1^m} \sum_k \frac{v_k}{\delta_k^m} + \frac{b}{r_1^n} \sum_k \frac{v_k}{\delta_k^n} \right) = \frac{N}{2} \left(-\frac{aA_m}{r_1^m} + \frac{bA_n}{r_1^n} \right). \quad (1.32)$$

Вираз для енергії зв'язку кристала має також двочленну структуру як і співвідношення для двохатомної молекули. В (1.32) входять структурні суми вигляду

$$A_p = \sum_k \frac{v_k}{\delta_k^p}. \quad (1.33)$$

Для даного типу структури значення A_p можна розрахувати для будь-якого цілого p , що було зроблено для чотирьох типів кубічних структур. Зі збільшенням p значення A_p зменшуються і при $p = 12$ вони близькі до значення отриманого для першого координаційного числа v_1 .

З умови мінімуму $\frac{\partial U(r_1)}{\partial r_1} = 0$ знайдемо рівноважну відстань між частинками в кристалі

$$r_1 = r_0 \left(\frac{A_n}{A_m} \right)^{\frac{1}{m-n}}, \quad (1.34)$$

де r_0 - рівноважна відстань d для двохатомної молекули.

Внаслідок того, що значення A_p зменшуються із збільшенням p , кристалохімічний радіус $r_1 < r_0$. У кубічних кристалах атомні радіуси залежать від координаційного числа. Користуючись розрахованими величинами A_p для деякого інтервалу значень m і n , одержимо скоро-

чення атомних радіусів при переході (поліморфному перетворенні) від структури з $\nu = 12$ до структури з координаційним числом 8 на 2-2,8%, і для структури з $\nu = 6$ на 3,5-4%.

З умові мінімуму знайдемо енергію кристала в рівноважному стані.

$$U = NU_0 A_m \left(\frac{A_m}{A_n} \right)^{\frac{1}{n-m}}, \quad (1.35)$$

де U_0 - енергія зв'язку двохатомної молекули.

Оскільки $A_m > A_n > 2$, то енергія зв'язку кристала значно більша сумарної енергії зв'язку двохатомного газу.

Для системи частинок, що взаємодіють за законом центральних сил, енергія кристала зростає із збільшенням координаційного числа. Найбільш енергетично вигідною є структура із щільною упаковкою атомів. Тому умову мінімуму потенційної енергії можна замінити на умову мінімуму об'єма кристала.

$$V = V_{\min}. \quad (1.36)$$

Цей принцип називається принципом щільної упаковки частинок у кристалі.

1.7. ЕНЕРГІЯ ІОННИХ КРИСТАЛІВ

Енергія взаємодії двох однозарядних іонів може бути наведена у вигляді

$$U(r) = \pm \frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n}. \quad (1.37)$$

Перший член рівняння виражає електростатичну взаємодію іонів. Використовуючи формулу (1.37) можна одержати вираз для енергії зв'язку іонного кристала

$$U(r_1) = N \left(-\frac{e^2 A}{r_1} + \frac{B}{r_1^n} \right), \quad (1.38)$$

де A і B відповідають структурним сумама.

Величину A називають сталою Маделунга. Це сума знакозмінного ряду, яка залежить від типу структури кристала. З умови мінімуму $\frac{dU}{dr_1} = \frac{e^2}{r_1^2} A - \frac{N}{r_1^{n+1}} B = 0$ одержимо величину B . $B = \frac{e^2 r_1^{n-1}}{n} A$. Підставляючи B у формулу для енергії зв'язку іонного кристала одержимо

$$U_o = -\frac{e^2 NA}{r_1} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (1.39)$$

Розрахунок енергії зв'язку іонного кристала NaCl за одержаною формулою дає значення, яке відрізняється від експериментального лише на 2 відсотки.

1.8. Енергія зв'язку ковалентних кристалів і металів

Викладені вище оцінки енергії зв'язку в молекулярних і іонних кристалах дають гарні результати тому, що конфігурація валентних електронів у цих твердих тілах не відчуває істотних деформацій у порівнянні з їхньою конфігурацією в ізольованих атомах (молекулярні кристали) або іонах (іонні кристали). У ковалентних кристалах і металах, розподіл валентних електронів значно відрізняється від існуючого в ізольованих атомах або в ізольованих іонах цих речовин. Отже, для розрахунку їх енергії зв'язку не можна обмежитися обчисленням класичної потенційної енергії системи не деформованих атомів або іонів. Навіть найпростіші розрахунки повинні тепер містити в собі обчислення рівнів енергії валентних електронів у присутності періодичного потенціалу іонних остовів.

Із цієї причини для таких систем не існує моделі зв'язку, що була б порівнянна по своїй простоті з описаними вище моделями молекулярних і іонних кристалів. При проведенні розрахунків із аналогічною точністю тут використовують складні квантовомеханічні методи. Тому обмежимося лише загальними якісними зауваженнями про ковалентні кристали та приведемо ряд грубих і досить приблизних оцінок для металів, ґрунтуючись на моделі вільних електронів.

1.8.1. Зв'язок у ковалентних кристалах

Спосіб, за допомогою якого електростатичним силам вдається з'єднати воедино атоми у ковалентні кристали, виявляється значно більш складним, ніж просте електростатичне притягання між точковими іонами або Ван-дер-Вальсова взаємодія.

Припустимо, що група атомів вуглецю розміщена у вузлах кристалічної ґратки алмазу, але стала цієї ґратки настільки велика, що енергія зв'язку дорівнює нулю. Зв'язок з'являється тоді, коли енергія системи може бути знижена за рахунок зменшення постійної ґратки до величини що спостерігається експериментально.

Якщо зменшувати сталу ґратки матеріалу, то в деякий момент виникає перекриття хвильових функцій із центрами в різних вузлах. Якщо б зовнішні атомні оболонки були заповнені (як в атомах інертного газу або в іонах, з яких складається іонний кристал), то подібне перекриття привело б до виникнення короткодіючого відштовхування між ядрами атомів і збільшило б енергію в порівнянні з її значеннями характерними для ізолюваних атомів. Однак відштовхування ядер при перекритті заповнених атомних оболонок обумовлено принципом Паулі, а також тим, що при заповнених зовнішніх оболонках вільні електронні рівні лежать набагато вище за молекули. Якщо ж зовнішні електронні оболонки заповнені лише частково (як у вуглеці), то при перекритті хвильових функцій сусідніх атомів електрони зовнішніх оболонок можуть із більшою свободою міняти своє розташування, оскільки вони можуть переходити на інші рівні із близькою енергією, що відносяться до тієї ж оболонки.

Виявляється, що в цих умовах перекриття зовнішніх оболонок звичайно приводить до зниження повної електронної енергії, при цьому електрони формують рівні, які не локалізовані поблизу окремого іонного остову. Просте пояснення цього відсутнє. Чим менше локалізована електронна хвильова функція, тим меншим може бути максимальний імпульс електрона відповідно до принципу невизначеності і тому тим нижчою є кінетична енергія електронів. Поряд із цим варто врахувати зміну потенційної енергії для менш локалізованих рівнів. У результаті звичайно відбувається зниження енергії системи.

1.8.2. Зв'язок у металевих кристалах

Щоб одержати грубу теорію зв'язку в лужних металах, ми повинні додати до кінетичної енергії електронного газу повну електростатичну потенціальну енергію. Вона включає, зокрема, енергію притягання між позитивно зарядженими іонами і негативно зарядженим електронним газом, без якої метал взагалі не міг би існувати у зв'язаному стані.

Будемо розглядати іони в лужних металах як точкові заряди, локалізовані у вузлах ОЦК гратки, а електрони - як постійний компенсуючий фон негативного заряду. Повна електростатична енергія на один атом для такого розподілу може бути розрахована за допомогою методів, що використовуються при побудові елементарної теорії іонних кристалів. Результат для ОЦК структури оцінюється як

$$U_{\text{електр}} = -24,3 \left(\frac{a_0}{r_v} \right) eB / \text{атом}, \quad (1.40)$$

де r_v – радіус сфери Вігнера-Зейца (об'єм, що припадає на один електрон, рівний $4\pi r_v^3 / 3$); a_0 - борівський радіус ($a_0 = \hbar^2 / me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ - характеризує радіус атома водню в основному стані і часто використовується як масштаб при вимірюванні атомних відстаней).

Електрична енергія притягання повинна зрівноважувати електронну кінетичну енергію при розрахунку на один атом. Оскільки в лужних металах є по одному вільному електрону на атом, то кінетична енергія оцінюється через енергію Фермі E_F як

$$U_{\text{кін}} = \frac{3}{5} E_F = 30,1 \left(\frac{a_0}{r_v} \right)^2 eB / \text{атом}. \quad (1.41)$$

Крім зазначених видів енергії варто враховувати так звану обмінну енергію, що виникає в результаті взаємодії тотожних частинок - електронів і не має простого класичного тлумачення.

$$U_{\text{обм}} = -12,51 \frac{a_0}{r_v} eB / \text{атом}. \quad (1.42)$$

Відмітимо, що обмінна енергія становить приблизно половину електростатичної енергії. Це показує, що електрон-електронна взаємодія відіграє важливу роль у металевому зв'язку і повинна бути врахована в будь-якій послідовній теорії зв'язку.

Загальна енергія зв'язку на один атом буде дорівнювати

$$U = U_{\text{електр}} + U_{\text{кін}} + U_{\text{обм}} = 30.1 \left(\frac{a_0}{r_v} \right)^2 - 36,8 \frac{a_0}{r_v} \text{ eV / атом} \quad (1.43)$$

Мінімальне значення енергії можна знайти мінімізуючи отриманий вираз відносно r_v і підставляючи отримане відношення $\frac{a_0}{r_v} = 1,63$ у (1.43). Цей результат на порядок перевищує експериментальне значення енергії зв'язку для натрію, що говорить про труднощі опису зв'язку в металах за допомогою простих моделей.

Спрощуючи модель, зокрема, вважаючи іони точками, ми нехтуємо принаймні двома важливими ефектами. Якщо іон має відмінний від нуля радіус, газ електронів провідності практично не здатний проникнути в ту частину об'єму металу, що займає іонний остів. Це означає, що густина електронного газу буде вищою, ніж ми вважали, тому його кінетична енергія також виявляється більш високою. Крім того, оскільки електронам провідності недоступні області, зайняті іонами, вони не можуть підходити так близько до позитивно заряджених іонів, як передбачалося в моделі, на основі якої отримано співвідношення (1.40). Варто тому очікувати, що електростатична енергія буде «менш негативною», ніж це було знайдено. Обидва ефекти повинні приводити до зростання рівноважного значення r_v / a_0 зі збільшенням радіуса іона.

Таким чином, на сьогодні існують наближені методи розрахунку енергії зв'язку кристалів, використання яких дає результати, що задовільно погоджуються з експериментальними даними.

Глава 2 ПРИНЦИПИ БУДОВИ ТВЕРДОГО ТІЛА

2.1 Ближній і дальній порядок

Конденсована система може знаходитись у двох крайніх структурних станах - неупорядкованому та упорядкованому. У неупорядкованому стані координаційне число (число найближчих атомів) флюктує від частинки до частинки біля деякого середнього значення.

$$\nu = \nu_{ср} \pm \Delta \nu . \quad (2.1)$$

В упорядкованій структурі координаційне число структурно еквівалентних частинок суворо визначене.

$$\nu = const . \quad (2.2)$$

Найпростішою моделлю упорядкованої структури, наприклад, може служити піраміда, складена з однакових за розміром кульок, а також будь-яка система складена за певним регулярним законом з довільних за формою об'єктів.

Моделями тривимірної неупорядкованої структури можуть, наприклад, служити сипучі матеріали - пісок, крупа і таке ін., насипані в посудину та ущільнені під власною вагою. При струшуванні речовина ущільнюється в результаті координаційне число частинок збільшується.

Ще одним прикладом неупорядкованих структур є рідини. Структурний перехід від газу до рідини можна здійснити шляхом стиснення газу. При достатньому ущільненні в такій структурі виникають кореляції в розташуванні найближчих сусідів. Так центри атомів-сусідів будуть розташовуватися приблизно на однакових відстанях r від центральної частинки. Ця структурна кореляція називається ближнім порядком. Кореляція в розташуванні найближчих атомів викликає також кореляцію в розташуванні наступних атомів. Разом з тим зростає відносна неточність $\Delta r/r$ у розташуванні атомів. Радіус області ближнього порядку або радіус кореляції визначає ступінь упорядкованості структури. У рідинах цей радіус складає декілька міжатомних відстаней.

При кристалізації рідини її структура перетворюється в упорядковану, що приводить до збільшення координаційного числа та до

зменшення об'єму речовини. В тих речовинах, де об'єм у твердому стані виявляється більшим ніж у рідкому, координаційне число атомів зменшується за рахунок дії спрямованих зв'язків. Зміна об'єму речовини при кристалізації звичайно складає 3-5%.

2.1.1 Функція радіального розподілу частинок

Характеристику неупорядкованості будь-якої системи дає функція радіального розподілу атомів. Експериментально цю функцію можна визначити з аналізу розсіювання рентгенівських променів або нейтронів у речовині.

Нехай $\Psi(r)$ - імовірність знаходження деякої частинки (атома) в одиниці об'єму розташованого на відстані r від частинки обраної за початок полярної системи координат. Тоді число частинок в елементі об'єму dV буде

$$dn = \psi(r) dV \quad (2.3)$$

Імовірність знаходження частинки в тонкому шарі товщиною від r до $r + dr$ дорівнює

$$dn = \psi(r) 4\pi r^2 dr = \sigma(r) dr, \quad (2.4)$$

де $\sigma(r)$ - функція радіального розподілу частинок.

Для безперервного середовища $\Psi(r)$ стала величина, зв'язана з густиною речовини. Отже, радіальна функція $\sigma(r)$ має параболічний вигляд.

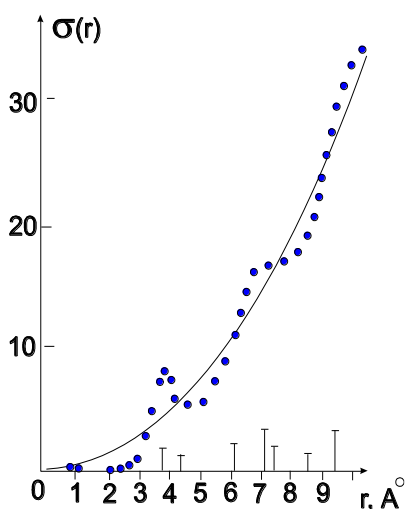


Рис.2.1. Графік функції радіального розподілу для Na

На рис. 2.1 наведена функція радіального розподілу атомів аморфного натрію, що отримана експериментально. Ця залежність осцилює навколо параболи. Положення першого максимуму визначається діаметром атомів натрію (0,38 нм). Площа під першим максимумом визначає координаційне число. Осциляції говорять про те, що розподіл частинок у просторі не хаотичний, а відповідає ближньому порядку. Положення точки перетину даного розпо-

ділу з параболою визначає радіус кореляції або радіус області ближнього порядку.

На відміну від ближнього дальній порядок відзначається строгою кореляцією у взаємному розташуванні, як ближніх сусідів-атомів, так і далеких. Функція радіального розподілу у цьому випадку описує нескінченну послідовність концентричних координаційних сфер. Абсиси цієї функції дорівнюють радіусам координаційних сфер, а ординати координаційним числам.

2.1.2. Будова монокристалів і полікристалів

Дослідження показують, що монокристали реальних речовин мають блочну структуру. Розміри блоків складають від 10^{-4} до 10^{-1} см. Ці блоки, які називають областями когерентного розсіювання або блоками мозаїки, можна вважати ідеальними монокристалом. Блоки розділені малокутовими границями. Кутова дезорієнтація блоків один відносно іншого має величину від десятків секунд до часток градуса.

Полікристалічні речовини представляють собою зросток монокристалів, які у свою чергу складаються з областей когерентного розсіювання. Ці монокристали або зерна (кристаліти) розділені багатокутковими границями (кутова орієнтація зерен у полікристалі довільна). Мало- та багатокуткові границі відносяться до двовимірних структурних дефектів матеріалів. При хаотичному розташуванні зерен фізичні властивості речовини у будь якому напрямку усереднюються, тому полікристалічні матеріали мають ізотропні (такі що не залежать від напрямку) властивості. При наявності в полікристалі переважної кристалографічної орієнтації зерен (кристалографічної текстури) анізотропні властивості монокристалів у тій чи в іншій мірі передаються полікристалу.

Порушення упорядкованості структури матеріалів за рахунок дезорієнтації кристалітів і блоків сильно впливає на так звані транспортні властивості кристалічних речовин. Це властивості які пов'язані з перенесенням маси, заряду, енергії або імпульсу (дифузія, електро- і теплопровідність, пластичність, каналювання частинок, інтерференція хвиль та ін.). У зв'язку з цим, прийнято всі властивості речовин умовно поділяти на структурно чутливі і структурно нечутливі. До останніх відносяться такі фізичні характеристики речовини як густина, теплоємність, пружні властивості, тощо. Чутливість цих властивостей до присутності структурних дефектів невелика.

2.2. Щільні шарові пакування

У площині щільне укладання однакових за розмірами куль можливе тільки одним способом з координаційним числом рівним 6 (рис. 2.2 а). Для такої структури існує одна поворотна вісь симетрії 6-го порядку.

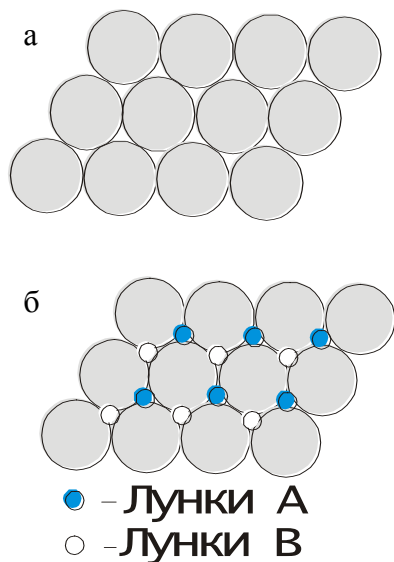


Рис.2.2. Пакування шарів: а- у площині; б- у просторі

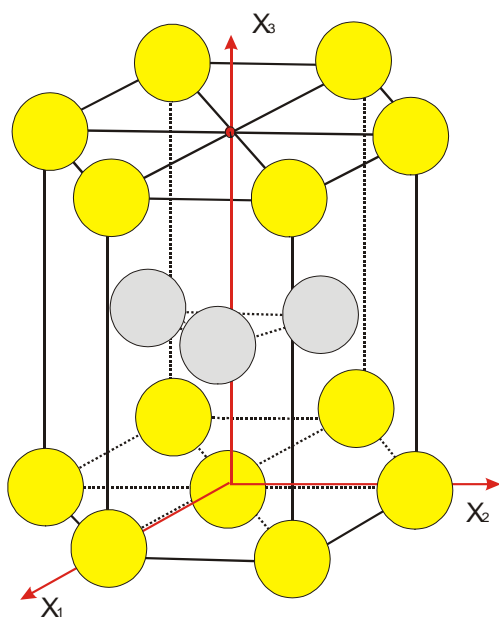


Рис. 2.3. Схематичне зображення гексагонального пакування

У просторі є можливість укладання наступного шару куль або в лунки А або в лунки В (рис.2.2 б). Координаційне число такого пакування дорівнює 12. В структурі з щільним пакуванням є поворотна вісь симетрії третього порядку, яка спрямована нормально до шару куль (вісь X_3 на рис. 2.3). Тому будь-яку кульову упаковку можна описати в гексагональних осях з періодом елементарної комірки $a = 2R$, $c = nR \cdot 2\sqrt{2/3}$ і відношенням осей $c/a = n\sqrt{2/3}$ де n - шаруватість пакування.

Щільному пакуванню відповідає найбільша енергія зв'язку, що припадає на одну частинку. Отже, реальні системи, що складаються з взаємодіючих куль-атомів, повинні утворювати щільноспаквані системи.

Просторове пакування характеризується як шаруватістю так і законом чергування шарів. Наприклад, можуть існувати як двошарові АВАВАВ, так і тришарові АВСАВСАВС структури.

При урахуванні взаємодії тільки між найближчими сусідами енергія зв'язку у всіх щільних пакуваннях однакова. У цьому випадку утворюється структура зі статистичним чергуванням шарів. Взаємодія далеких сусідів приводить до того, що кристал який

утворюється обирає періодичне пакування атомів з найменшою потенціальною енергією.

Фізично, найбільш важливими є щільні пакування атомів з найменшою шаруватістю. Структура з двошаровим пакуванням

АВАВАВ... називається гексагональною щільно спакованою (ГЩ) і може бути зображеною з використанням шестигранної призми (рис.2.3). Ця призма складається з трьох гексагональних комірок зв'язаних потрійною поворотною віссю симетрії. Відношення осей елементарної комірки кристалічної ґратки c/a у цьому випадку складає 1,633. Таке відношення має місце, наприклад, для кобальту. Для інших металів, що утворюють гексагональні ґратки, це відношення трохи відрізняється від ідеального і приймає наступні значення: Re - 1,615, Zr - 1,592, Zn - 1,856, Ti - 1,586.

Базис такої структури містить 2 частинки з координатами $[000, 2/3 \ 1/3 \ 1/2]$.

Трьохшарове пакування АВС... єдине з щільноупакованих, що має кубічну симетрію. У декартовій системі координат елементарною коміркою такої ґратки є куб. Базис містить 4 частинки з координатами $[000, 1/2 \ 1/2 \ 0, 1/2 \ 0 \ 1/2, 0 \ 1/2 \ 1/2]$. Координаційне число цього пакування, як і попереднього - 12.

Кубічна структура може бути описана в гексагональних координатах. За вісь c у цьому випадку обирається тілесна діагональ куба $c = a_c \sqrt{3}$, де a_c – довжина ребра куба; за осі $a_1 = a_2 = 2R$ – напрямки двох діагоналей граней $a_c = 2R\sqrt{2} = a\sqrt{2}$. Відношення осей $c/a = 3\sqrt{2/3}$. Це свідчить, що шаруватість структури вздовж напрямку X_3 дорівнює $n = 3$.

Існують також більш складні пакування атомів (рис.2.4). Напри-

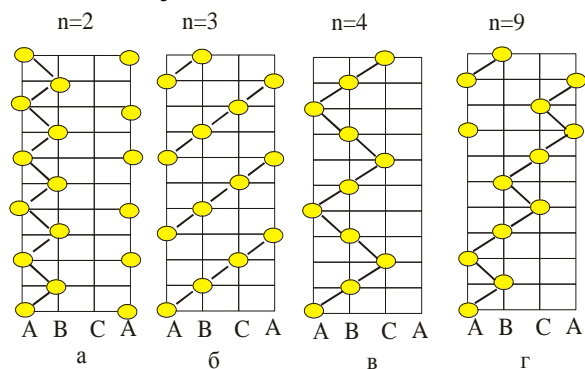


Рис.2.4. Схеми n -шарових пакувань атомів

клад, гексагональна чотиришарова ($n = 4$), АВСВ АВСВ... Таке пакування є характерним для лантану, празеодиму, неодиму. Із зростанням шаруватості число пакувань зростає. Так п'ятишарових пакувань нараховується 3, шестишарових – 5 і так ін.

Енергії різних щільних пакувань мало відрізняються одна від одної. Енергетична близькість пакувань АВ...і АС...обумовлює появу у матеріалах **дефектів пакування** – порушення періодичної послідовності щільно спакованих шарів.

У гексагональній структурі АВАВСАВАВСАВАВАВСА помилки пакування шарів (літери, що характеризують такий шар виділені жирним) роблять кристал таким, що складається з прошарків гексагональної структури розділених помилками пакування товщиною в один атомний шар.

У ГЦК структурі АВСАВСВАСВАС кожна помилка (позначена буквою, що стоїть між однаковими символами) змінює напрямок укладання щільно спактованих шарів на зворотній. Таким чином, через площину укладено помилково проходить дзеркальна площина відбиття, що переводить наступну частину кристала у двійникове положення. Після другої помилки відновлюється вихідна орієнтація кристала. Таким чином, дефекти пакування в ГЦК структурі являє собою сендвіч із двійникових прошарків, розділених шарами помилок атомної товщини.

Помилки пакування виникають при поліморфних перетвореннях, кристалізації, рекристалізації, пластичній деформації речовини. Так у процесі поліморфного перетворення в кобальті (кубічна-гексагональна гратка) легко виникають дефекти пакування з частотою одна помилка на 8-12 атомних шарів. У міді одна помилка припадає на 10^4 - 10^6 атомних шарів. Двійникові прошарки тут досить широкі і їх можна спостерігати в оптичний мікроскоп.

2.2.1. Коефіцієнт компактності

Коефіцієнт компактності q визначається як відношення об'єму частинок до об'єму елементарної комірки речовини $q = \frac{\sum z_i V_i}{V_a}$, z_i – число частинок сорту i в комірці, V_i – об'єм однієї частинки, V_a – об'єм елементарної комірки. Для кульової упаковки маємо

$$q = \frac{z4\pi R^3}{3V_a}. \quad (2.5)$$

З найкоротшого періоду, обумовленого контактом сусідніх кульок, знайдемо для кожної кристалічної структури співвідношення між R і V_a , в результаті одержимо наступні значення q у %: а) проста

кубічна ($q = \pi/6 = 52,3\%$); б) об'ємоцентрована кубічна ($q = \sqrt{3}\pi/8 = 68,1\%$); в) гранецентрована кубічна ($q = \sqrt{2}\pi/6 = 74,04\%$).

2.3. Принцип щільного пакування

Принцип щільного пакування $V = V_{min}$ визначає кристалічну структуру речовини, тоді коли між частинками діють ненасичені і не-направлені зв'язки. У цьому випадку енергетично вигідні структури з великими координаційними числами.

2.3.1. Метали

Вимога ненасиченості і неспрямованості характерна для металевого зв'язку. Досліди свідчать, що метали кристалізуються в основному в трьох структурних модифікаціях – гранецентрованої кубічній (ГЦК), об'ємоцентрованої кубічній (ОЦК), гексагональній щільно упакованій (ГЩУ). Координаційні числа цих кристалічних ґраток 12, 8, 12 відповідно. В структурі з простою кубічною ґраткою з координаційним числом 6 не кристалізується жоден метал.

Експериментальні дослідження кристалічної структури різних речовин при збільшеному тиску показали, що при великих ступенях стискання ($V/V_0 < 0,5$, де V і V_0 атомні об'єми при тиску P і атмосферному тиску P_0 відповідно) в них відбувається ряд структурних перетворень. При цьому фази, які виникають під впливом високого тиску (фази високого тиску) часто менш симетричні і мають меншу компактність пакування, ніж фази, які існують при нормальних умовах. Наприклад, структурний перехід під тиском 69 ГПа (що близький до величини пружних сталих матеріалу) з кубічної ОЦК структури в ромбодричну спостерігається у ванадії. Ці результати є несподіваними для традиційної кристалохімії де вважається, що при стисканні повинні виникати структури в яких реалізуються все більш щільні пакування атомів з відповідним зростанням їх координаційного числа.

2.3.2 Іонні кристали

Іони атомів із заповненими валентними оболонками мають сферичну симетрію. Мінімум енергії кулонівської взаємодії вимагає реалізації конфігурацій, де відбувається чергування іонів різних знаків.

В іонних кристалах кристалохімічні радіуси аніонів завжди більші ніж радіуси катіонів. Число аніонів, яким може оточити себе катіон залежить від відношення їх іонних радіусів. На рис.2.5 показані три іонні структури в порядку зменшення відношення R_k/R_a , яке супроводжує зменшення координаційного числа елементів від 8 до 6 та 4. У кристалографії показано, що структури з координаційними числами 5 і 7 не задовольняють вимозі симетрії та еквівалентності аніонів. Так само, для координаційного числа 12 не можна організувати структуру, що задовольняє вимозі чергування різнойменних іонів.

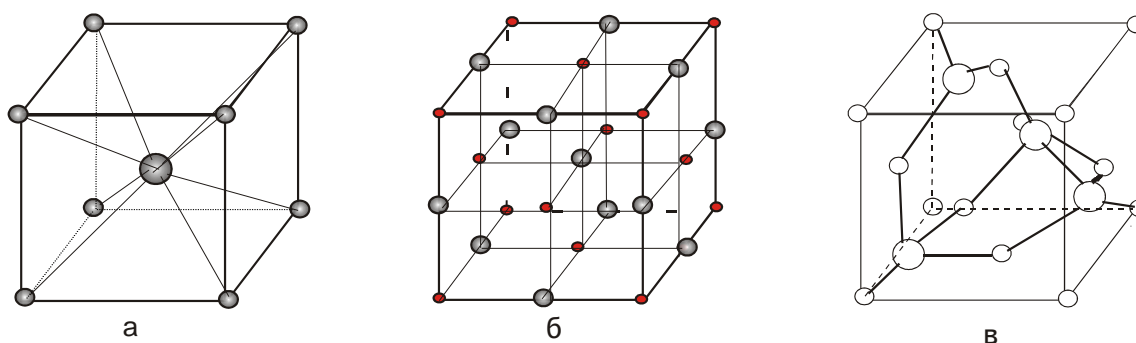


Рис.2.5. Структури іонних кристалів з координаційними числами: а) -8, б) -6, в) -4.

Таким чином, для структур металів і іонних кристалів характерні великі значення першого координаційного числа ($\nu > 4$), правильне і високосиметричне розташування частинок. Такі структури називаються координаційними.

2.3.3. Молекулярні кристали

Молекули являють собою групи атомів з'єднаних міцними хімічними зв'язками, насиченими в межах молекули. Між собою молекули взаємодіють за допомогою сил Ван-дер-Ваальса. Під дією цих неспрямованих і ненасичених сил молекули теж можуть утворювати щільні пакування.

Однак самі молекули мають різноманітну форму - ланцюжка, кільця, спіралі і таке ін., тому щільно пакуються вони не так просто як, це має місце для кульок. Геометричні умови щільного пакування приводять до того, що молекулярні кристали мають низьку симетрію. Виключенням є сферично симетричні атоми інертних елементів, що утворюють при низьких температурах ГЦК структуру. Ще одним виключенням є двохатомні симетричні молекули (гантелі), наприклад Cl_2 Br_2 I_2 (рис.2.6).

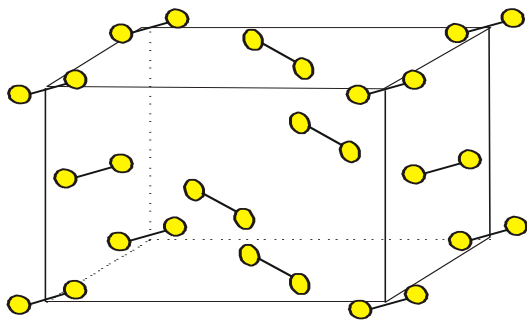


Рис.2.6. Структура ізоморфної групи речовин: Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Експериментальні рентгенівські дані показують, що в кристалах хлоридів фіксується дві відстані між атомами які відрізняються на 65%. Меншій відстані відповідає ковалентний зв'язок, більшій - вандерваальсовий. Звідси, усі відстані між атомами в кристалах поділяють на внутрішньо молекулярні і міжмолекулярні. Елементарна комірка кристала хлориду має форму прямокутної призми з центрованими гранями. Вона схожа на ГЦК структуру деформовану за рахунок несиметричних молекул. Молекулярне координаційне число дорівнює 12. Звертає увагу розташування молекул «ялинкою», що викликано принципом щільної упаковки. Однак, таке розташування атомів знижує симетрію кристала.

Якщо молекули мають більш складну форму, то вони утворюють низько симетричні структури. На рис.2.7 наведена молекулярна структура кристала гліцину $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2$.

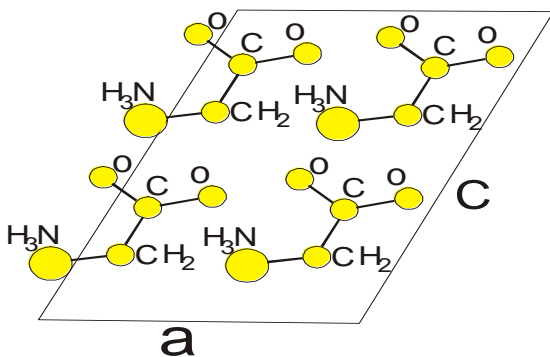


Рис.2.7. Молекулярна структура кристала гліцину $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2$

вань частинок.

Одновалентні атоми утворюють тільки двохатомні молекули (рис.2.8, а). Для двохвалентних атомів можливе утворення ланцюжків лінійних або зигзагоподібних, а також кілець. Наприклад, кристали ромбічної сірки побудовані з зигзагоподібних комплексів, складених з 8 атомів. Такі ж комплекси утворює моноклінний селен (див. рис. 2.8, в, г). Для трьохвалентних атомів можлива пірамідальна і плоска конфігурації (рис.2.9, а, б). Пірамідальні конфігурації мають місце в ромбоєдричних кристалах миш'яку, сурми, вісмуту. Плоскі конфігурації атомів утворюються в графіті.

2.3.4. Ковалентні кристали

Відомо, що ковалентні зв'язки насичені і спрямовані. У структурах з ковалентно зв'язаними атомами, координаційне число визначається кількістю ковалентних зв'язків, число яких, у свою чергу, визначається валентністю атома. Атоми з ковалентними зв'язками та валентністю 1, 2, 3, 4 не утворюють щільних пакувань частинок.

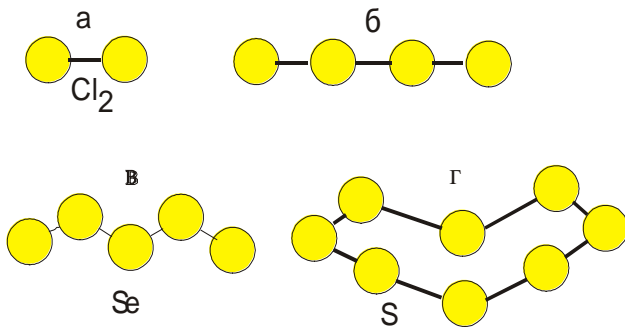


Рис.2.8. Конфігурації атомів з валентністю 1 (а) та 2 (б, в, г)

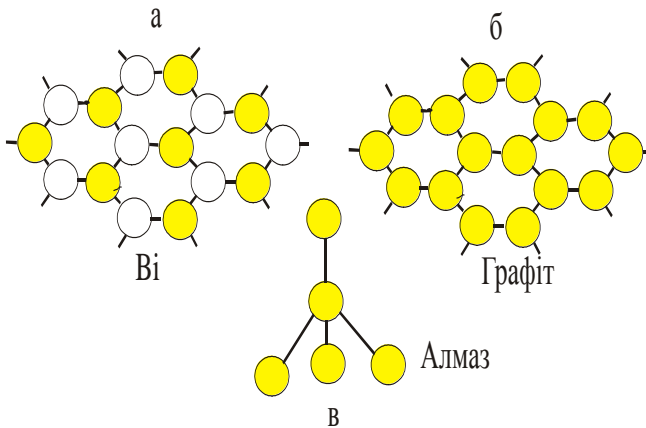


Рис.2.9. Конфігурації атомів з валентністю 3 та 4

Чотиривалентні атоми утворюють тетраедричні високосиметричні зв'язки, що приводить до структур координаційного типу. Таку структуру (структура типу алмаза) має ізоморфна група речовин (алмаз, Si, Ge, α -Sn).

Усі кристали з ковалентними зв'язками за структурною ознакою можна розділити на чотири типи: 1) координаційні, 2) шаруваті, 3) ланцюгові, 4) острівні (молекулярні). Геометрія структури, що лежить в основі цієї класифікації, відбиває анізотропію зв'язків і у свою чергу проявляється в анізотропії властивостей кристалів.

ГЛАВА 3. ОДЕРЖАННЯ ТВЕРДИХ ТІЛ

3.1. Конденсовані системи

Під конденсованими системами розуміють тверді тіла і рідини. Вони характеризуються стисливістю (об'ємною пружністю) в мільйони разів меншою, ніж стисливість газів. Так, стисливість кристала NaCl дорівнює $0,3 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, рідкої ртуті - $3,8 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, тоді як стисливість повітря при атмосферному тиску дорівнює $10^{-5} \text{ м}^2/\text{Н}$. Це пояснюється тим, що конденсовані системи на відміну від газів побудовані з частинок, що контактують між собою, тобто відстані між атомами дорівнюють їхнім діаметрам. У газах при атмосферному тиску середня відстань між частинками у десять разів більша ніж розмір атома.

Тепловий рух частинок-атомів у конденсованих системах є коливальним, а в газах - поступальним. Лише в рідких випадках частинки конденсованої системи здійснюють перескоки в сусідні вакантні вузли або у вільні міжвузля. Це явище називається дифузією. Коливальний рух атомів квантується, що визначає виникнення у твердих тілах цікавих квантових явищ, які однак проявляються головним чином при низьких температурах.

Конденсовані системи при заданій кількості речовини займають певний об'єм V , в межах якого атоми утримуються внутрішніми силами, тоді як гази прагнуть зайняти весь наданий їм об'єм. При високих та надвисоких тисках у тисячі і мільйони атмосфер, можна спостерігати стискання твердих тіл зі зменшенням їх об'єму $\Delta V/V \sim 20-30\%$. При цьому відбувається перехід речовини в металевий стан, а потім у стан плазми, при якому тверде тіло як таке перестає існувати.

У порядку зростання ступеня організації атомно-молекулярної структури можна виділити чотири типи конденсованих систем: рідини, аморфні речовини, рідкі кристали і монокристали. Вкажемо деякі характеристики цих типів.

Рідини - рівноважні, ізотропні, структурно-неупорядковані системи, які характеризуються текучістю φ ($\varphi = 1/\eta$, де η - в'язкість) тобто здатністю легко змінювати свою форму. Для ідеальної рідини модуль зсуву $G = 0$.

Аморфні речовини - сильно нерівноважні, ізотропні, структурно-неупорядковані системи, які мають механічні властивості твердих тіл; для них, зокрема, модуль зсуву не дорівнює нулю. Ці системи, як

правило, одержують при екстремальних умовах. Про ступінь їх нерівноважності можна судити по вибуховості аморфної сурми, мимовільному розтріскуванню скляних виробів і таке інше. Одним з різновидів аморфних речовин є скло. Іноді його виділяють в окремий тип конденсованих систем.

Рідкі кристали - рівноважні, анізотропні, частково структурно-упорядковані системи, які мають значну текучість.

Монокристали - рівноважні, анізотропні, структурно строго упорядковані системи.

Конденсовані системи характеризуються текучістю, пластичністю, крихкістю. Поняття текучості, пластичності та крихкості відносні і залежать від умов експерименту (температури, часу спостереження, швидкості навантаження). Наприклад, лід може бути крихким при різких ударах, але при повільних деформаціях має велику пластичність. Так, гірські льодовики являють собою власне кажучи крижані ріки, що повільно стікають з гір у долини. Вони цілком заповнюють ложі льодовика. При великих перепадах висот швидкість течії льодовика різко зростає, деформація стає крихкою, тому утворюються льодопади. Вони представляють собою хаотичне накопичення крижаних брил, що утворюються в результаті крихкого руйнування тіла льодовика.

Підвищення швидкості деформації сприяє крихкому руйнуванню як твердих тіл, так і рідин. Так, струмінь суміші трансформаторної олії з каніфоллю при ударі бойком з невеликою швидкістю пластично деформується. При швидкості удару, що перевищує 23 м/с, спостерігається розлам і виколювання окремих частин струменя.

Основні способи одержання конденсованих систем наступні: конденсація пари, конденсація атомного або молекулярного пучка, кристалізація пересиченого рідкого розчину, охолодження розплаву, поліморфні і фазові перетворення у твердому стані. Згадаємо ще про хімічний спосіб злиття двох різних розчинів прекурсорів, при якому в результаті хімічної реакції практично миттєво випадає тверда фаза в дрібнодисперсному вигляді.

3.2 Кристалізація

3.2.1 Термодинамічні процеси при кристалізації

Рівноважний стан системи при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ визначається мінімумом вільної енергії $F = U - TS$, де $U = U_{cb} + \int_0^T C_p dT$ - внутрішня енергія, яка дорівнює сумі енергії зв'язку частинок U_{cb} та теплової енергії, $S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$ - ентропія системи. На рис. 3.1 показані температур-

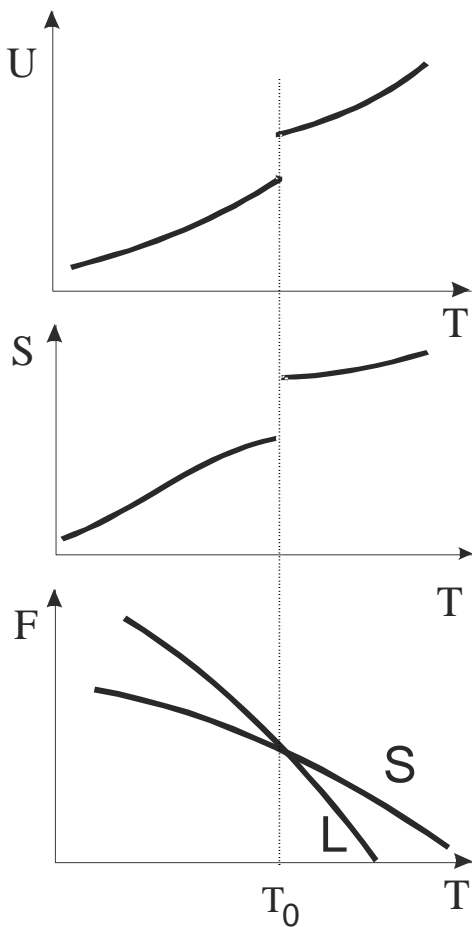


Рис.3.1. Температурні залежності внутрішньої енергії, ентропії і вільної енергії для ртуті

ні залежності вільної енергії та її складових для ртуті. Як видно, внутрішня енергія та ентропія речовини з підвищенням температури зростають. При температурі плавлення T_0 ці величини стрибкоподібно змінюються. Це обумовлено наявністю прихованої теплоти плавлення q , і вказує на те, що процес кристалізації є фазовим перетворенням першого роду. Вільна енергія твердого тіла S та рідкої фази L зі збільшенням температури зменшується через вплив ентропійного члена. Для рідкої фази швидкість зменшення F більша, ніж для твердої фази. З цієї причини при температурах менших тієї, що відповідає точці перетинання кривих, стійкою є тверда фаза S , а при вищих температурах - рідка фаза L . Точка перетину кривих S і L не є особливою точкою, тому можливе як переохолодження розплаву так перегрівання твердого тіла.

Щоб розпочався процес кристалізації, необхідні певні умови. У першу чергу необхідне переохолодження розчину, тобто охолодження речовини нижче температури утворення нової фази ($\Delta T = T_0 - T$ - ступінь переохолодження (рис.3.2)). Атоми у вузлах кристалічної ґратки, втрачають частину енергії, яка виділяється у вигляді теплоти. Тому, коли утворюються перші кристали, підвищується температура речовини, і зменшується ступінь її переохолодження.

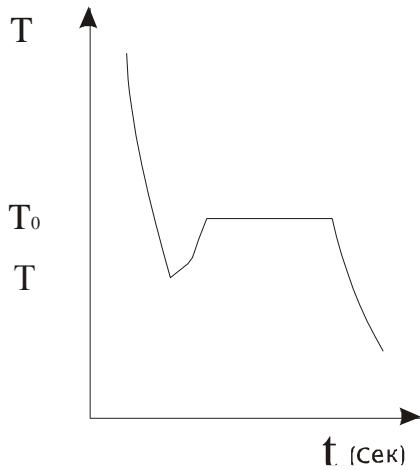


Рис.3.2. Типова крива охолодження розплаву.

Розглянемо термодинаміку утворення зародка (центра) кристалізації. Фазовий перехід “розплав - кристал” є гетерогенним. При температурі переходу T_0 у рівновазі знаходяться дві фази: розплав і кристал. При переохолодженні на величину $\Delta T = T_0 - T$ розплав стає метастабільним відносно стійкої при даних умовах кристалічної фази. Для початку спонтанного процесу кристалізації необхідно виникнення кристалічного зародка (центра кристалізації). Енергетичний баланс цього процесу визначається сумою двох членів, перший з них дорівнює зменшенню внутрішньої

об'ємної енергії зародка за рахунок виділення теплоти кристалізації q , другий обумовлений роботою утворення поверхні s зародка, за рахунок внутрішньої енергії системи і пропорційній їй поверхневій енергії σ на границі розділу фаз.

Об'єм зародка v малий у порівнянні з об'ємом розплаву V . Це дозволяє знехтувати зміною об'єму системи при утворенні зародка. У такому випадку процес кристалізації є ізотермічним та ізохоричним, а рівновага системи визначається мінімумом вільної енергії. Зміна вільної енергії ΔF при утворенні зародка буде дорівнювати

$$\Delta F = (E_2 - E_1) - T(S_2 - S_1) + \sigma s = -qv - (T_0 - \Delta T) \left(-\frac{q}{T_0} v \right) + \sigma s.$$

Для зародка радіуса r одержимо

$$\Delta F = -\frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{q\Delta T}{T_0} \right) + 4\pi r^2 \sigma. \quad (3.1)$$

де q - теплота плавлення одиниці об'єму кристала.

З формули (3.1) випливає, що рівновага “кристал-розплав” є нестійкою. Це наочно видно з кривої $\Delta F(r)$ (рис.3. 3), що має максимум при наступному радіусі

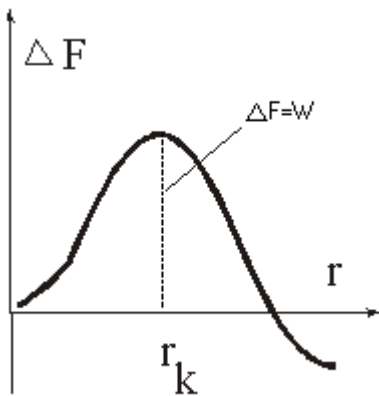
$$r_k = \frac{2\sigma T_0}{q(T_0 - T)}, \quad (3.2)$$

де r_k - критичний радіус зародка.

Критичний радіус зародка можна знайти з умови $\frac{d\Delta F}{dr_k} = 0$.

Всі зародки з r більшими за r_k , будуть рости, оскільки процес росту супроводжується зменшенням вільної енергії системи.

Максимум кривої, зображеної на рис. 3.3 визначає роботу утворення критичного зародка $\Delta F_k = W$. Підставляючи співвідношення (3.2) в (3.1), одержимо:



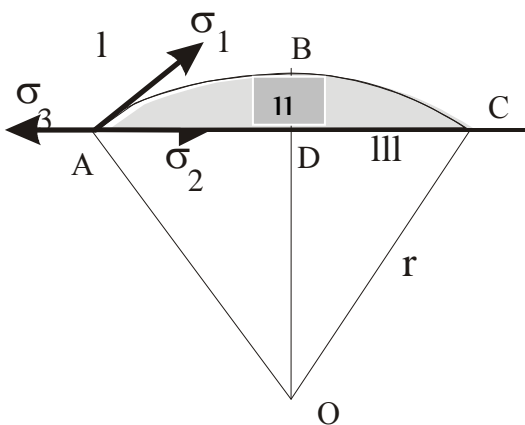
$$W = \Delta F_k = -\frac{4\pi\sigma}{3}r^2 + 4\pi\sigma r^2 = \frac{4}{3}\pi\sigma r^2 = \frac{1}{3}\sigma s.$$

Отже, робота утворення зародків нової фази дорівнює 1/3 поверхневої енергії критичного зародка. Ця робота значно зменшується при утворенні зародків на стінках посудини або поверхнях домішкових фаз.

Розглянемо утворення з пари (фаза I) сферичного зародка рідини ABC (фаза II) на плоскій твердій поверхні (фаза III), що граничить з фазою I (рис. 3.4).

Рис.3.3. Робота утворення зародка нової фази

Робота утворення зародка у випадку його утворення на твердій поверхні дорівнює



$$W = \frac{1}{3}\sigma \cdot s = \frac{1}{3}[\sigma_1 s_1 + (\sigma_3 - \sigma_2) s_2],$$

де σ_1 - поверхневий натяг на границі “зародок - підживлююча фаза I”, σ_2 - те саме на границі “зародок-тверда поверхня”, σ_3 - те саме на границі “поверхня - підживлююча фаза I”. При рівновазі виконується умова $\sigma_2 - \sigma_3 = \sigma_1 \cos \theta$, де θ - крайовий кут. Площа s_1 поверхні сферичного сегме-

Рис.3.4. Утворення зародка на стінці AC (фаза III)

нта ABC і площа s_2 основи сегмента дорівнюють:

$$s_1 = 2\pi r h = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta), \quad s_2 = \pi r \sin^2 \theta.$$

Отже,

$$W = \frac{1}{3} \pi r^2 \sigma_1 [2(1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta \cos \theta].$$

При відсутності змочування крайовий кут θ дорівнює π (наприклад, випадок капель ртуті на поверхні скла). Робота утворення вільного сферичного зародка в гомогенній фазі дорівнює: $W = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma$. Отже вона складає 1/3 поверхневої енергії краплі. При неповному змочуванні ($\theta < \pi$) робота W зменшується, тобто робота утворення зародка на поверхні розділу менша за роботу утворення вільного зародка. При повному змочуванні, тобто при $\theta = 0$ (наприклад, розтікання краплі води на чистій поверхні скла), робота W дорівнює нулю. У цьому випадку утворення нової фази (конденсація пари) відбувається вже при дуже малому перенасиченні.

Одержані висновки справедливі і для випадку утворення кристалічних зародків, що пояснює велику роль стінок та включень домішок у прискоренні процесу кристалізації. Робота утворення зародків особливо знижується для частинок ізоморфних домішок або кристалічних частинок, які мають з речовиною, що кристалізується, подібну кристалічну будову по деяких гранях. Наприклад, при епітаксiальному рості кристалічних плівок на кристалічних підкладках, а також у переохолоджених хмарах при розсіюванні в них кристалічного порошку йодистого срібла або аналогічних речовин, що мають подібну з льодом структуру, для утворення осаду.

Наявність потенціального бар'єру, що представляє роботу утворення зародка, визначає схильність системи до переохолодження. Процес кристалізації в такому випадку можна викликати шляхом введення кристалічної затравки, тобто невеликого кристала тієї ж самої речовини, орієнтованого певним чином для того, щоб виростити кристал потрібної кристалографічної орієнтації. Випадкові домішки і неоднорідності стінок кристалізатора сприяють неконтрольованому початку кристалізації і можуть перешкоджати заданому режиму росту кристалів.

При відсутності домішок можливе спонтанне утворення зародків за рахунок енергії теплових флуктуацій розплаву. Імовірність утворення зародка у цьому випадку визначається формулою Больцмана:

$$C = \exp\left\{-\frac{\Delta F}{kT}\right\} = \exp\left\{-\frac{\sigma s}{3kT}\right\} = \exp\left\{-\frac{aT_0^2}{kT(T_0 - T)^2}\right\},$$

де $a = \frac{16\pi\sigma^3}{3q^2}$.

Ця імовірність зростає зі збільшенням ступеня переохолодження. При зниженні температури зменшується і швидкість дифузії, коефіцієнт якої дорівнює $D = Ae^{-Q/kT}$, де Q – енергія активації дифузії. Це еквівалентно зростанню в'язкості розплаву. З урахуванням в'язкості імовірність утворення зародків визначається формулою:

$$C \approx \exp\left\{-\frac{1}{kT}\left[Q + \frac{aT_0^2}{(T_0 - T)^2}\right]\right\}.$$

У результаті дії двох протилежних факторів ця функція має екстремуми, які задаються рівнянням $ax^2(3-x) = Q(x-1)^3$, $x = T_0/T$ з якого можна одержати T .

3.2.2 Кінетика процесу кристалізації

Спостереження показують, що при охолодженні розплаву до температури кристалізації він переходить у кристалічний стан не миттєво і не одночасно за всім об'ємом. Кристалізація починається з одного або декількох центрів і поширюється з кінцевою швидкістю, захоплюючи поступово весь об'єм нестійкої фази. Кінетика процесу кристалізації описується двома чинниками: по-перше, швидкістю утворення центрів кристалізації в одиниці об'єму розплаву за одиницю часу C (розмірність $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$), яка пов'язана з імовірністю утворення зародка; по-друге, з лінійною швидкістю росту зародку ω , - швидкістю переміщення грані кристала, що росте, за нормаллю до грані (розмірність $\text{м}\text{с}^{-1}$).

Розглянемо залежність від температури величин C , ω і в'язкості η у переохолодженому бетолі – органічній сполуці з температурою плавлення 368 К.

Криві $C(\Delta T)$ і $\omega(\Delta T)$ мають максимуми (рис. 3.5). Це пояснюється тим, що при малих ступенях переохолодження (в результаті пропорційного зростання різниці вільних енергій розплаву і кристала $\Delta F = F_s - F_l$) спостерігається зростання ω і C , а при великих ступенях переохолодження (в результаті зростання в'язкості) - зменшення ω і C .

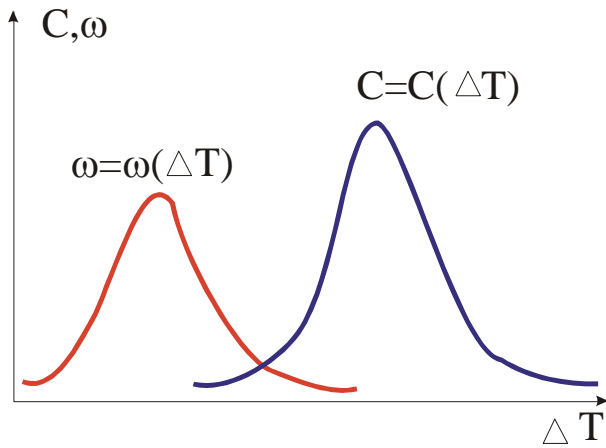


Рис.3.5. Залежності лінійної швидкості росту (ω) і швидкості утворення центрів кристалізації (C) від переохолодження ΔT

В'язкість бетолу (таблиця 3.1) при зниженні температури на 323 К збільшується більше ніж у 40000 разів, відповідно зменшується рухливість частинок розплаву.

Таблиця 3.1. Залежність

в'язкості бетолу від температури

Температура, К	50	40	30	20	10	0
В'язкість, м ² /с	0,014	0,036	0,157	2,65	46,0	580

Максимуми кривих $C(\Delta T)$, $\omega(\Delta T)$ для бетолу (рис. 3.5) зміщені один відносно одного за шкалою температур на 333 К. Центри кристалізації в області максимуму швидкості росту ще не утворюються, а в області максимуму швидкості утворення центрів кристалізації лінійна швидкість росту дуже мала. Це гальмує сумарну швидкість кристалізації, а повний час кристалізації всього об'єму розплаву зростає. Кристалізацію можна прискорити, якщо, остудивши розплав до температури що відповідає максимуму кривої $C(\Delta T)$, вичекати якийсь час, поки не утворяться центри кристалізації, а потім, нагріваючи систему, повернути її в область максимуму швидкості росту, де почнеться швидкий ріст центрів кристалізації.

Схильність розплаву до переохолодження феноменологічно визначається ступенем розбіжності максимумів кривих $C(\Delta T)$, $\omega(\Delta T)$ за температурою. Близьке положення максимумів визначає велику схильність системи до кристалізації і труднощі її одержання в аморфно-

му стані. Значний взаємний зсув кривих $C(\Delta T)$, $\omega(\Delta T)$ за шкалою температур визначає велику схильність системи до переохолодження і труднощі одержання її в кристалічному стані. Наприклад, кристал кварцу після плавлення і наступного охолодження завжди утворюється у вигляді кварцового скла (плавлений кварц), і ніколи з розплаву не вдається одержати кварц не тільки у вигляді монокристалу, але навіть полікристалу (кристали кварцу в природних і штучних умовах ростуть з лужних розчинів у гідротермальних умовах - при підвищених температурах і високих тисках).

Можливі й інші варіанти взаємного розташування кривих $C(\Delta T)$, $\omega(\Delta T)$. Якщо максимум кривої швидкості кристалізації настає раніше максимуму кривої числа зародків, то великий ступінь переохолодження приводить до появи великих кристалів, тому що швидкість кристалізації при цьому висока, а кількість зародків мала. Якщо максимумами кривих збігаються, то утворюється дрібнодисперсна полікристалічна структура.

Викладена картина феноменологічно пояснює розподіл рідин на ті, що легко і важко кристалізуються. Для з'ясування причин такого поділу варто звернутися до кристалохімії і мікроскопічної картини явища. Елементарний акт кристалізації складається з декількох етапів: наближення частинки розплаву до фронту росту кристала на відстань дії міжатомних сил притягання, захоплення атома (молекули) фронтом росту і розміщення його в одному з локальних мінімумів потенційної енергії.

Для частинок складної конфігурації, що утворюють спрямовані зв'язки (кварц - SiO_2 , силікати), або тих, що мають несферичну форму (органічні молекули), необхідна ще додаткова орієнтація, після якої "виступи" частинки повинні потрапити у відповідні западини потенційної ями, утвореної іншими частинками, що вже закріпилися на фронті росту. Наприклад, у кварці структурними елементами є тетраедр SiO_4 і куточкова група SiO_2 , які при попаданні на фронт росту кристалу повинні прийняти потрібну орієнтацію для утворення і насичення зв'язків з атомами, які знаходяться на фронті росту.

Описана картина показує, наскільки делікатною і відповідальною для одержання ідеального кристала за сценарієм, що задається центром кристалізації, є елементарна операція входження і закріплення в структурі кристала кожного його атому. Хаотичність і масовість елементарних актів кристалізації обумовлює велику імовірність

виникнення структурних порушень і помилок пакування атомів, що утруднює вирощування досконалих кристалів.

3.3. Методи одержання монокристалів

Монокристал - утворення, що має одну кристалічну структуру за всім об'ємом. Деякі монокристали характеризуються особливими фізичними властивостями: алмаз дуже твердий; сапфір, кварц, флюорит – винятково прозорі; нитковидні кристали корунду рекордно міцні, тощо. Є монокристали які чутливі до зовнішніх впливів (світла, механічної напруги, магнітних та електричних полів, радіації, тощо), тому вони застосовуються в різного роду перетворювачах у радіоелектроніці, квантовій електроніці, акустиці та ін. У зв'язку з цим виникає потреба в вирощуванні монокристалів різних розмірів і форм: від мікрокристалів, плівок, нитковидних кристалів вагою в декілька міліграмів, до великих монокристалів вагою в десятки кілограм.

Зараз штучно отримано більш ніж 10^5 синтетичних кристалів різних неорганічних речовин. Деякі з них не зустрічаються в природі, зокрема кристали напівпровідників, п'єзоелектриків, а також оптичні та оптоелектричні кристали, кристали імітатори дорогоцінних каменів на основі алюмоітрієвих гранатів (гранатіти) та двоокисів цирконію і гафнію (фіаніти). Органічних синтетичних кристалів різноманітних сполук, що не зустрічаються в природі відомо близько $\sim 10^5$. Серед них найбільше застосування знаходять органічні сцинтилятори (нафталін, антрацен) і сегнетоелектрики (тригліцинсульфат). З іншого боку, з 3000 кристалів, що складають різноманіття природних мінералів, штучно вдається вирощувати тільки кілька сотень, з яких для практичних застосувань істотне значення мають лише 20-30 (див. таблицю 3.2).

Таблиця 3.2. Штучні монокристали

№ пп	Назва	Хімічна формула	Величина кристалів	Області застосування
1	Кварц	SiO ₂	Від 1 до 15 кг, 300·200·150 мм	П'єзоелектричні перетворювачі, ювелірні вироби, оптичні прилади.
2	Корунд Рубін Сапфір	Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ з домішкою Cr Al ₂ O ₃ з домішкою Fe	Стрижні діам. 60-100 мм, довж. до 3 м; пластини 140·300·30 мм	Приладобудування, годинникова промисловість, ювелірні вироби, рубіновий лазер, квантові підсилювачі, сапфірові підкладки і вікна

3	Германій Кремній	Ge Si	Від 100 г до 10 кг	Напівпровідникові прилади
4	Галогеніди	KCl, NaCl	Від 1 до 100 кг, 300-300-800 мм	Сцинтилятори
5	Сегнетова сі	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	Від 1 до 25 кг, 100-100-600 мм	П'єзоелементи
6	Тригліцин- сульфат	NH ₂ CH ₂ COOH ₃ H ₂ SO ₄	До 1 кг	Піроелектричні елементи
7	Дігідрофосфат калію	KH ₂ PO ₄	Від 1 до 40 кг, 500-500-300 мм	П'єзоелементи, нелінійні кристали, електрооптичні кристали
8	Алюмоітрієвий гранат	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	40-40-150 мм 30- 200-150 мм	Твердотільні лазери, ювелірні вироби
9	Залізоіт- рі є- вий гранат	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	30-30-30 мм	Акустика, електроніка
10	Гадоліній- галієвий гранат	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	20-80-200 мм	Підкладки для магнітних плівок
11	Алмаз	С	Від 0,1 до 3 мм	Абразивний матеріал
12	Ніобат лі- ті ю	LiNb ₃	10-20-200 мм	П'єзоелементи, акусто- електричні і електро- оптичні елементи
13	Нафталін	C ₁₀ H ₈	До дек. кг	Сцинтиляційні лічильники
14	Біфталат калію	C ₈ H ₅ O ₄ K	До 1 кг	Рентгенівські аналізатори, нелінійна оптика
15	Сульфід кадмію	CdS	20-20-100 мм	Напівпровідникові прилади
16	Кальцит	CaCO ₃	10-30-30 мм	Оптичні прилади
17	Сульфід ци нк у	ZnS	20-20-100 мм	Напівпровідникові прилади
18	Арсенід галію	GaAs	20-20-100 мм	Напівпровідникові прилади
19	Фосфід га лі ю	GaP	20-20-100 мм	Напівпровідникові прилади
20	Молібдати рід- коземельних елементів	Y ₂ (Mo ₄) ₃	100-10-100 мм	Твердотільні лазери
21	Двоокис цирко- нію (з додаван-	ZrO ₂	Блоки близько 2 кг, стовпчасті	Ювелірні вироби, оптика

	ням Y_2O_3 до10%). Двоокис гафнію (з додаванням Y_2O_3 до10%)	HfO_2	кристали 100·10·50 мм	
22	Вольфрамат кальцію	$CaWO_4$	10·20·200 мм	Твердотільні лазери
23	Алюмінат ітрію	YAl_3	10·10·100 мм	Твердотільні лазери
24	Алюміній (труби)	Al	Довж. до 1м, діам. 3·20 см	Металургія

Методи вирощування монокристалів умовно поділяються на кристалізацію з розплаву, розчину, газової фази і твердої фази (рекристалізацію), а також кристалізацію при поліморфних перетвореннях.

Вирощування монокристалів з розплаву відбувається трьома основними методами, а саме: Бріджмена, Кіропулоса, Вернейля. Для одержання монокристалічної затравки в цих методах користуються явищем геометричного відбору: якщо, наприклад, на дні посудини одночасно виникає велика кількість дрібних кристалітів, то при подальшому рості їх число зменшується, і, врешті-решт, виживає один, який і продовжує рости. Причина відбору в основному пов'язана з анізотропією росту граней монокристалу.

При вирощуванні монокристалів методом Бріджмена - Стокбаргера (Обреїмова - Шубнікова) застосовують повільний рух тигля 1 з розплавом уздовж печі 3, зі швидкістю 10-15 мм/годину (рис. 3.6.). Температура в області діафрагми 6 підбирається рівною температурі кристалізації речовини. За допомогою цієї ж діафрагми задається необхідний градієнт температур. Завдяки тому, що тигель має конічне дно, при повільному опусканні тигля розплав у конусі виявляється в області температур нижчих температури кристалізації. Відбувається утворення дрібних кристалів, з яких, завдяки геометричному відбору, залишається лише один монокристал.

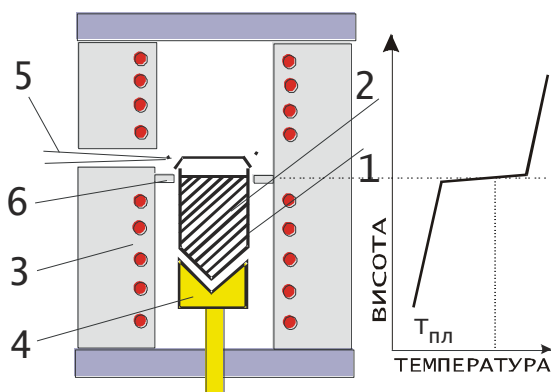


Рис.3.6. Схема метода Бріджмена.
1-тигель; 2- кристал; 3-печь; 4- холодильник; 5- термопара; 6- діафрагма

кристалізації речовини. За допомогою цієї ж діафрагми задається необхідний градієнт температур. Завдяки тому, що тигель має конічне дно, при повільному опусканні тигля розплав у конусі виявляється в області температур нижчих температури кристалізації. Відбувається утворення дрібних кристалів, з яких, завдяки геометричному відбору, залишається лише один монокристал. Джерелом тепла звичайно служать або печі опору, або печі з високока-

стотним нагріванням. Метод Бріджмена є одним з найпростіших методів. Він дозволяє одержувати монокристали різних розмірів (наприклад, кристали фтористого кальцію одержують вагою до 20 кг і більше). Однак, через наявність тигля, при охолодженні в монокристалі можуть виникати механічні напруження, які приводять до утворення внутрішніх дефектів. Тому до тигля висувають особливі вимоги: його стінки повинні бути поліровані, і не взаємодіяти з речовиною, що кристалізується.

При кристалізації за методом Кіропулоса (Чохральського) монокристал 2 (рис. 3.7) витягують з розплаву 1. На півсфері холодильника 4 (стрілками вказано напрям руху охолоджувальної рідини або газу), зануреного в розплав утворюється полікристалічний нарост, із якого при зіткненні з поверхнею розплаву продовжує рости лише один монокристал. Швидкість витягування монокристала з розплаву складає 1-10 мм/год. Температура поверхні розплаву весь час підтримується рівною температурі кристалізації речовини.

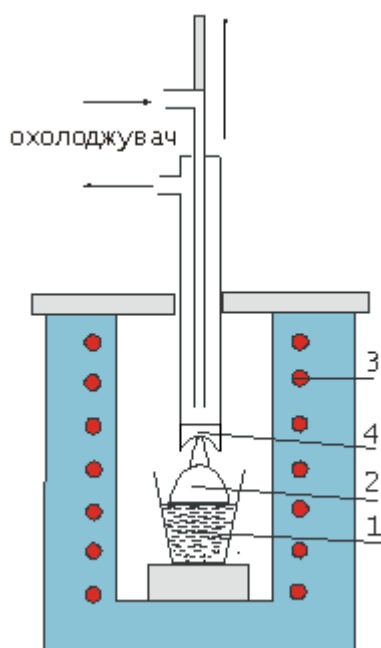


Рис.3.7. Схема метода Кіропулоса. 1 - тигель з розплавом; 2 - кристал; 3 - піч; 4 - холодильник

Якщо до холодильника закріпити затравку у вигляді маленького монокристала, то отримують монокристал заданої орієнтації. Метод Кіропулоса дозволяє одержати монокристали без внутрішніх напружень. Цей метод використовується для одержання напівпровідникових кристалів кремнію і германію.

Методи Бріджмена і Кіропулоса – тигельні методи. Це обмежує одержання досить чистих монокристалів, тому що є можливість попадання домішок з тигля.

Методи Бріджмена і Кіропулоса – тигельні методи. Це обмежує одержання досить чистих монокристалів, тому що є можливість попадання домішок з тигля.

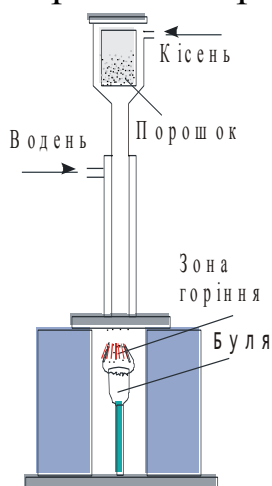


Рис. 3.8. Схема метода Вернейля

При кристалізації методом Вернейля (рис.3.8) порошок речовини з якої треба одержати монокристал (розмір частинок 2-100 мікронів) з бункера через киснево-водневе полум'я подається на свічку. Коли конус спеченої маси речовини досягає певної величини і форми, ве-

ршина конуса оплавляється, і завдяки відбору при подальшому надходженні шихти починається ріст монокристала. Свічка рухається вниз зі швидкістю 10-15 мм/год. Цей метод дозволяє проводити кристалізацію на самій затравці. Метод Вернейля – безтигельний метод кристалізації тугоплавких речовин (рубіну, феритів, вольфрамата кальцію та ін.).

Основними методами кристалізації з розчину є:

- низькотемпературний (розчинник – вода, спирти, кислоти та ін.);
- високотемпературний або метод кристалізації з розчину в розплаві (розчинник – розплавлені солі та ін.);
- метод гідротермального синтезу.

В усіх цих методах необхідне перенасичення може бути досягнуто випаровуванням (хімічним впливом і ін.) розчинника або зміною його температури (або тиску).

Вирощування монокристалів з розчинів при низьких температурах проводиться у кристалізаторі (рис. 3.9), що складається з двох посудин.

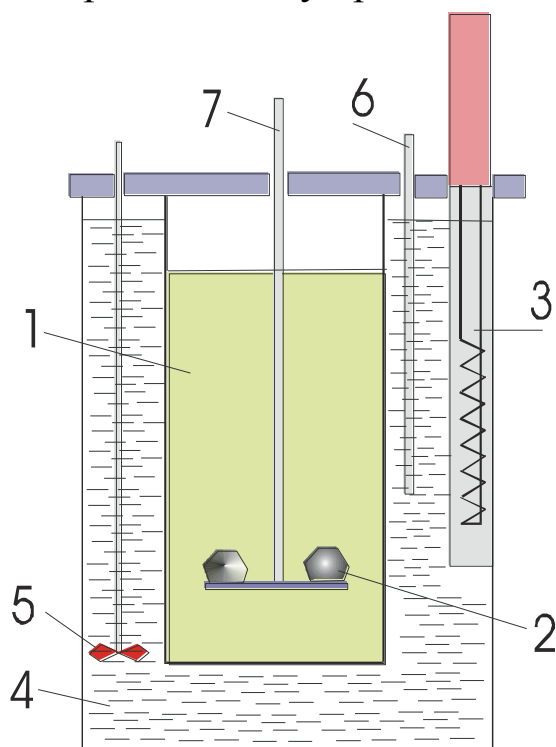


Рис. 3.9. Схема кристалізатора. 1- розчин ; 2-кристал ; 3- піч з терморегулятором; 4- термостатуюча рідина; 5- мішалка; 6- термометр ; 7- утримувач.

Розчин із затравками знаходиться у внутрішній посудині, а між посудинами циркулює термостатуюча рідина (вода). Повільним зниженням температури (для більшості речовин розчинність при цьому спадає) домагаються необхідного пересичення і росту монокристалу. Платформа з кристалами в розчиннику обертається.

Цим методом отримують кристали сегнетової солі, дігідрофосфату амонію і калію та ін.

Вирощування монокристалів методом гідротермального синтезу проводиться в автоклаві - вертикальному пристрої де підтримується високий тиск (рис.3.10). Цей метод заснований на залежності розчинності і швидкості хімічних реакцій від тиску (для багатьох речовин із збільшенням тиску розчинність зростає).

Розчинниками, як правило, є розчини кислот і лугів. Необхідне пересичення задається перепадом темпера-

тури між верхньою і нижньою частинами автоклава ($T_2 > T_1$). Стабільність пересичення забезпечується розчиненням речовини, що знаходиться на дні автоклава. Перенесення маси речовини у верхню частину автоклаву де знаходиться кристал – затравка, здійснюється за рахунок конвекції. Цим методом отримують монокристали кварцу, кальциту, турмаліну та ін.

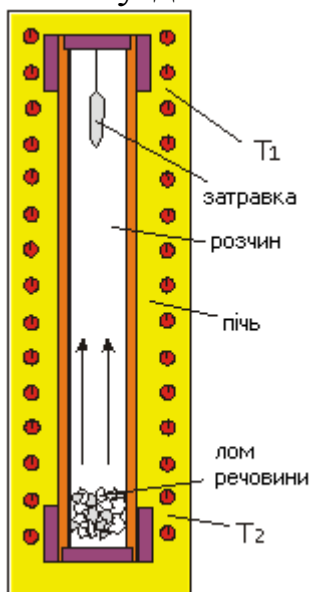


Рис.3.10. Схема методу гідротермального синтезу

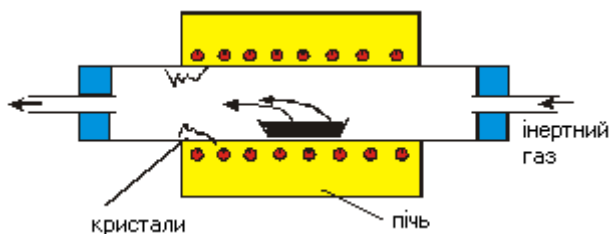


Рис. 3.11. Схема кристалізації з газової фази

Кристалізація з газової фази досягається такими методами: випаровуванням речовини у вакуумі; випаровуванням в інертному газі, де передача речовини, що кристалізується, здійснюється спрямованим потоком газу (рис. 3.11); осадженням продуктів хімічної реакції на поверхні монокристала який росте. Кристалізацією з газової фази одержують, як правило, монокристалічні плівки і пластини.

Метод рекристалізації базується на тому факті, що в зразках, підданих попередній деформації при високих температурах у твердому стані одні зерна, що складають вихідний полікристалічний зразок, ростуть за рахунок інших. Цим методом одержують монокристали металів (у формі дроту або пластин).

3.3.1. Одержання штучних алмазів

Алмази зустрічаються в природі надзвичайно рідко. Протягом року їх добуток в усьому світі складає порядка 9 тон, а з початку промислових розробок добуто приблизно 200 тон алмазів. Разом з тим, потреба в алмазах надзвичайно висока. Створивши штучні алмази, наука переборолала “алмазну кризу”, що неминуче катастрофічно вплинула б на розвиток технічного виробництва.

Одна з найбільш затребуваних властивостей алмазу - його твердість. Під твердістю розуміють опір даного тіла проникненню в нього іншого, більш твердого тіла. Для оцінки твердості німецьким мінера-

логом Ф. Моосом були обрані в якості еталонів десять мінералів. Кожний наступний мінерал за шкалою Мооса залишає подряпину на попередньому. Алмазу була присвоєна твердість 10 балів, а іншим мінералам від 9 до 1. Твердість сталі оцінюється за цією шкалою приблизно в 6,5 балів. Пізніше були розроблені і кількісні методи визначення твердості речовин. Виявилося, що твердість алмаза перевищує твердість його найближчого сусіда за шкалою Мооса - корунду - в 5-7 разів.

Деякі інші властивості алмаза також унікальні. Алмаз дуже стійкий у агресивних середовищах. Він має високу теплопровідність і одночасно високий питомий електроопір, що складає 10^{12} - 10^{14} Ом см. Густина алмаза становить $3,51 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Він має досить великий відносний коефіцієнт заломлення, рівний 2,6.

На протязі усього свого розвитку людство намагалося з'ясувати природу алмазу і розробити методи одержання штучних алмазів.

В 1772 р. відомий французький хімік А.Лавуазьє нагрів алмаз за допомогою сконцентрованого величезною лінзою сонячного випромінювання. Було виявлено, що алмаз згоряє у повітрі з виділенням вуглекислоти. У 1812 р. англійські вчені Г. Деві та М. Фарадей повторили дослід Лавуазьє і ретельно проаналізувавши продукти згоряння алмазу прийшли до висновку, що алмаз складається з чистого вуглецю.

У 1913 р. У.Л. Брегг і його батько, відомий англійський фізик У.Г. Брегг методом рентгеноструктурного аналізу визначили кристалічну структуру алмаза (див рис. 2.5, в). Згодом була з'ясована природа сильного зв'язку атомів вуглецю в ґратці алмаза (sp^3 гібридизація, див гл. 15).

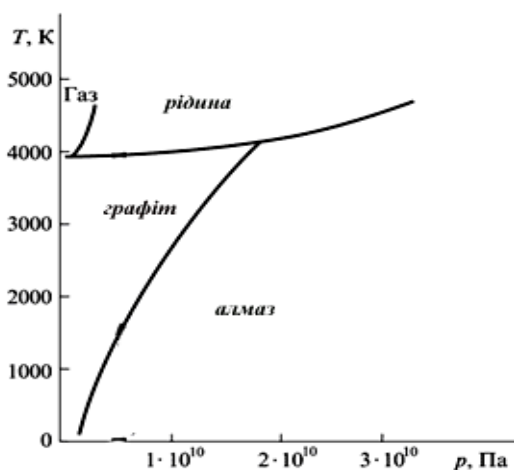


Рис. 3.12. Діаграма рівноваги алмаз - графіт

У 1939 р. О.І. Лейпунський опублікував статтю у журналі “Успехи химии” під назвою “Об искусственных алмазах”, де провів теоретичний аналіз умов утворення графіту із алмаза і визначив області стабільного існування алмаза. Їм була отримана діаграма стану алмаз - графіт (рис. 3.12), що дало основу для наукового підходу до проблеми одержання штучних алмазів. Виявилося, що для одер-

жання алмазної модифікації вуглецю необхідні високі температури і дуже високі тиски.

В 1940 р. американський фізик П.У. Бріджмен розробляє камеру надвисокого тиску, яка одержала назву ковадла Бриджмена. Камера Бриджмена дозволила досягти тиску до 400 000 атмосфер. В 1947 році він зробив спробу синтезу алмаза, піддавши графіт одночасній дії високого тиску та високої температури, однак бажаного результату не одержав.

Таким чином, наприкінці 40-х років минулого століття були створені як теоретичні так і експериментальні передумови для штучного синтезу алмаза з графіту.

У березні 1955 р. американські вчені Ф. Бапді, Г. Холл, Г. Стронг і Р. Уінторф, з фірми «Дженерал електрик», повідомили, що у грудні 1954 р. вони синтезували алмаз. Але ще до цього, у лютому 1953 р., синтез алмаза був здійснений у шведському місті Упсала Х. Ліандером, К. Лілльбладом, Е. Лундбладом і Г. Валліном при тиску $80 \cdot 10^2$ МПа і температурі 2773 К. Відкриття зберіглося у тайні до тих пір поки не з'явилася публікація фірми «Дженерал електрик». Після цього синтез алмазів самостійно був проведений у цілому ряді країн світу.

Перші штучні алмази радянського союзу були одержані наприкінці 50-х років в Інституті фізики високих тисків АН СРСР групою вчених та інженерів під керівництвом Л.Ф. Верещагіна.

Після того як були отримані перші штучні алмази і остаточно відпрацьовані параметри процесу, АН СРСР передала установку для синтезу алмазів у Київ Українському науково-дослідному інституту синтетичних надтвердих матеріалів і інструменту (зараз він входить в систему Академії наук України). Тут у короткі терміни була вирішена задача промислового випуску алмазів.

Процес синтезу здійснюється в камері високого тиску при температурі 2073-2773 К і тиску більше $50 \cdot 10^2$ МПа в присутності каталізаторів – хрому, нікелю заліза, марганцю, платини, кобальту та інших металів. Було встановлено, що алмази утворюються при кристалізації вуглецю з його розчину в розплаві метала-каталізатора.

Камера високого тиску, що використовується для синтезу штучних алмазів (рис. 3.13) складається з шістьох симетрично розташованих пуансонів (на рис. зображені чотири з шести пуансонів), виготовлених з карбіду вольфраму. Вони мають форму усічених пірамід, між кінцевими гранями яких розташовується кубик з пірофіліту, що

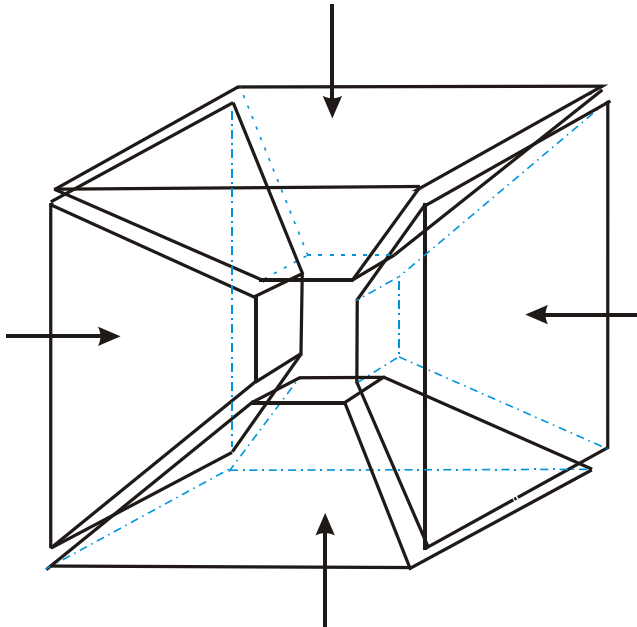


Рис.3.13. Схематичне зображення камери високого тиску

має розміри дещо більші розмірів камери. Пірофіліт – мінерал, що передає тиск від пуансонів до зразка і деформуючись забезпечує тим самим герметизацію камери. В пірофіліті висвердлюється отвір, куди вставляється невеликий контейнер з шарами графіту і металурозчинника, що чергуються (метал виконує роль не тільки розчинника, а і каталізатора). Потужним гідравлічним пресом пуансоні зводяться в одну точку, стискаючи кубик.

Необхідна температура забезпечується пропусканням електричного струму через два протилежних пуансонів, вона контролюється термопарою. Вимірювання тиску засновано на тому, що в деяких металах при поліморфних перетвореннях викликаних зміною тиску, стрибкоподібно змінюється електричний опір. Наприклад, вісмут I переходить у вісмут II при тиску в 25000 атмосфер, при цьому його електричний опір зменшується на 83%. Вісмут II переходить у вісмут III при $P = 27000$ атмосфер зі збільшенням опору вдвічі. При тиску 89000 атмосфер вісмут V переходить у вісмут VII зі значним зменшенням опору.

Щоб алмаз знову не перейшов у графіт по закінченню процесу синтезу, спочатку знижують температуру до кімнатної і тільки потім знижують тиск. Із одержаного брикету виділяють алмази розчиненням неалмазної складової у кислоті.

Перші кристали синтетичних алмазів мали низьку міцність і недосконалу форму. Сьогодні синтезуються кристали міцність яких дорівнює або навіть перевищує міцності природних кристалів. Варіюючи режим, параметри та вихідні матеріали синтезу, можна одержати кристали із заздалегідь заданими формою та властивостями. Так, наприклад, при відносно низьких температурах в основному ростуть кристали кубічної форми, при високих - октаедричної форми, а при проміжних – кубооктаедри.

Вчені навчилися синтезувати досить великі, масою в декілька каратів, полікристали алмаза типу балласів (1963 р.) і карбонадо

(1966 р.) - природних різновидів полікристалічних алмазів. Цей синтез здійснений при тиску 80000 атмосфер і температурі близькій до 1473 К.

Пізніше в США був запатентований спосіб одержання алмазів з газової фази (з метану або інших вуглеводнів) при тиску нижчому ніж 10^3 МПа. Суть методу полягає в тому, що створюється пересичена вуглецем газова фаза. При цьому надлишкова поверхнева енергія, що утворюється на границі графіт-повітря, сприяє формуванню зародків алмазів. Подібний метод був розроблений у СРСР Б.В. Дерягіним і Д.В. Федосєєвим. При тисках нижчих атмосферного їм вдалося одержати на затравках з алмаза нитковидні кристали синтетичного алмаза з газової фази. Швидкість росту кристалів була дуже низькою – близько 0,1 мкм/год.

У 1961 році американськими вченими П. Карлі та Д. Джемісоном запропонований вибуховий метод одержання алмазів. При спрямованому вибуху у спеціальній камері створюється тиск понад $200 \cdot 10^2$ МПа і температура до 2273 К, при цьому в графіті утворюються дрібні (до 10-30 мкм) кристали алмазу. Недоліками «вибухового» методу синтезу алмазів є короткочасність процесу синтезу та неможливість втручання в хід кристалізації. Але метод має і свої переваги - відносну простоту та дешевину.

В інституті надтвердих матеріалів АН України була відпрацьована подібна методика одержання алмазів.

Сьогодні світове виробництво синтетичних алмазів складає більш ніж 200 млн. кар/рік, що покриває 80% потреби промисловості в технічних алмазах. Головні центри виробництва алмазів – США, ПАР, Англія, Японія, Україна (Київ), Росія (Москва, Новосибірськ), Білорусь (Мінськ).

Синтетичні алмази застосовуються для виробництва алмазно-абразивного інструмента, брусків, кругів шліфувальних і відрізних, паст для шліфування, склорізів, різців, бурових коронок, доліт і т.ін., а також у приладобудуванні.

Алмази ювелірних розмірів і якості навчилися одержувати у 1970 р. Їхня вартість значно вища, ніж природних алмазів, однак останнім часом вона різко знижується.

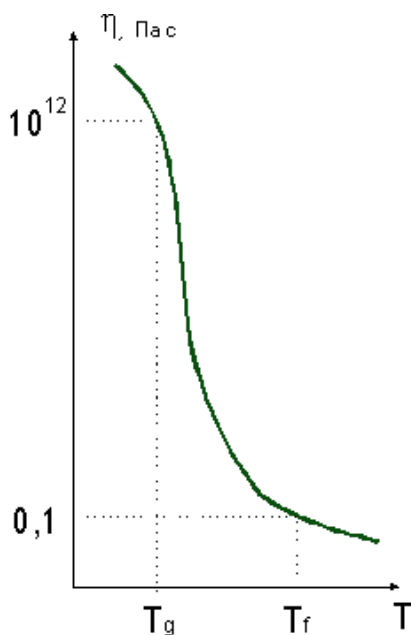
3.3.2 Виробництво фіанітів

Фіаніти - це виключно синтетичні кристали на основі окису цирконію і гафнію з додаванням декількох відсотків домішок - стабілізаторів (окисів кальцію, урану, рідкоземельних елементів, елементів групи заліза та ін. Ці кристали вперше отримані у ФІАНі (Фізичний інститут Академії наук СРСР).

Фіаніти мають кубічну кристалічну ґратку. Одержують їх кристалізацією з розплаву методом Вернейля. Фіаніти можуть бути безбарвні або пофарбовані в різні кольори. Фіаніти є гарною імітацією ювелірного алмаза. Вони мають унікальну сукупність властивостей: високу температуру плавлення, високу твердість (7,5-8,5 за шкалою Мооса), високий показник заломлення світла порядку 2,25, густину $(6,5-10) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, високу стійкість до дії кислот і лугів. З фіанітів виготовляють ювелірні вироби, високотемпературні оптичні лінзи і «вікна» приладів, вони використовуються як конструкційні матеріали, здатні протистояти високим температурам і хімічно агресивним середовищам, а також як лазерний матеріал.

3.4 Склування (твердіння розплаву)

Розглянемо зміну властивостей речовини при охолодженні рідин що важко кристалізуються. Якщо кристалізація рідини неможлива за викладеними раніше причинами, то при її охолодженні у всьому об'ємі відбувається гомогенний процес поступового твердіння рідини, що супроводжується зміною її фізичних властивостей. Цей процес



обумовлений зменшенням енергії теплового руху частинок розплаву і проявляється в першу чергу в значному підвищенні в'язкості розплаву і відповідному зменшенні текучості. Так, при сильному переохолодженні в'язкість рідини досягає при низьких температурах значень 10^{13} Па·с, що відповідає значенням в'язкості твердих тіл. На кривій $\eta(T)$ можна виділити інтервал найбільш швидкої зміни в'язкості, обмежений зверху температурою склювання T_g , а знизу температурою розрідження T_f (рис. 3.14). Механічні властивості переохолодженої рідини нижче точки T_g (твер-

Рис. 3.14. Температурна залежність в'язкості рідини при склюванні

дість, міцність, пружні модулі та інші) такі ж, як і у твердих тіл.

Рідина, переохолоджена до температури T_g , одержала назву “скло” у широкому розумінні слова. Умовна границя між рідиною і склом проводиться при значенні в'язкості 10^{12} Па·с. Для порівняння відзначимо, що при 273 К в'язкість води дорівнює 0,017 Па·с, в'язкість льоду дорівнює 10^{14} Па·с. Отже, при кристалізації води її в'язкість змінюється приблизно на 16 порядків. При переохолодженні в'язкість води зберігає низьке значення. Велика в'язкість льоду пояснюється утворенням у структурі льоду (узагалі будь-якого кристала) упорядкованої тривимірної сітки міжмолекулярних зв'язків.

На рентгенограмах від скла, як і від рідини, спостерігається дифузійне гало на відміну від чітких дифракційних ліній, характерних для кристалічних речовин. Атомна структура скла, як і рідини, характеризується ближнім порядком, що поширюється на кілька найближчих координаційних сфер, тобто на області радіусом 0,5 нм. За межами цих областей розподіл частинок статистично неупорядкований.

Через плутанину, що часто виникає, зміст поняття “скло” вимагає досить **строого** визначення. Склом називаються всі рентгеноаморфні тіла, що одержують шляхом переохолодження розплаву, незалежно від їхнього хімічного складу та температурної області переохолодження і які досягають у результаті поступового збільшення в'язкості механічних властивостей твердих тіл. При цьому процес переходу з рідкого стану в склоподібний повинний бути оборотним. Це визначення розмежовує поняття скла і аморфного матеріалу.

Скло являє собою в принципі метастабільну, нерівноважну систему - настільки сильно переохолоджену рідину, що вона втратила характерну рису рідкого стану, а саме текучість. Прояв нерівноважності склоподібного стану можна іноді бачити в райдужності старого скла - своєрідному пофарбованому помутнінні, викликаному утворенням монокристалів.

Спінове скло являє собою кристалічні і некристалічні магнетики з упорядкованим розташуванням спінів у малих областях, але з різним орієнтуванням результуючих спінів цих областей. Результуючі спіни областей можуть бути повернуті в магнітному полі. При низьких температурах спіни “заморожуються”, і повернути їх у магнітному полі вже не вдається.

3.4. Аморфізація

3.4.1 Особливості аморфів

Загальна теорія кристалізації рідин допускає можливість такого сильного переохолодження розплавів, при якому число центрів і швидкість росту кристалів стають рівними нулю і рідина густіє, перетворюючись в скло, не перетерплюючи кристалізації. Утворення аморфної структури принципово можливе для всіх металів і сплавів, але довгий час досягти такого стану в металах не вдавалося. З розвитком техніки швидкого охолодження такі стани спочатку одержали в сплавах благородних металів (Au, Pd) з добавкою 17-25% елементів напівпровідників (Si, Ge), а на сьогодні у промислових умовах одержують аморфні стани багатьох бінарних і багатокомпонентних сплавів. Ці сплави включають приблизно 80% перехідних металів (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Pr та ін.) або благородних металів, і приблизно 20% елементів - аморфізаторів (B, C, N, Si, P, Ge та ін.). Склад аморфних сплавів близький до формули $M_{80}X_{20}$, де M - один або кілька перехідних металів, а X - один або декілька аморфізаторів. Як приклад можна навести сплави $Au_{81}Si_{19}$, $Pd_{81}Si_{19}$, $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{70}Cr_{10}P_{15}B_5$, $Fe_{40}Ni_{40}S_{14}B_6$, $Fe_{80}P_{13}B_7$.

Аморфізатори знижують температуру плавлення і забезпечують досить швидке охолодження розплаву нижче його температури скловання так, що в результаті утворюється аморфна фаза. Аморфізаторами можуть бути і метали. Відповідно аморфні металеві сплави поділяються на сплави «метал-неметал» і «метал-метал».

Аморфні металеві сплави одержують швидким гартуванням розплавів при швидкостях охолодження рідкого металу 10^4 – 10^6 К/с. Вважається, що за рахунок швидкого затвердіння атоми речовини виявляються замороженими в тих положеннях, що вони займали, будучи в рідкому стані. Однак дотепер немає прямих експериментальних методів, що могли б дати остаточну відповідь щодо структури аморфних сплавів. За допомогою рентгенівської, нейтронної та електронної дифракції показано, що в аморфних металевих сплавах існує на відстанях 2-3 сусідніх атомів ближній порядок. Очевидно, в аморфах елементарна комірка, характерна для кристалів, також зберігається, однак при стиканні елементарних комірок у просторі порядок їх порушується і стрункість рядів атомів, характерна для дальнього поряд-

ку відсутня. Відсутність дальнього порядку забезпечує відсутність кристалічної анізотропії, границь блоків, зерен і інших дефектів структури, типових для полікристалічних сплавів. Наслідком такої аморфної структури є незвичайні магнітні, механічні, електричні властивості і корозійна стійкість аморфних металевих сплавів.

Значний інтерес до аморфів, що спостерігається останнім часом, пояснюється двома причинами. Одна з них зв'язана з великою гомогенністю та однорідністю їх будови, що можуть бути отримані в аморфах, тоді як у залежності від типу і концентрації структурних порушень фізичні властивості реальних кристалів тієї ж самої речовини можуть значно змінюватися (швидкість дифузії, електропровідність, тощо). Інша причина полягає в тому, що висока міцність, яка наближається до теоретичної, в сполученні з високою пластичністю і високою корозійною стійкістю роблять аморфи перспективними зміцнювальними елементами у виробках.

Характерною рисою аморфних сплавів є висока межа пружності і границя текучості при майже повній відсутності деформаційного зміцнення. Так, наприклад, аморфний сплав $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ має $\sigma_{0,2} = 3600$ МПа, а $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{V}_{28}$ - $\sigma_{0,2} = 4500$ МПа. Високі механічні властивості мають аморфні сплави на основі кобальту. Аморфні сплави нерідко крихкі при розтяганні, але досить пластичні при вигині і стисканні. Вони можуть піддаватися холодній прокатці.

Широке промислове застосування мають аморфні феромагнітні сплави системи “метал-неметал”. Аморфні сплави на основі заліза, кобальту і нікелю з добавками 15-20% аморфізаторів (В, С, Si, Р) використовують як магнітном'які матеріали (матеріали з вузькою петлею гістерезису, тобто з високими значеннями магнітної індукції і низькою коерцитивною силою). Магнітном'які аморфні сплави поділяють на дві основні групи: а) аморфні сплави на основі заліза (наприклад, сплав $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{3,5}\text{V}_{13,5}\text{C}_2$) з високими значеннями магнітної індукції B (1,60 – 1,61 Тл) і низькою коерцитивною силою H_c (32-35 мА/см); б) аморфні сплави на основі кобальту (наприклад, сплав $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4(\text{Mo},\text{Si},\text{V})_{30}$), що мають невелику індукцію насичення, але високі механічні властивості та низьку коерцитивну силу ($H_c = 2-3$ мА/см). Внаслідок дуже високого питомого електроопору аморфні сплави характеризуються низькими втратами на вихрові струми, і в цьому є їхня головна перевага.

Магнітном'які аморфні сплави застосовуються в електротехнічній і електронній промисловості (магнітопроводи трансформаторів, сер-

дечників, підсилювачів, дросельних фільтрів та ін.). Рівень електромагнітних втрат в аморфних сплавах з високою магнітною індукцією виявляється значно меншими, ніж у всіх відомих кристалічних сплавах.

Сплави з високим вмістом кобальту йдуть на виготовлення магнітних екранів і магнітних голівок, де важливо мати матеріал з високим опором зношенню.

Важливим класом металевих аморфів є сплави рідкоземельних елементів з перехідними металами. Вважається перспективним використання електричних і акустичних властивостей аморфів (високий і слабо залежний від температури електричний опір, слабе поглинання звуку). Ряд аморфів мають близький до нуля коефіцієнт теплового розширення. Аморфні сплави на основі заліза з 3-5% Cr мають високу корозійну стійкість. Гарну корозійну стійкість мають також сплави на основі нікелю.

Аморфи відносяться до метастабільних систем. Нерівноважність аморфів виявляється, наприклад, при нагріванні. При температурах понад 0,5 температури плавлення в них відбуваються необоротні процеси кристалізації з виділенням великої кількості теплоти. Процес кристалізації можна перервати охолодженням, і тоді структура сплава буде складатися з дрібних кристалітів, оточених склоподібною фазою. Тому для стабільної роботи виробів з аморфних сплавів необхідно, щоб їхня температура не перевищувала деякої заданої для кожного сплаву робочої температури. При наступному охолодженні перехід в аморфний стан не відбувається, що і відрізняє аморфи від скла.

3.4.2 Методи одержання аморфних металів

Надвисокі швидкості охолодження рідкого металу для одержання аморфної структури можна реалізувати різними способами. Розроблені такі методи: катапультивання краплі на холодну пластину; розпилення струменя газом або рідиною; центрифугування краплі або струменю; вплив лазерними імпульсами на поверхню металевих сплавів зі швидким відводом теплоти масою основного металу; конденсація пари на сильно охолоджену підкладку з температурою $T < T_{кр}$; видавлювання розплаву в охолоджену рідину. Використання

цих методів дозволяє одержувати стрічку різної ширини і товщини, дріт, тонкі плівки і порошки.

Одержання стрічки. Найбільш ефективними способами промислового виробництва аморфної стрічки є охолодження струменя рідкого металу на зовнішній (гартування на диску), або внутрішньої (відцентрове гартування) поверхнях обертових барабанів, або прокатка розплаву між холодними валками, виготовленими з матеріалів з високою теплопровідністю.

На рис. 3.15 наведені принципові схеми цих методів. Розплав,

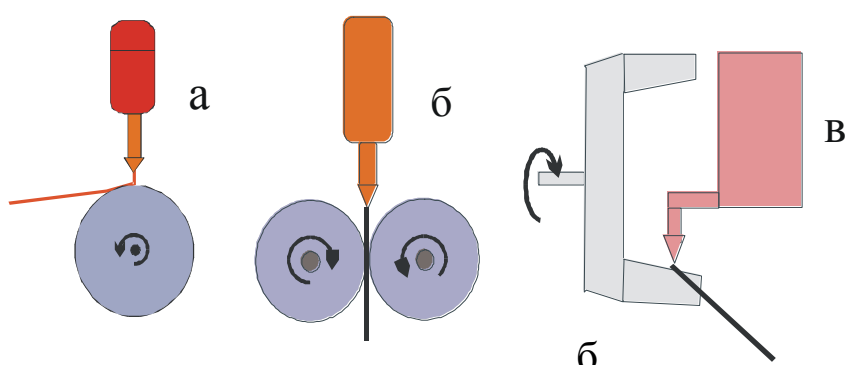


Рис. 3.15. Методи одержання аморфної стрічки: а) закалювання на диску; б) прокатка розплаву; в) відцентрове закалювання

отриманий в індукційній печі, видавлюється нейтральним газом із сопла і густіє при зіткненні з поверхнею обертового охолоджуваного тіла (холодильника). В методах відцентрового гартування і гартування на диску

розплав охолоджується тільки з однієї сторони. Основною проблемою методу є одержання достатнього ступеня чистоти зовнішньої поверхні, що не стикається з холодильником. Метод прокатки розплаву дозволяє одержати гарну якість обох поверхонь стрічки, що особливо важливо для аморфних стрічок, що використовуються для виготовлення голівок магнітного запису. Для кожного методу є свої обмеження за шириною стрічок. Якщо при відцентровому гартуванні ширина стрічки складає до 5 мм, то прокаткою одержують стрічки шириною 10 мм і більше. Метод гартування на диску, для якого потрібна більш проста апаратура, дозволяє в широких межах змінювати ширину стрічки в залежності від розмірів плавильних тиглів. Даний метод дозволяє виготовляти як вузькі стрічки шириною 0,1–0,2 мм, так і широкі - до 100 мм.

Тонкі шари металевих аморфів одержують методом іонно-плазмового напилювання. Іони аргону, що мають велику енергію, опромінують поверхню мішені. Атоми речовини, що розпорошуються, залишають мішень і осаджуються на холодну підкладку. Процес ведуть таким чином, щоб атоми, які залишають мішень, мали невелику кінетичну енергію. Потрапляючи на підкладку, вони прилипають

до її поверхні, тобто заморожуються. Цей процес осадження атомів на холодні підкладки еквівалентний охолодженню зі швидкістю 10^{10} К/с.

Для одержання тонкого аморфного дроту використовують методи швидкого охолодження при витягуванні волокон з розплаву.

3.5. Рідкі кристали

Рідкі кристали це проміжні (мезоморфні) фази, що мають одночасно властивості кристала – анізотропію і рідини - текучість. Рідкі кристали задовольняють термодинамічному поняттю фази. Вони існують у визначеному температурному інтервалі, нижче якого кристалізуються в цілком упорядкований кристал, а вище “плавляться” в ізотропну рідину. Рідкі кристали є молекулярними речовинами і мають структурну упорядкованість, проміжну між кристалічною і рідинною. Фізичними властивостями рідких кристалів, внаслідок рухливості їх структури, легко керувати, і це одна з причин їх великого теоретичного і практичного значення. На сьогодні відомо більше десяти тисяч речовин, що мають рідкокристалічні властивості.

Відкриття рідкокристалічного стану належить австрійському ботаніку Ф. Рейнітцеру, який у 1888 р., нагріваючи отримані їм кристали нової речовини - холестерилбензоату, знайшов, що при температурі 418 К вони плавляться, перетворюючись у мутну в'язку рідину. При подальшому нагріванні до 452 К речовина просвітлюється, стаючи прозорою і менш в'язкою. Перші дослідження цього явища проводив фізик О. Леман, якому і належить термін рідкі кристали (надалі з'явилися синоніми - мезофаза, анізотропні рідини та ін.). Слід відмітити, що ще в 1861 р. професор Львівського університету Планер опублікував статтю "Нотатка про холестерин". У цій роботі відмічалось, що холестерин хлорид при охолодженні після плавлення виявляє в падаючому світлі яскраво-фіолетовий колір, а при подальшому охолодженні знову повертається в кристалічний стан. Однак, якогось значення цьому явищу Планер не надав.

У 1922 р. була запропонована класифікація рідких кристалів, що включала *нематичні, смектичні і холестеричні фази*. Зусиллями вчених різних країн, у тому числі і вітчизняних, усебічно досліджувалися фізичні властивості рідких кристалів.

Так, у 30-х роках у Ленінграді група вчених на чолі з В.К. Фредеріксом і В.Н. Цветковим проводила досить ґрунтовні дослідження,

у результаті яких були закладені основи фізики, фізико-хімії і електрооптики рідких кристалів. Основний електрооптичний ефект у нематиках - переорієнтація молекул з позитивною діелектричною анізотропією в електричному полі - і у нас в країні, і за кордоном так і називається - «ефект Фредерікса», а величину, що характеризує ступінь орієнтаційного упорядкування в нематиках, називають «параметром порядку за Цветковим».

На початку 30-х років К. Озеєн заклав основи континуальної (феноменологічної) теорії мезофази. У 1959 р. В. Майер і А. Заупе запропонували молекулярно-статистичну теорію нематичної мезофази. Однак, рідкі кристали до того часу викликали суголубо академічний інтерес і не знаходили практичного застосування.

У 1963 р. у США був зареєстрований патент, де пропонувалося використовувати найважливішу властивість холестеричних кристалів - зміну кольору з температурою для візуалізації теплових полів. Інтерес до рідких кристалів помітно зріс. У 1968 р. американські вчені відкрили принципово новий шлях створення індикаторів для систем відображення інформації, заснований на використанні електрооптичних ефектів у нематичних рідких кристалах. Це викликало величезну кількість робіт і з синтезу нових мезогенних речовин, і з теорії рідкокристалічного стану, і з дослідження фізичних властивостей мезофаз, і з розробки конкретних пристроїв, комірок, дисплеїв. За кілька років був пройдений шлях від перших індикаторів для електронних годинників до екранів з кольоровим рухливим зображенням.

У зв'язку з мізерно малим споживанням енергії, рідкі кристали є поки що найбільш ефективними і практично незамінними матеріалами для малогабаритних портативних пристроїв з автономними джерелами живлення.

Встановлено, що структура і властивості рідких кристалів у першу чергу визначаються тим, що їх молекули мають подовжену форму. Між молекулами діють два типи зв'язків: бічні і кінцеві. Бічні зв'язки приводять до паралельної орієнтації молекул, а кінцеві прагнуть зорієнтувати їх у ланцюжки. Паралельна орієнтація молекул викликає анізотропію, а слабкість молекулярної взаємодії пояснює появу текучості.

У *нематичних* (від грецького. “німа” - нитка) рідких кристалах осі молекул орієнтуються паралельно один одному, тоді як самі молекули довільно зміщені одна відносно одної (рис. 3.16). У результаті, в речовині виникає лінійна орієнтація молекул. Нематики оптично

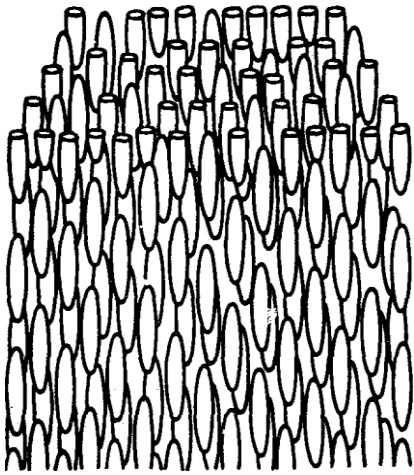


Рис.3.16. Модель надмолекулярної структури нематичного рідкого кристалу

одновісні і позитивні. Швидкість поширення світла паралельно оптичної осі, що збігається з напрямком осей молекул, більше швидкості поширення світла перпендикулярно осі ($V_{\omega} > V_{\varepsilon}$). Звідси для показників заломлення звичайного n_{ω} і незвичайного n_{ε} променів маємо співвідношення $n_{\omega} < n_{\varepsilon}$, що характеризує оптично позитивні кристали. Нематики реагують на електричні і магнітні поля. Так, в'язкість параазоксіанізолу сильно змінюється при прикладанні слабкого магнітного поля перпендикулярно напрямку течії.

У 1973 р. англійські хіміки одержали алкілціанобіфеніли, а потім і інші речовини з подібною структурою (ціанофенілціклогексани тощо).

Ці речовини вдало поєднали в собі цілий ряд корисних властивостей, що обумовили їх широке практичне застосування в електрооптичних комірках. Висока анізотропія діелектричної проникності забезпечує низьку граничну напругу; хімічна й електрохімічна стабільність дозволяють протягом тривалого часу (роками) зберігати незмінними електрофізичні характеристики. Ряд цих речовин утворюють мезофазу при кімнатній температурі із широким температурним інтервалом існування, завдяки чому на їх основі без особливих труднощів вдається одержувати стабільні композиції з робочим інтервалом температур від 223 до 373 К і більше. Крім того, ці речовини досить прості за своєю структурою і можуть бути отримані з відносно дешевої і доступної сировини.

У *сметичних* (від грецького “сметма” - мило) кристалах молекули не тільки орієнтуються паралельно один одному, але і вибудовуються в плоскі шари товщиною в одну молекулу (рис. 3.17). Прикладом сметиків є плівка мильного міхура, зовнішня і внутрішня поверхні якого представляють собою сметичні шари.

У 1975 р. був відкритий ще один клас рідких кристалів - рідкокристалічні сегнетоелектрики, або хіральні сметики - С. Зараз це тип мезофаз який найбільш широко досліджений. Якщо у сметиків - А директор (одичинний вектор, що характеризує напрям переважальної орієнтації молекул) перпендикулярний до сметичних шарів, а в сметиків - С утворює деякий кут з нормаллю до шарів (кут нахилу), то у хіральної сметики - С директор описує спіраль, вісь якої перпенди-

кулярна до смектичних шарів (див. рис. 3.17). Наявність у молекул

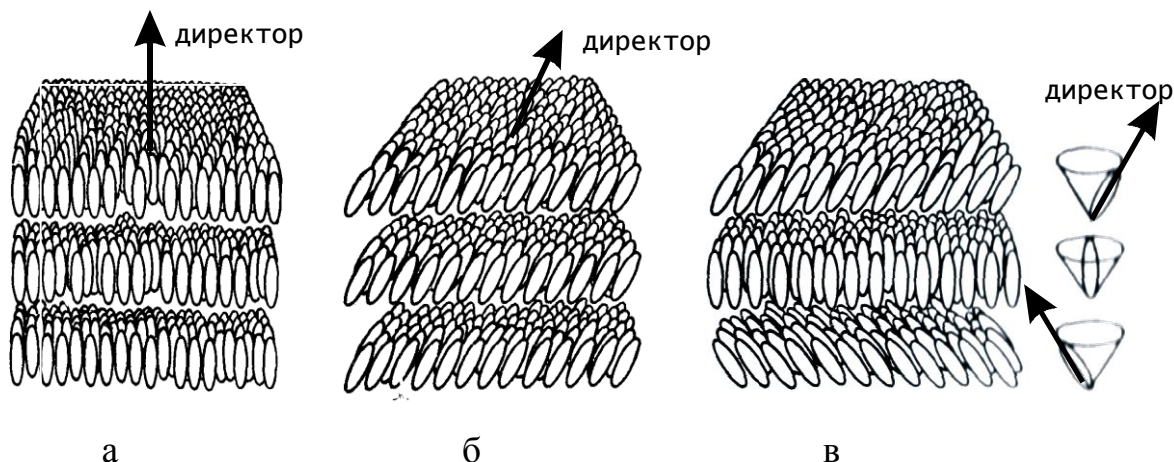


Рис.3.17. Моделі надмолекулярної структури рідких кристалів:
а- смектики - А; б - смектики - С; в - хіральної смектики - С

хіральної смектики - С поперечної складової дипольного моменту приводить до виникнення спонтанної поляризації.

Для смектики - С також характерні різні ефекти, пов'язані з переорієнтацією молекул під впливом електричного поля. При цьому за цілим рядом параметрів (швидкодія, контраст та ін.) пристрої на смектиках -С перевершують відповідні пристрої на нематиках. Широке застосування рідкокристалічних сегнетоелектриків стримується відносною складністю одержання відповідних речовин і більш високими в порівнянні з нематиками вимогами до однорідності товщини комірок відображення інформації.

Холестеричні рідкі кристали одержали свою назву в зв'язку з тим, що багато сполук, що містять холестерин, мають рідкокристалічні фази (сам холестерин такої фази не утворює).

Холестерики мають структуру змішаного смектично-нематичного типу. Молекули розташовуються в паралельних шарах, як у смектиках, але в кожному шарі осі молекул паралельні шару за нематичним типом (рис. 3.18). Кожен наступний шар повернутий відносно попереднього на певний кут. Причина повороту шарів пов'язана з просторовими перешкодами, обумовленими формою молекул. Молекула холестерину має в основному плоску будову з метильними групами CH_3 , що розташовуються над площиною молекули і під нею. Виступи, що утворюються, приводять до повороту осей молекул у кожному шарі відносно осей попереднього шару в середньому на 15° . Результуючий поворот зростає зі збільшенням числа шарів, що приводить до утворення спіральної структури з кроком ~ 300 шарів.

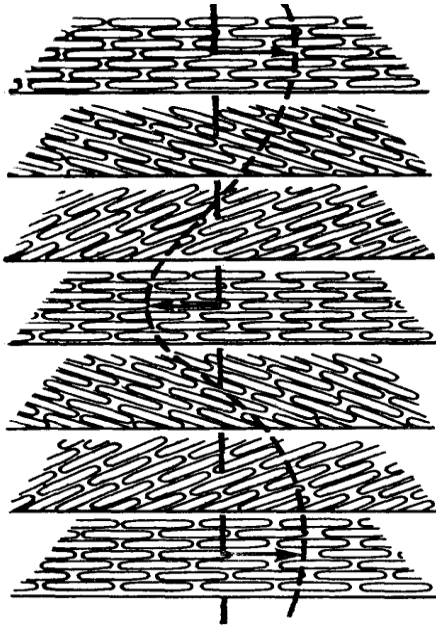


Рис. 3.18. Модель надмолекулярної структури холестеричного рідкого кристалу

Холестерики оптично одновісні і негативні ($n_o > n_e$), тому що напрями осей молекул на відміну від нематиків і смектиків перпендикулярні оптичній осі. Спіральна структура холестериків приводить до появи оптичної активності, тобто до обертання площини поляризації світла. Лінійно поляризоване світло, що проходить уздовж оптичної осі перпендикулярно молекулярним шарам, послідовно змінює напрям електричного вектора за спіраллю на кут, пропорційний числу попередніх шарів, тобто товщині кристала. Серед звичайних кристалів значну оптичну активність має альфа-кварц, що повертає площину поляризації на 20° при проходженні світлом товщини в 1 мм. Оптична активність холестериків значно більша - вона досягає 18000° , що складає 50 повних обертів на міліметр товщини. Холестерики мають рекордно високу оптичну активність серед усіх відомих речовин.

Оптична властивість, що є загальною для трьох типів рідкокристалічних речовин - це подвійне променезаломлення. Неполаризований промінь світла, що падає на поверхню такої речовини, розщеплюється на дві лінійно поляризовані компоненти (звичайний і незвичайний промені) із взаємно перпендикулярними напрямками електричних векторів (площин поляризації). Швидкості поширення і коефіцієнти заломлення звичайного і незвичайного променів різні. Вони виходять із шару речовини паралельними пучками. Перевірка на подвійне променезаломлення - найбільш зручний спосіб встановлення рідкокристалічного стану речовини.

Лабільність структури холестериків визначає їхні фізичні властивості. Молекулярна структура холестерика досить тонко урівноважена внутрішніми молекулярними силами, і цю рівновагу легко порушити. Будь-яке мале збурення (оптичне, теплове, електричне та ін.), що порушує слабку взаємодію між молекулами, приводить до помітної зміни фізичних властивостей холестерика, у першу чергу оптичних властивостей (відбивання і проходження світла, подвійне променезаломлення, оптична активність, колір).

Варто підкреслити, що вчені України внесли значний внесок в одержання, дослідження і застосування холестеричних рідких кристалів. Основний традиційний напрям застосування холестериків - термографія, тобто індикація температур і візуалізація теплових полів.

Найбільш наочним оптичним перетворенням в холестериках, є варіація їх кольору при невеликій зміні температури. Так, у плівці, що складається із суміші трьох холестериків, можна домогтися зміни кольору в межах усього видимого спектра при зміні температури в інтервалі 4 К. Для холестерилпаралгоната зміна всієї колірної гама спектра відбувається в інтервалі температур, що складає частку градуса. Подібні плівки можна використовувати для спостереження температурного поля на поверхні тіла людини з метою виявлення хворих органів. Наносячи холестерик на об'єкт, можна проводити, наприклад, дефектоскопію транзисторів, інтегральних схем, друкованих плат. Елемент із підвищеним виділенням теплоти буде виявлений за ділянкою іншого кольору на термограмі.

Крім контактних методів холестерики дозволяють здійснити дистанційну термографію, коли теплове поле на поверхні рідкокристалічного термоіндикатора створюється при поглинанні теплового потоку, що випромінюється об'єктом який досліджується. Найбільше розповсюдження одержали методи дистанційної рідкокристалічної термографії при візуалізації інфрачервоного (ІЧ) та надвисокочастотного (НВЧ) радіовипромінювання. Холестерики знайшли застосування як фільтри, в яких можна плавно регулювати смугу пропускання, для виготовлення лазерів, що перебудовуються. Тут також використовується залежність оптичних властивостей від температури.

Розглянемо механізм зміни кольору холестерика під дією температури. Період спіральної структури холестерика порядку довжини хвилі видимого світла. На такій періодичній структурі спостерігається селективне відбивання світла, що описується формулою Вульфа-Бреггів $\lambda = 2d \sin \theta$. Якщо період d дорівнює 500 нм, то під кутом 45° холестерик селективно відбиває світло з довжиною хвилі 700 нм (червоний колір), а під кутом 30° - світло з довжиною хвилі 500 нм (синій колір). При фіксованому куті відбивання плівка холестерика здається пофарбованою в один колір. Зміна температури приводить до зміни кроку спіральної структури холестерика, отже параметра d дифракційної ґратки.

Крім температури ще цілий ряд зовнішніх впливів може змінювати крок спіралі холестерика. Так, за допомогою холестеричних рідких кристалів можна виявляти пари хімічних речовин в атмосфері

(хеміхромія). Абсорбуючись шаром мезофази, хімічна речовина стає одним з компонентів холестеричної суміші, рівноважна концентрація якої визначається вмістом пари в атмосфері. Відповідно, змінюється і крок спіралі, тобто колір. У ряді випадків вдається виявляти наявність в атмосфері речовин у кількостях, що не перевищують 10^{-5} моль/л.

Холестерики можуть служити датчиками γ -випромінювання. Під його впливом може відбуватися частковий розпад або інша зміна хімічної структури молекул речовин, що приводить до зміни кроку спіралі. На аналогічному принципі заснована візуалізація УФ-променів шаром холестерика.

Для смектиків відстань між молекулярними шарами складає декілька долей нанометра. У цьому випадку селективно будуть відбиватися рентгенівські промені. Відстань між шарами в хіральных нематиках вимірюється мікронами, і вони селективно відбивають випромінювання в інфрачервоній області.

3.6 Фазові переходи речовини

Позначимо буквами G, L, F, S відповідно газоподібний, рідкий, рідкокристалічний і твердий стан речовини. Схема звичайних фазових переходів має вигляд $G \leftrightarrow L \leftrightarrow S$, де стрілки вказують можливі напрями переходу.

У твердому стані поширене явище поліморфізму - алотропії. Для плутонію відомо, наприклад, 6 кристалічних модифікацій, для води - 12. У таких випадках приведена схема має продовження: $L \leftrightarrow S_1 \leftrightarrow S_2 \leftrightarrow \dots$. Схема $L \leftrightarrow F \leftrightarrow S$ (рис. 3.19) описує випадок появи рідкокристалічної фази. Подвійні стрілки показують оборотність фазового переходу (енантіотропія). Фазові переходи в капринокиислому

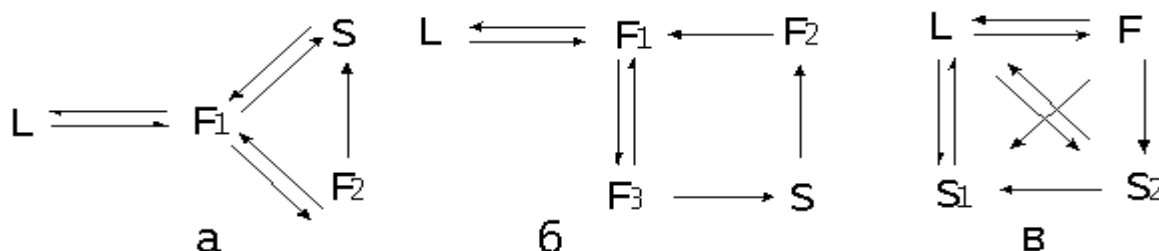


Рис.3.19. Фазові перетворення: а) каприновокислий холестерин; б) уксуснокислий холестерин; в) ефіранізолпараамінокорична кислота

холестерині, наприклад, описуються схемою (а) у якій фігурують дві кристалічні фази, при цьому перехід $F_2 \rightarrow S$ необоротний (здійснюється

ся тільки в одному напрямі). Це явище називається монотропією. На рис. 3.19 (б, в) приведені ще дві схеми можливих фазових переходів в речовинах, які утворюють мезофази.

Рідкі кристали широко використовуються як модельні системи при вивченні фазових переходів, а також загальних питань фізики дефектів у конденсованих середовищах.

3.7 Тверді розчини

3.7.1 Тверді розчини заміщення і впровадження

До твердих розчинів відносяться такі фази, у яких співвідношення між компонентами можуть змінюватися без порушення однорідності. Рентгенографічно встановлено існування двох типів твердих розчинів – заміщення і впровадження.

Для утворення твердих розчинів заміщення необхідне (але недостатнє) виконання наступних умов:

1. Наявність хімічної спорідненості атомів А і В, що визначається одним типом утворених ними хімічних зв'язків (металевий, ковалентний, іонний). Ця умова називається **валентним фактором**. Валентний фактор визначається як різниця валентності елемента А та елемента В.

2. Близькість атомних радіусів (**розмірний фактор**).

При виконанні цих умов утворюються тверді розчини заміщення в широкому діапазоні концентрацій, аж до всіх можливих (необмежена розчинність). Однак для необмеженої розчинності необхідно, щоб обидва елементи утворювали ізоморфні структури. У протилежному випадку неможливий плавний перехід від структури, властивій атомам А, до структури, властивій атомам В.

Велику схильність до утворення твердих розчинів заміщення виявляють метали. Наприклад, системи Cu-Ni, Fe-Cr, Pt-Au Ti-Zr мають необмежену розчинність. Елементи з ковалентним зв'язком також можуть утворювати необмежені розчини заміщення. Наприклад, Si-Ge, As-Sb, As-Bi, Se-Te. Але більшість бінарних систем мають обмежену розчинність.

Тверді розчини впровадження утворюють різнорідні елементи. У щільно упакованих структурах атоми впровадження займають октаедричні пустоти, радіус яких складає 0,41 радіуса атома матриці. Тому в ці пустоти впроваджуються елементи з невеликими радіусами,

такі як С, О, N. Вони утворюють важливий клас сполук - оксиди, карбіди, нітриди з перехідними металами. Ці фази впровадження мають ряд цікавих механічних, електричних, надпровідних властивостей.

Для визначення типу твердого розчину порівнюють результати вимірювань густини піктометричним та рентгенографічним способами.

Рентгенографічна густина визначається за наступною формулою

$$\rho_x = \frac{ZAm_h}{a^3},$$

де Z - число атомів в елементарній комірці, A - середня атомна вага, m_h - маса атома водню, a - довжина ребра елементарної комірки.

3.7.2 Вплив валентного фактору

Розглянемо роль валентного фактору в твердих розчинах заміщення на прикладі сплавів міді з елементами В підгрупи періодичної системи елементів з різною валентністю, розташованих як і мідь у 4 періоді. У 1В підгрупі поряд з Cu розташовані Ag і Au. Для пар цих металів валентний фактор дорівнює 0. Дійсно, системи мідь-золото, срібло-золото являють між собою необмежені тверді розчини. Однак сплави мідь-срібло утворюють евтектику з дуже малою розчинністю компонентів. Це вказує на обмеженість валентного критерію.

Якщо простежити сплави міді з елементами того ж періоду - Zn (валентність $\nu = 2$), Ga ($\nu = 3$), Ge ($\nu = 4$), As ($\nu = 5$), то, внаслідок відмінності структури цих чистих елементів, з міддю вони не можуть утворювати безперервні тверді розчини. В таких сплавах утворюються обмежені тверді розчини в α -фазі (з ГЦК граткою). Так, гранична розчинність цинку в міді 38 ат. %, а для сплавів міді з Ga, Ge і As розчинність зменшується в 2, 3 і 4 рази, тобто обернено пропорційно валентному фактору.

Із збільшенням концентрації другого елемента в сплаві електронна концентрація (кількість вільних електронів, що припадає на 1 атом) зростає до 2 у сплавах з Zn, до 3 з Ga та ін. Гранична розчинність в α -фазі визначається концентрацією електронів, що дорівнює 1,36. Далі ГЦК структура стає нестійкою. З'являється нова стійка структура β -Cu-Zn (ОЦК) з більш високим значенням критичної електронної концентрації, рівним 1,5. Юм-Розері показав, що при певних

електронних концентраціях також утворюються: γ -фаза з гігантським кубічним об'ємом (52 атома); ϵ -фаза з ГЦУ упаковкою і η -фаза - багатий цинком твердий розчин. Ці фази існують у багатьох інших системах, що складаються з металів першого і другого періодів, наприклад Ag-Cd, Ag-Zn, Au-Zn, Mn-Zn, Cu-Sn.

Електронна концентрація для певної фази однакова для всіх систем. Електронна концентрація в стійкій γ -фазі дорівнює 21/13, що відповідає таким сполукам, як Cu_5Zn_8 , Cu_9Ga_4 або $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$. Електронна концентрація для ϵ -фази складає 7/4, як, наприклад, у CuZn_3 або Ag_5Al_3 . Розглянуті фази одержали назву «електронні сполуки», або фази Юм-Розері.

Пояснення особливих значень електронних концентрацій, при яких відбувається перебудова структури, було дано Джонсом (1931 р.) на підставі уявлень про зони Брилюєна в рамках електронної теорії.

3.7.3 Розмірний фактор

Розмірний фактор визначається відносною різницею атомних радіусів елементів:

$$\varepsilon = (R_A - R_B) / R_A.$$

Як показує досвід, для утворення необмежених твердих розчинів розмірний фактор не повинен перевищувати 15%. Із збільшенням розмірного фактора збільшуються локальні деформації і напруження в кристалічній ґратці навколо атома домішки. Чим більше розмірний фактор, тим менша розчинність елемента. В залежності від знака розмірного фактора у сплавах заміщення збільшується або зменшується параметр кристалічної ґратки.

Г Л А В А 4 ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ

4.1. Розвиток уявлень про дефекти кристалів

Багатовікова практика виготовлення та застосування металевих та напівпровідникових виробів дала розуміння того, що саме мікроскопічна будова матеріалів визначає їх властивості. Наприкінці першої половини 19 століття російським металургом П.П. Аносовим були зроблені перші спроби вивчення мікроструктури сталей за допомогою оптичного мікроскопа.

У джерел науки про дефекти кристалічної будови стояли такі видатні вчені як Я.І. Френкель, А.Ф. Йоффе, В. Вольтерра, Дж.І. Тейлор та ін. Саме Френкель разом з Йоффе ввели в 1926 р. у фізику поняття вакансія і пізніше (через 10 років) першими розглянули деякі статистичні та термодинамічні властивості точкових дефектів, назвавши їх дірками (сучасний термін «вакансії») і дисоційованими атомами або іонами (міжвузловими атомами). Теоретична робота Я.І. Френкеля і Т.А. Конторової (1937 р.) зіграла важливу роль у розвитку уявлень про дислокації (як це не парадоксально, незважаючи на те, що в ній дислокації навіть не згадуються). Тут слід зазначити, що розвиток теорії дислокацій нерозривно пов'язаний з розглядом і спробами пояснити механізм пластичної деформації.

Математичне визначення дислокацій у суцільному середовищі вперше було дано ще у 1907 році італійським математиком і механіком В. Вольтерра. Відповідно до його робіт, дислокації є особливим видом напруженого стану деформованого тіла. Застосування уявлень про дислокації до процесу пластичної деформації вперше було здійснено в роботах Л. Прандтля і У. Долінгера на початку 30-х років. Однак вирішальне значення для прийняття дислокаційних уявлень зіграли роботи відомого англійського вченого, фізика і механіка Дж.І. Тейлора, англійського фізика Е. Орована та італійського фізика М. Полянні, опубліковані в 1934 році. При цьому найбільшої уваги заслуговує робота Тейлора, у якій була зроблена спроба кількісного розрахунку критичного напруження сколу, і форми кривої зміцнення.

Перші експериментальні докази наявності у кристалах точкових дефектів були отримані американським вченим Е.В. Мюллером, а наявність дислокацій - радянськими вченими І.В. Обраїмовим, Л.В. Шубніковим і Г.Г. Лемлейном. Найбільш вражаючі зображення дислокацій були отримані одним із засновників методики електронної

мікроскопії П.В. Хіршем у 1956 році. У наш час іонні та тунельні мікроскопи дозволяють «бачити» як окремі вакансії так і ядра дислокацій.

На основі теорії дислокацій сьогодні розглядаються питання міцності і пластичності матеріалів, кристалізації з розплаву, фазові і структурні перетворення у твердому стані та багато інших проблем сучасного матеріалознавства. В останні роки, у зв'язку з розвитком нанотехнологій, особливо актуальним стає питання про керування властивостями матеріалів за допомогою створення спеціальних дефектних структур.

4.2. Види точкових дефектів

До точкових дефектів відносять вакансії, міжвузлові атоми, атоми домішок, що розчинені за способом заміщення або впровадження.

Вакансія утворюється коли атом залишає своє місце у вузлі кристалічної ґратки. Міжвузловий атом - це власний атом, що впроваджений між атомами, які розташовані у вузлах кристалічної ґратки.

Якщо вакансії та атоми заміщення можуть знаходитися у будь-яких вузлах ґратки матеріалу, то міжвузлові та домішкові атоми впровадження можуть розташовуватися переважно в таких місцях (пустотах), де для них існує більше вільного простору. Розміри та розташування цих пустот можна визначити, якщо розглядати атоми як тверді сфери.

В ГЦК структурі, де коефіцієнт компактності складає 0,741, майже 1/4 простору, зайнятого кристалом, припадає на пустоти між кулями. Існують два типа таких пустот. Перша розташована між чотирма кулями: у лунці, що утворена трьома кулями одного шару, знаходиться куля наступного шару, відповідно ця лунка немов би прикрита цією кулею (рис. 4.1, б). Центри цих чотирьох куль утворюють тетраедр, тому пустота називається *тетраедричною*. В тетраедричну пустоту можна вписати сферу радіусом $0,22 r$, де r - радіус атомів-куль. На рис.4.1, в, г хрестиками показано розташування тетраедричних пустот. Вони лежать на просторових діагоналях куба на відстанях від вершин елементарної комірки, що дорівнюють одній чверті довжини діагоналі.

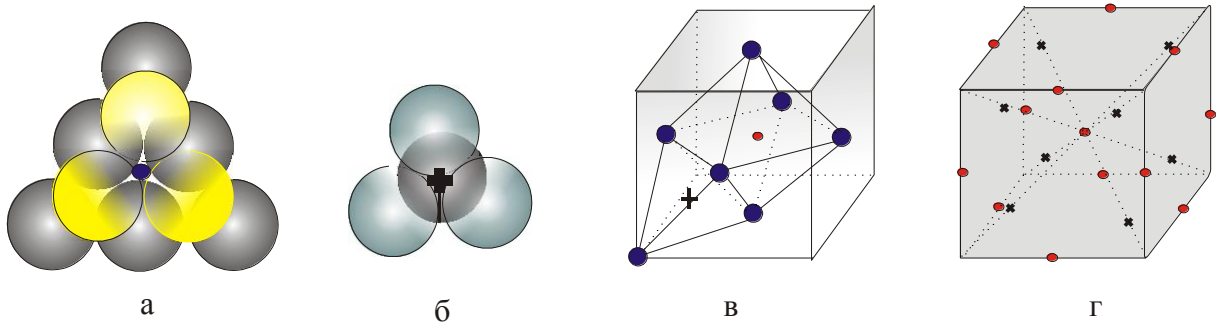


Рис. 4.1. Октаедрична (а) і тетраедрична (б) пуста́та в щільній упаковці і їх положення в ГЦК ґратках (в, г): + - тетраедричні , ● - октаедричні

Друга за типом пуста́та розташована між шістьма дотичними кулями: три кулі в одному шарі знаходяться над трьома кулями іншого шару так, що лунки двох шарів утворюють одну велику пуста́ту (рис.1, а). Центри цих шести куль розташовані по вершинах октаедра, і тому пуста́та між ними називається **октаедричною**. В октаедричну пуста́ту можна вписати сферу радіусом $0,41 r$. Розташування октаедричних пуста́т на рис.4.1, в, г показано точками. Одна така точка знаходиться в центрі елементарної комірки, а інші - посередині ребер. Всі пуста́ти структурно еквівалентні, тому що атоми в центрах граней структурно еквівалентні атомам у вершинах елементарних комірок. На кожен атом ГЦК ґратки припадає дві тетраедричні та одна октаедрична пуста́та.

В гексагональній щільно упакованій (ГЦУ) структурі, як і в ГЦК, на кожен атом припадає дві тетраедричні та одна октаедрична пуста́ти, у які можна вписати сфери радіусом $0,22 r$ і $0,41 r$ відповідно. Коефіцієнт компактності ГЦУ ґратки також дорівнює $0,7405$ (ці значення характеризують ґратку з співвідношенням осей $c/a = 1,633$). Тетраедрична пуста́та знаходиться між трьома атомами базисної площини та одним атомом всередині об'єму гексагональної призми, а октаедрична - між трьома атомами базисної площини і трьома атомами всередині об'єму гексагональної призми (рис. 4.2).

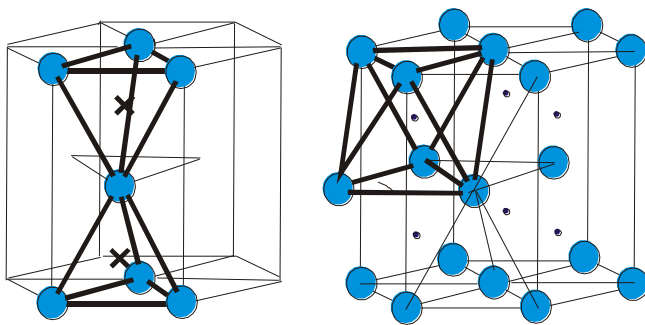


Рис.4.2. Октаедричні (+) і тетраедричні (●) пуста́ти у ГЦУ структурі

Об'ємцентрична кубічна ґратка (ОЦК) не відноситься до щільно упакованих; коефіцієнт компактності тут дорівнює $0,68$. У зв'язку з цим на перший погляд здається, що пуста́ти в такій структурі повинні мати більші розміри, ніж

Об'ємцентрична кубічна ґратка (ОЦК) не відноситься до щільно упакованих; коефіцієнт компактності тут дорівнює $0,68$. У зв'язку з цим на перший погляд здається, що пуста́ти в такій структурі повинні мати більші розміри, ніж

у ГЦК і ГЦУ гратках. В дійсності ж у цьому випадку спостерігається прямо протилежна картина. На рис.4.3, в показана елементарна комірка ОЦК структури з октаедричними і тетраедричними пустотами. Точка в центрі правої бічної грані відзначає положення октаедричної пустоти, що оточена чотирма атомами по вершинах цієї грані (на відстані $a\sqrt{2}/2 = 0,71a$) і двома атомами, що центрують об'єми двох сусідніх комірок (на відстані $0,5a$ від центра пустоти). Більш детально октаедричне оточення з $(4 + 2)$ атомів показано на рис. 4.3, а.

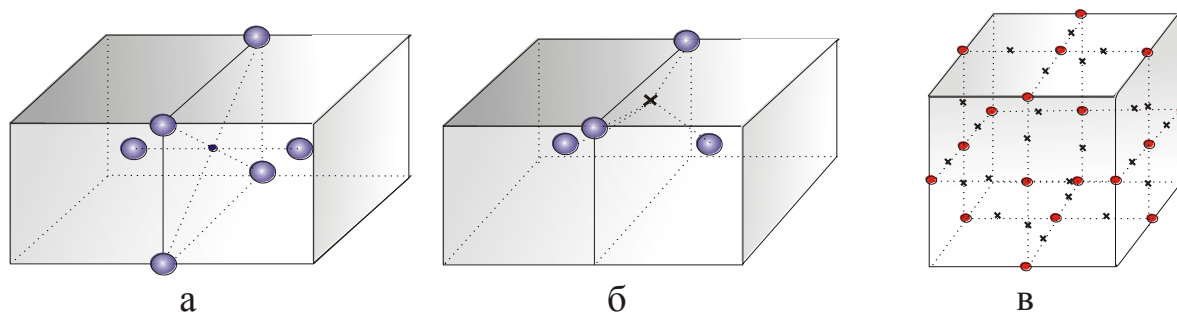


Рис. 4.3. Октаедрична (а) і тетраедрична (б) пустоти в ОЦК структурі і їх положення в елементарній комірці: + - тетраедричні , ● - октаедричні

Таким чином, октаедрична пустота в ОЦК гратці явно не рівнозначна. Вона досить невелика, тому що атоми, які знаходяться в центрі об'ємів двох сусідніх елементарних комірок, сильно виступають один назустріч іншому в напрямі до грані. В октаедричну пустоту можна вписати кулю радіусом лише $0,154r$.

Октаедричні пустоти в середині ребер елементарної комірки структурно еквівалентні пустотам у центрі граней, тому що атоми у вершинах куба структурно еквівалентні атомам у центрі об'єму елементарних комірок (атоми у центрі об'єму комірок "однієї" гратки є атомами у вершинах кубічних комірок "іншої" такої ж гратки, що зміщена відносно першої на половину просторової діагоналі куба).

На рис. 4.3, б тетраедрична пустота оточена чотирма атомами: двома на ребрі куба і двома в центрі об'єму суміжних комірок, тобто також на ребрі кубічної комірки "зміщених" граток. Ці пари атомів розташовані на взаємно перпендикулярних прямих. Тетраедрична пустота в ОЦК структурі більша, ніж октаедрична (на відміну від ГЦК і ГЦУ граток); в ній можна розташувати кулю радіусом $0,291 r$. Але це все одно менше, ніж розмір октаедричних пустот в гранично щільних упаковках.

На кожен атом в ОЦК структурі припадає три октаедричні і шість тетраедричних пустот.

Якщо у пустоту кристалічної ґратки попадає атом розмір якого перевищує її розмір, то цей атом повинен розсунути сусідні. При цьому навколо тетраедричної пустоти відразу зміщуються чотири атоми в напрямках досить щільної упаковки, що викликає значну зміну перекриття електронних хмар.

Навколо октаедричної пустоти при розміщені у ній атома зміщуються два атоми уздовж ребра куба, тобто уздовж напрямку з малою щільністю упаковки атомів. Тому домішкові атоми впровадження в ОЦК ґратках можуть легко розташовуватися в менших за розміром октаедричних пустотах. Так розміщуються, наприклад, атоми вуглецю в ґратці α -заліза. У молибдені ж атоми вуглецю займають тетраедричні пустоти. Отже, два типи пустот в ОЦК ґратках не сильно розрізняються між собою за енергією впроваджених атомів.

Міжвузловий атом основного металу, що розміщується в центрі найбільшої пустоти кристалічної ґратки, повинен викликати дуже сильні зміщення сусідніх атомів. Наприклад, в ГЦК структурі в октаедричну пустоту вписується, як вказувалося раніше, сфера радіусом лише $0,41r$. Розрахунки показують, що замість поодинокого міжвузлового атома, що знаходиться в октаедричній пустоті в ГЦК ґратках, енергетично більш вигідна стабільна конфігурація з двох міжвузлових атомів. Ця конфігурація називається *розщепленням за напрямом $\langle 100 \rangle$* або *гантеллю $\langle 100 \rangle$* . Замість атома, що повинен розміщуватися в центрі граней двох суміжних комірок, тобто у вузлі, знаходяться два міжвузлові атоми за напрямом $\langle 100 \rangle$: атом у центрі грані немов би розщепився на два міжвузлових атоми, утворивши гантель. Варто підкреслити, що надлишковим, “зайвим” тут є один атом, а не два на кінцях гантелі. Впровадження одного атома в міжвузловину викликало зміщення сусіда з вузла кристалічної ґратки. У цьому вузлі утворюється центр гантельної конфігурації - середина відстані між двома зміщеними атомами.

В ОЦК структурі найбільш стійка в порівнянні з одиночним міжвузловим атомом гантель $\langle 110 \rangle$: атом у вершині елементарної комірки немов би “розщеплюється” на два атоми вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$ (рис.4.4, а). Існування гантелей як основних конфігурацій міжвузлових атомів і кристалографічна орієнтація їхніх осей експериментально встановлені при вивченні дифузійного розсіювання рентгенівських променів.

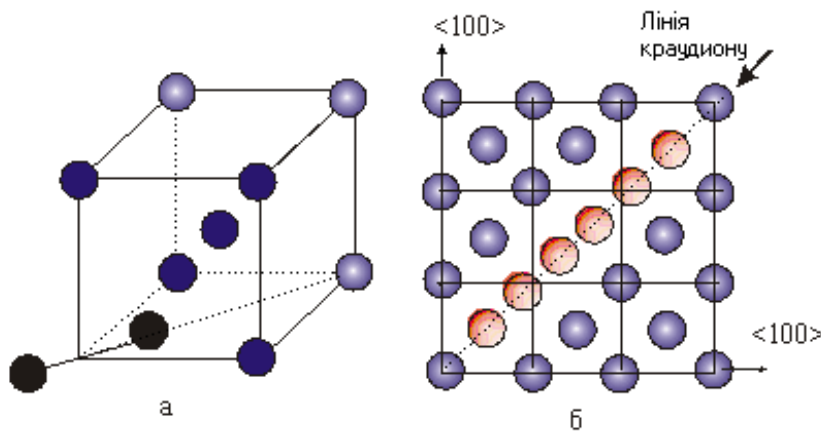


Рис. 4.4. Гантель $\langle 110 \rangle$ в ОЦК гратці (а) і краудіон $\langle 110 \rangle$ в ГЦК гратці (б)

Зайвий атом може створити також ущільнений ланцюжок атомів - **краудіон** (рис. 4.4, б). У краудіоні ланцюжок з $(n+1)$ атомів вміщується на відрізку, де в нормальному положенні повинні були б знаходитися n атомів (шість за-

мість п'яти на рис. 4.4, б).

4.3. Спотворення гратки навколо точкових дефектів

Навколо порожнього вузла або міжвузлового атома кристалічна гратка спотворюється. Точковий дефект можна розглядати в першому наближенні як центр стисання або розтягнення в пружному середовищі. Напруження і деформація навколо такого центра зменшуються обернено пропорційно третьому ступеню відстані від нього. Помітні зсуви атомів мають місце тільки на відстані одного-двох атомних діаметрів від центра дефекту. Ця область називається **ядром дефекту**.

Розрахунковими методами на підставі сил міжатомної взаємодії показано, що в ГЦК гратках навколо вакансії найближчі сусіди зміщені убік вакансії. Другий шар атомів зміщений у напрямку від вакансії.

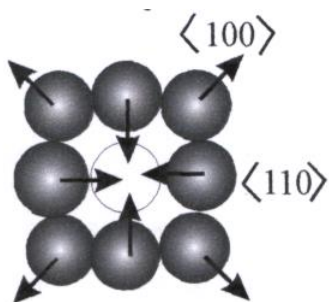


Рис.4.5 Зміщення атомів навколо вакансії у ГЦК гратці

На рис. 4.5 показане розташування атомів у площині куба $\{100\}$ навколо вакансії (пунктирне коло) у центрі грані кубічного об'єму (атоми не зміщені, тому що місце майбутньої вакансії поки що заповнене). Атоми першого шару знаходяться відносно вакантного вузла у напрямках $\langle 110 \rangle$, а атоми другого шару - у напрямках $\langle 100 \rangle$. Напрями зміщення атомів обох шарів зазначені стрілками. Таким чином, у різних напрямках зміщення мають

різний знак і різну величину.

В ГЦК структурі розрахункова величина зміщення атомів першої координаційної сфери, що спрямована убік вакансії, складає близько 2% міжатомної відстані, а величина зміщення в протилежному напрямку атомів другої координаційної сфери на порядок менша. Розрахунки показують, що ці зміщення в ОЦК гратках у кілька разів більші, але все одно не перевищують 10 % міжатомної відстані.

У чисто іонних кристалах навколо вакансій найближчі сусіди зміщені назовні, тому що всі вони мають заряд одного знака. Справа у тому що на місці вакансії раніше знаходився іон із зарядом іншого знака, що притягував своїх сусідів. Наприклад, вакансія негативного іона несе позитивний ефективний заряд і відштовхує своїх найближчих позитивно заряджених сусідів.

З приведених даних видно, що навколо вакансій зміщення сусідніх атомів дуже невеликі і складають частки міжатомної відстані. Природно, що навколо міжвузлового атома в щільній упаковці зміщення сусідів більше, ніж навколо вакансій. Швидке загасання атомних зміщень при віддаленні від точкового дефекту означає, що міжатомні сили є силами близькодії, які різко зменшуються при збільшенні відстані. Оскільки вакансія прагне стягнути кристалічну гратку матеріалу до себе, то її варто розглядувати як центр всебічного розтягнення. Міжвузловий атом - це центр напруги стискання.

4.4. Термодинаміка точкових дефектів

Точкові дефекти підвищують енергію кристала, тому що на утворення кожного дефекту витрачена певна енергія. Основна частка енергії утворення точкового дефекту зв'язана з порушенням періодичності атомної структури і сил зв'язку між атомами. Так, точковий дефект у металі взаємодіє з усім електронним газом. Видалення позитивного іона з вузла аналогічно внесенню точкового від'ємного заряду; від цього заряду відштовхуються електрони провідності, що викликає підвищення їхньої енергії. Теоретичні розрахунки показують, що енергія утворення вакансії в металах складає приблизно 1 еВ, а міжвузлових атомів - 3-4 еВ.

Незважаючи на збільшення внутрішньої енергії при утворенні вакансій і міжвузлових атомів, кристал у рівноважному стані має певну кількість точкових дефектів. Це пов'язано з тим, що рівноважний стан

характеризується не мінімумом внутрішньої, а мінімумом вільної енергії $F=U-TS$. При утворенні точкових дефектів зростає внутрішня енергія кристала U , але одночасно через зростання ентропії збільшується зв'язана енергія TS . При певній, характерній для даної температури концентрації точкових дефектів, зростання ентропійного члена TS перекидає збільшення внутрішньої енергії системи, і вільна енергія системи виявляється зниженою через присутність дефектів.

Одержимо формулу для розрахунку рівноважної концентрації вакансій. Для цього необхідно мінімізувати вільну енергію щодо числа вакансій. При введенні вакансій у кристал вільна енергія змінюється на величину

$$\Delta F = \Delta U - TS. \quad (4.1)$$

Позначимо енергію утворення однієї вакансії через E_0 . За умови, що вакансії не взаємодіють, і E_0 не залежить від n , загальне збільшення внутрішньої енергії кристала при утворенні у ньому n вакансій буде $\Delta U = nE_0$.

При введенні вакансій у кристал збільшення ентропії ΔS складається з двох складових - конфігураційної і коливальної ентропії. Точкові дефекти значно збільшують конфігураційну ентропію кристала. Якщо ідеальний кристал складається з N однакових атомів, то для нього характерна тільки одна структурна конфігурація; якщо атоми поміняти місцями, то нічого не зміниться, оскільки атоми одного сорту розрізнити не можливо. Замінивши усього лише один атом на вакансію, ми збільшуємо число можливих структурних конфігурацій з 1 до N (вакансія може знаходитися в кожному з N вузлів кристалічної ґратки). При збільшенні числа вакансій різко зростає число можливих способів їхнього розміщення по вузлах кристалічної ґратки. При наявності N вузлів і n вакансій, число способів їхнього розміщення (число структурних конфігурацій) дорівнює $N!/(N-n)! \cdot n!$. Через вакансії конфігураційна ентропія, яка називається також ентропією зміщення, зростає на

$$\Delta S_{cm} = k \ln \left[\frac{N!}{(N-n)! \cdot n!} \right]. \quad (4.2)$$

Поблизу точкових дефектів частота коливань атомів виявляється зміненою. Наприклад, навколо вакансії сусіди зв'язані менш жорстко, пружні модулі локально знижені, і частота коливань атомів, що оточують вакансію, нижча. У результаті збільшується число ймовірних мікростанів, і ентропія додатково зростає. Позначимо коливальну ентропію при утворенні однієї вакансії через S_0 . При введенні n вакансій у кристал коливальна ентропія збільшується на nS_0 .

Таким чином, при утворенні n вакансій загальне збільшення ентропії складає $\Delta S = \Delta S_{cm} + nS_0$,

$$\Delta S = k \ln \left[\frac{N!}{(N-n)! n!} \right] + nS_0. \quad (4.3)$$

Звідси зміна вільної енергії складе

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = nE_0 - T \left\{ k \ln \left[\frac{N!}{(N-n)! n!} \right] + nS_0 \right\}. \quad (4.4)$$

Щоб позбутися факторіалів, використаємо формулу Стірлінга: $\ln x! = x \ln x - x$ (співвідношення працює при великих значеннях x). Тоді

$$\Delta F = nE_0 - kT [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] - nTS_0. \quad (4.5)$$

Тепер для виконання умови мінімізації вільної енергії прирівняємо до нуля першу похідну від ΔF по n :

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial n} = E_0 - kT \ln \left[\frac{(N-n)}{n} \right] - TS_0 = 0. \quad (4.6)$$

Звідси одержимо

$$\frac{n}{(N-n)} = e^{\frac{S_0}{k}} \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}}. \quad (4.7)$$

Оскільки $N \gg n$, можна написати

$$\frac{n}{N} = C_v = e^{\frac{S_0}{k}} \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}}, \quad (4.8)$$

де C_v позначає рівноважну концентрацію дефектів (атомну частку вакансій).

В ГЦК металах відношення S_0/k близьке до одиниці. Тому, багато оцінювальних розрахунків рівноважної концентрації вакансій можна вести за спрощеною формулою, нехтуючи коливальною ентропією.

$$C_v = e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (4.9)$$

Ця формула показує, що реальна концентрація вакансій повинна сильно залежати від температури. Наприклад, якщо прийняти що енергія утворення вакансії складає 1,1 еВ, то одержимо наступні значення концентрації вакансій у матеріалі: 10^{-19} ($T=300$ К); 10^{-8} ($T=700$ К); 10^{-5} ($T=1100$ К); 10^{-4} ($T=1350$ К).

Той же висновок і кінцеві формули справедливі і для міжвузлових атомів. Розрахунок рівноважної концентрації вакансій (міжвузлових атомів) можна провести, тільки знаючи величину енергії утворення дефекту. Розрахувати теоретично цю величину досить важко, тому при розрахунку концентрації точкових дефектів доводиться задовольнятися тільки наближеними оцінками. Вони дають дуже важливу інформацію про точкові дефекти. Наприклад, у щільних упаковках енергія утворення вакансій у кілька разів менша енергії утворення міжвузлових атомів. Оскільки енергія утворення дефекту входить у показник ступеня формули (4.9) то навіть незначне розходження в E_0 обумовлює величезну різницю в концентрації вакансій і міжвузлових атомів.

В щільних упаковках, характерних для більшості металів, вакансії є основними власними точковими дефектами в умовах термодинамічної рівноваги.

Енергію утворення вакансії E_0 можна приблизно оцінити, виходячи з емпіричного співвідношення між E_0 і E_D - енергії активації самодифузії, що визначає температурну залежність коефіцієнта дифузії $D = D_0 \exp(-E_D/kT)$. В ГЦК металах $E_0 = 0,5-0,6 E_D$, в ОЦК металах $E_0 = 0,55 - 0,65 E_D$.

Енергія активації самодифузії приблизно пропорційна температурі плавлення металів. Відомо емпіричне співвідношення $E_d/T_{пл} = 150$ Дж/моль·К. З урахуванням сказаного можна зробити висновок, що при великій різниці в точках плавлення більш високу енергію утворення вакансій варто очікувати у більш тугоплавкого металу. Це і зрозуміло - значна різниця в температурах плавлення означає розходження у величині сил міжатомного зв'язку, а видалення атома з вузла ґратки вимагає повного або часткового розриву міжатомних зв'язків.

4.5. Міграція точкових дефектів

4.5.1. Міграція вакансій

Атоми, що знаходяться у коливальному русі, безупинно обмінюються енергією. Через хаотичність теплового руху енергія нерівномірно розподілена між різними атомами. В певний момент атом може одержати від сусідів такий надлишок енергії, що він займе сусіднє положення у кристалічній ґратці, якщо воно вільне. Так здійснюється міграція (переміщення) вакансій в об'ємі кристалів. Якщо один

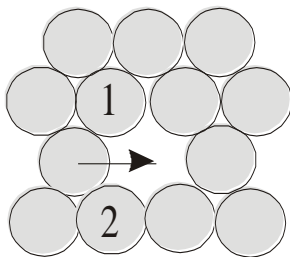


Рис. 4.6. Переміщення атома на вакантне місце

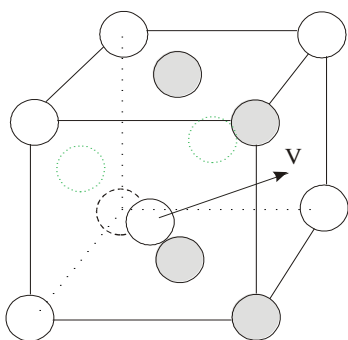


Рис. 4.7. Переміщення атома у вакантний вузол (v) у ГЦК ґратці

з атомів, що оточують вакансію, переміститься у вакантний вузол, то вакансія відповідно переміститься на його місце. Послідовні елементарні акти переміщення визначеної вакансії здійснюються різними атомами. На рис. 4.6 показано, що в шарі щільно упакованих куль (атомів) для переміщення однієї з куль у вакантне місце вона повинна трохи розсунути кулі 1 і 2 (або повинна стиснутися сама). У ГЦК ґратках для переміщення атома з центра передньої грані у вакантний вузол, що знаходиться у центрі бічної грані, необхідно трохи розсунути чотири інших атоми, показаних на рис. 4.7 темними кульками і які є спільними сусідами, що рівновіддалені від вакантного вузла. Отже у ГЦК ґратках “протискування” між чотирма сусідами необхідне для переходу кожного з атомів у вакантний вузол. Отже, для переходу з положення у вузлі, де енергія атома мінімальна, у сусід-

ній вакантний вузол, де енергія також мінімальна, атом повинен пройти через стан з підвищеною потенціальною енергією, перебороти енергетичний бар'єр (рис. 4.8). Для цього атому і необхідно одержати від сусідів надлишок енергії, яку він втрачає, "протискуючись" у своє нове положення. Висота енергетичного бар'єра E_m (див. рис. 4.8) називається **енергією міграції вакансії**, а точніше - **енергією активації міграції вакансії**. При пересуванні атома у вакантний вузол зміщення сусідніх атомів невелике тому і енергія міграції вакансії відносно невелика.



Рис. 4.8. Зміна енергії атома при переміщенні його у вакантний вузол

У ГЦК металах перевальне положення, що відповідає максимуму вільної енергії, є серединою шляху при зсуві атома, що рухається до вакансії. Частота перескоків дефекта у нове положення визначається як

$$\nu = \nu_0 \ell^{\frac{S_m}{k}} \ell^{\frac{-E_m}{kT}} \quad (4.10)$$

де ν_0 – частота коливань у напрямі точки перевалу, тобто частота спроб переходу в сусідній вузол (10^{13} c^{-1}); S_m і E_m – ентропія та енергія активації міграції вакансії.

У випадку, коли вакансійний механізм дифузії – головний, коефіцієнт самодифузії пропорційний концентрації і рухливості вакансій, а енергія активації самодифузії E_d дорівнює сумі енергій утворення і міграції вакансій: $E_d = E_0 + E_m$ (див. таблицю 4.1.)

Таблиця 4.1. Енергетичні характеристики вакансій (експериментальні дані)

Метал	E_0 , eV	E_m , eV	$E_0 + E_m$, eV	E_d , eV
ГЦК ґратка				
Au	0,95	0,83	1,78	1,76
Ag	1,13	0,66	1,79	1,76
Cu	1,28	0,71	1,99	2,07
Al	0,67	0,62	1,29	1,28
Ht	1,51	1,43	2,94	2,90
ОЦК ґратка				
W	3,60	1,70	5,30	5,70
Mo	3,20	1,30	4,50	4,50

4.5.2. Міграція міжвузлових атомів

Механізм міграції гантельної конфігурації міжвузлового атома з вихідного положення 1 - 2 у нове положення 5 - 6 показано на рис. 4.9. У міграції гантелі в сусіднє положення беруть участь три атоми: атоми 1 і 2 вихідної гантельної конфігурації та атом з нормального положення у вузлі 3. Гантельний атом 1 зміщується в найближчий вузол 4, а атоми 2 і 3 - у положення 5 і 6, які властиві для нової гантелі. При цьому вісь гантелі $\langle 100 \rangle$ ГЦК ґратки повертається на 90° .

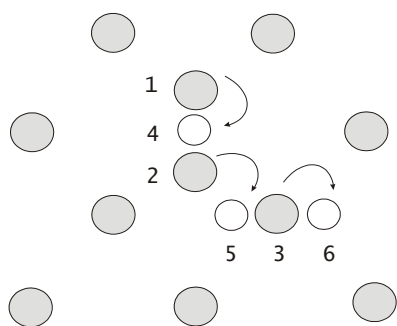


Рис.4.9. Міграція гантелі $\langle 100 \rangle$ в ГЦК ґратках

Краудіонна конфігурація міжвузлового атома повинна легко пересуватися уздовж осі краудіону шляхом естафетних переміщень атомів.

Розрахунки показали, що енергія активації міграції гантелі в ГЦК металах за механізмом, зображеним на рис. 4.9, складає близько 0,1 еВ. Експериментальні значення енергії знаходяться в інтервалі від 0,01 еВ (Pb) до 0,15 еВ (Ni). Ці величини набагато менші енергії активації міграції вакансій. Це справедливо і для ОЦК металів.

Варто підкреслити, що гантелі дуже рухливі навіть при температурах нижчих 100 К, коли рухливість вакансій значно зменшена. Але це зовсім не означає, що в процесах самодифузії основним є механізм міграції міжвузлових атомів. Через високу енергію утворення міжвузлових атомів їхня рівноважна концентрація дуже мала у порівнянні з рівноважною концентрацією вакансій, що і відіграє головну роль у процесах самодифузії, особливо при температурах вищих кімнатної.

4.5.3. Міграція домішкових атомів

Атоми домішок заміщення мігрують за допомогою *вакансійного механізму* так само, як і атоми основного металу, але відповідні елементарні акти міграції відбуваються в цьому випадку значно рідше, тому що імовірність перебування вакансії поруч з атомом домішки менша, ніж імовірність перебування вакансії поруч з атомом основного металу.

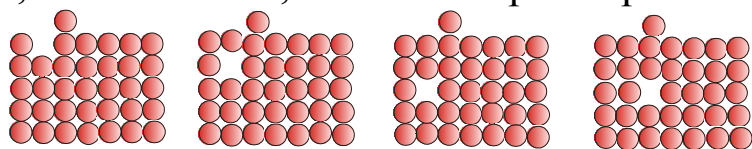
Маленькі за розміром атоми домішок впровадження на відміну від великих міжвузлових атомів можуть інтенсивно мігрувати в кристалічних ґратках, тому що при їх переміщенні з однієї порожнини в сусідню потрібно, щоб атоми, які заважають цьому процесу розсунулися лише трохи. Особливо легко мігрують маленькі атоми домішок впровадження в ОЦК ґратках, тому що тут октаедричні і тетраедричні порожнини не сильно розрізняються між собою за енергією впровадження атомів. Саме тому дифузія домішок впровадження тут йде швидко. Атоми можуть безупинно переходити з порожнини одного типу в сусідню порожнину іншого типу, у той час, як у ГЦК ґратах одна октаедрична порожнина відділена від іншої октаедричної порожнини площиною з щільною упаковкою атомів.

Впроваджені атоми домішок можуть дифундувати по міжвузлях швидше, ніж атоми основного металу, що переміщуються за допомогою вакансійного механізму. Це пов'язано з тим, що біля кожного впровадженого атома завжди є кілька порожнин, куди він може переміститися, а атому основного металу для дифузії необхідно щораз чекати, коли поруч з ним виявиться вакансія. Саме тому, наприклад, атоми заліза дифундують в сталі набагато повільніше атомів вуглецю, що мігрує по міжвузлях.

4.5.4. Джерела і стоки точкових дефектів

Вакансії утворюються в результаті флуктуацій енергії при хаотичному тепловому русі атомів, при пластичній деформації, при ядерному опроміненні металів, а також при ряді інших процесів.

Теплові вакансії утворюються за механізмом Шоткі (рис.4.10). Атом поверхневого шару, здобуваючи надлишок енергії від сусідів, випаровується з кристала або, що ще легше, переходить в адсорбований шар. На місце де був атом поверхневого шару переходить сусідній атом з більш глибокого шару і таке ін. Так утворюється вакансія, яка переміщується всередину кристала. Джерелом теплових вакансій є, таким чином, вільні поверхні кристала, а також порожнини і тріщини



всередині нього, границі зерен і дислокації. При пластичній деформації рух дислокацій з порогамми приводить до утво-

Рис. 4.10. Утворення вакансії за механізмом Шоткі

рення нерівноважного надлишку вакансій. Вакансії можуть утворюватися також при анігіляції крайових дислокацій протилежного знаку.

При опроміненні металів частинками з великою енергією атоми вибиваються з вузлів ґратки, у результаті чого утворюється френкелівська пара – міжвузловий атом і вакансія.

Вільні поверхні, границі зерен і дислокації служать джерелами вакансій, поки кристал ще не насичений ними. Якщо ж кристал пересичений вакансіями, наприклад при загартуванні, то ці джерела можуть діяти як стоки – місця, куди мігрують (стікають) вакансії і де вони зникають. Вакансія і міжвузловий атом можуть анігілювати при зустрічі.

4.6. Комплекси точкових дефектів

4.6.1. Вакансійні комплекси

При взаємодії між собою точкові дефекти одного або різного видів можуть поєднуватися в пари і більші комплекси, що називаються також кластерами.

При випадкових зіткненнях самотніх вакансій вони можуть поєднуватися в пари (дівакансії). При цьому зменшується їхня сумарна поверхня, і відповідний вииграш у поверхневій енергії забезпечує стійкість спареної вакансії. Енергію утворення дівакансії можна оцінити в такий спосіб. Якщо видалити атом, що в щільній кристалічній упаковці є сусідом ізольованої вакансії, то утвориться дівакансія. Число зв'язків, що розриваються, на одиницю менше, ніж при утворенні одиночної вакансії. Отже, енергія утворення дівакансії менша, ніж енергія двох окремих вакансій. Різниця між сумарною енергією утворення двох ізольованих вакансій і енергією утворення дівакансії – це енергія зв'язку вакансії $E_{зв}$. Звідси енергія утворення дівакансії дорівнює $(2E_0 - E_{зв})$. Знаючи цю енергію, можна розрахувати рівноважну концентрацію дівакансій, використовуючи той же термодинамічний підхід, що і для окремих вакансій.

Якщо в кристалічній ґратці N вузлів і координаційне число дорівнює z , то маємо $zN/2$ пар сусідніх вузлів. У цьому випадку n_2 дівакансій можна розмістити по парах у сусідніх вузлах наступною кількістю способів:

$$\frac{\left(\frac{zN}{2}\right)!}{\left(\frac{zN}{2} - n_2\right)! n_2!}$$

Конфігураційна ентропія з появою n_2 дівакансій зростає на

$$\Delta S_{cm} = k \ln \frac{\left(\frac{zN}{2}\right)!}{\left(\frac{zN}{2} - n_2\right)! n_2!}. \quad (4.11)$$

Якщо знехтувати коливальною ентропією, то зміна вільної енергії з появою n_2 дівакансій у кристалі буде складати

$$\Delta F = n_2(2E_0 - E_{cv}) - kT \ln \frac{\left(\frac{zN}{2}\right)!}{\left(\frac{zN}{2} - n_2\right)! n_2!}. \quad (4.12)$$

Використовуючи формулу Стірлінга і прирівнюючи першу похідну від ΔF за n_2 до нуля, одержимо формулу для рівноважної концентрації дівакансій:

$$C_2 = \frac{z}{2} \ell^{-\frac{2E_0 - E_{cv}}{kT}}. \quad (4.13)$$

Звідси

$$C_2 = \frac{z}{2} \ell^{-\frac{2E_0}{kT}} \ell^{\frac{E_{cv}}{kT}}. \quad (4.14)$$

Вираз $\exp(-2E_0/kT)$ представляє собою квадрат рівноважної концентрації моновакансій. У такий спосіб з аналізу формул одержуємо, що рівноважна концентрація дівакансій зв'язна з рівноважною концентрацією моновакансій наступним співвідношенням:

$$C_2 = C_1^2 \frac{z}{2} \ell^{\frac{E_{cv}}{kT}}. \quad (4.15)$$

Енергія зв'язку дівакансій у різних металах має значення від 0,06 до 0,5 еВ.

Внаслідок того, що $(2E_0 - E_{3в}) > 0$, рівноважна концентрація дівакансій зростає з підвищенням температури. Легко одержати, що

$$\frac{C_2}{C_1} = A \ell^{-\frac{E_0 - E_{3в}}{kT}} \quad (4.16)$$

Оскільки $E_0 > E_{3в}$, то з підвищенням температури відношення рівноважної концентрації дівакансій до концентрації моновакансій зростає. Однак і при температурах близьких до точки плавлення в ГЦК металах в умовах термодинамічної рівноваги не більше 20% загального числа вакансій зв'язані в дівакансії. Наступні розрахункові дані показують, як сильно, експоненціально, зростає відношення C_2/C_1 при підвищенні температури (розрахунок зроблений для $E_0 = 1$ еВ і $E_{3в} = 0,3$ еВ): при 300 К $C_2/C_1 = 1,6 \cdot 10^{-10}$, при 1000 К $C_2/C_1 = 4 \cdot 10^{-6}$, при 1200 К $C_2/C_1 = 2,9 \cdot 10^{-2}$. При кімнатній температурі в умовах термодинамічної рівноваги, існуванням дівакансій можна знехтувати. Роль дівакансій зростає, якщо кристал пересичений вакансіями що утворилися внаслідок гартування металу.

Розрахунок показує, що енергія міграції дівакансій приблизно вдвічі менша, ніж моновакансій, в наслідок чого дівакансії виявляються більш рухливими. При переході одного з атомів матеріалу у дівакансію немає тих труднощів (такого високого потенціального бар'єра), як при переході атома у моновакансію. Дівакансія легко мігрує шляхом почергового переходу в неї одного із сусідніх атомів. Наприклад, атом 3 (рис.4.11) перейде в положення 1 і дівакансія виявиться в положенні 2, 3. Потім атом 4 перейде в положення 2 і дівакансія зміститься в положення 3, 4 і таке ін. Вважають, що дівакансії вносять помітний внесок у дифузійні процеси через свою велику рухливість.

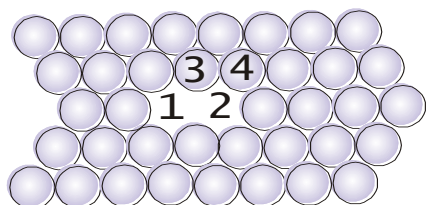


Рис.4.11. До механізму міграції дівакансії

Ще більш рухливі тривакансії. Так, наприклад, енергія активації міграції моно-, ді-, і тривакансій у золоті складає 0,83; 0,70 і 0,53 еВ відповідно.

Було показано, що в ГЦК гратках енергетично вигідне утворення комплексу з чотирьох вакансій по вершинах тетраедра, у центрі якого є атом, який потрапив туди при невеликому переміщенні з вузла гратки, що знаходиться в одній з вершин тетраедра. Такий ком-

плекс із чотирьох вакансій, звичайно, включає тривакансію як одну з граней тетраедра (рис. 4.12). Для міграції зазначеного комплексу необхідне повернення атома з центра тетраедра у вільний вузол на його вершині і переміщення в центр тетраедра іншого сусіднього атома. Через такий складний процес тетраедричний комплекс із чотирьох вакансій виявляється практично нерухомим.

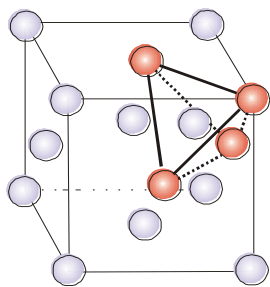


Рис. 4.12. Тетраедричний комплекс вакансій у ГЦК ґратці

Таким чином, коли вакансії зустрічаються з моновакансіями, утворюючи тетраедричні комплекси, вони закріплюються на місці і перестають рухатись. Розглянуті комплекси можуть служити центрами «конденсації» інших вакансій. Таким шляхом утворюються вакансійні пори - великі скупчення вакансій.

Якщо враховувати тільки прагнення до зменшення поверхневої енергії, то варто було б зробити висновок, що всі вакансії повинні злитися разом в одну пустоту. Але це неможливо, тому що такий перехід від безладу до порядку в кристалічних ґратках повинен був би супроводжуватися різким зменшенням ентропії. Питання про об'єднання великої кількості вакансій дуже складне і поки що не вирішено.

4.6.2 Комплекси міжвузлових атомів

У ГЦК структурі стійкою є пара сусідніх паралельних гантелей $\langle 100 \rangle$. Енергія зв'язку в такій парі близька до 1 еВ. В ОЦК ґратках стійка пара паралельних сусідніх гантелей $\langle 111 \rangle$. Енергія активації міграції цих пар така ж низька, як і одиночних гантелей.

Можливе утворення плоских кластерів з великого числа паралельних гантелей. Такі кластери являють собою немов би плоскі включення з міжвузлових атомів.

Комплекси «*власний дефект - домішковий атом*». Вакансії і міжвузлові атоми можуть утворювати стійкі комплекси з атомами розчиненого елемента (домішки). Така взаємодія обумовлена, по-перше, їх пружним притяганням, і, по-друге, зменшенням енергії системи через перерозподіл електронів.

Пружне притягання атома розчиненого елемента до вакансії або гантелі обумовлено частковою взаємною компенсацією пружних деформацій різного знака навколо точкових дефектів різного виду. Так,

наприклад, взаємне пружне притягання вакансії і домішкового атома – це результат того, що пустота, виявившись поблизу домішкового атома, частково компенсує поле пружної деформації довкола нього. Рівноважна концентрація комплексів вакансія – домішковий атом у випадку слабких розчинів заміщення визначається так

$$C_k = AzC_n \ell^{\frac{E_0 - E_{св}}{kT}}, \quad (4.17)$$

де A - ентропійний фактор; z - координаційне число; C_n - концентрація домішок (в атомних частках); E_0 - енергія утворення моновакансії; $E_{св}$ – енергія зв'язку вакансії з домішковим атомом.

Чим вища температура і більша енергія зв'язку, тим вища рівноважна концентрація комплексів вакансія - домішковий атом.

Комплекс вакансія - домішковий атом значно більш рухливий, аніж атом того ж елемента, який не має прикріпленої до нього вакансії. Такий атом - одинак мігрує в кристалі, перескакуючи у вакантний вузол, коли той випадково виявляється поруч. У комплексі ж завжди поруч з розчиненим атомом знаходиться «своя» вакансія.

При обміні місцями розчиненого атома і вакансії усередині комплексу, сам комплекс залишається нерухомим – розчинений атом зміщується тільки на одну міжатомну відстань (рис. 4.13). Міграція на великі відстані можлива тільки при участі в його русі сусідніх атомів основного металу, що обмінюються місцями з вакансією, яка увесь час залишається зв'язаною зі своїм розчиненим атомом. Чергування обміну місцями вакансії і розчиненого атома усередині комплексу та обмінів місцями вакансій комплексу і сусідніх атомів основного металу при безперервній участі однієї вакансії в цих обмінах обумовлює швидку міграцію атомів розчиненого елемента.

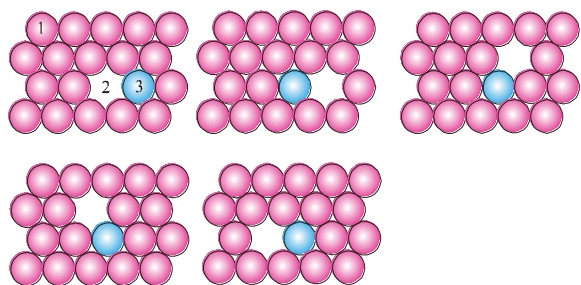


Рис. 4.13. Міграція комплексу вакансія -домішковий атом: 1 - атом основного елемента; 2 - вакансія; 3-атом розчиненого елемента

Утворення комплексів забезпечує швидку дифузію атомів розчиненого елемента, а також зменшує частку вільних вакансій і відповідно їхню участь в інших дифузійних процесах. Так, у старіючому

сплаві Al-Cu атоми основного легуючого елемента – міді мають порівняно низьку енергію зв'язку з вакансіями, а атоми домішок Cd, In і ін. – більш високу. Ці добавки відіграють роль пасток для вакансій у загартованому сплаві, зменшують їхню участь у транспортуванні атомів міді до зон Гінье–Престона, які утворюються у твердому розчині, тобто сповільнюють старіння. Вакансії, які формують з атомами розчиненого елемента стійкі комплекси, називаються домішковими на відміну від вільних теплових вакансій.

Комплекс *міжвузловий атом - домішковий атом* найпростіше представити у вигляді змішаної гантельної конфігурації: на одному кінці гантелі знаходиться атом основного металу, а на іншому – атом домішки заміщення. Енергетична стійкість такої змішаної пари обумовлює захоплення домішкою міжвузлового атома.

4.7. Поведінка вакансій при гартуванні та відпалюванні

4.7.1. Гартування

Зі зниженням температури рівноважна концентрація вакансій зменшується за експонентою. При гартуванні цей процес не встигає пройти, як результат у матеріалі виникає надлишкова концентрація вакансій - метал пересичується вакансіями.

При гартуванні в умовах пересичення вакансіями вони схильні до утворення дівакансій. Розрахунок показує, що якщо енергія зв'язку дівакансії складає $< 0,3$ еВ, то в процесі гартування більше 50% вакансій перетворюються в дівакансії. Чим вища температура гартування (більша вихідна концентрація моновакансій) і менша швидкість охолодження, тим більше моновакансій об'єднується у комплекси.

Можливе також утворення дисків вакансій діаметром до 10 нм, при зачиненні яких народжуються дислокації і тривимірні скупчення вакансій – мікропустоти радіусом у кілька десятків нанометрів.

Моновакансії і більш рухливі дівакансії в умовах пересичення в період гартування спрямовуються до стоків – границь зерен, дислокацій та ін., в результаті концентрація вакансій у загартованому металі виявляється зниженою. Однак в даліні від стоків кристалічна ґратка загартованого металу вакансіями пересичена. Частина вакансій при охолодженні захоплюється атомами домішок.

На рис.4.14 показаний розподіл вакансій у зерні поблизу його границі (Гр.) відразу після гартування (1). Рівноважна концентрація вакансій при температурі гартування (2) і при кімнатній температурі (3): ΔC_v - пересичення вакансіями що виникають в результаті гартування.

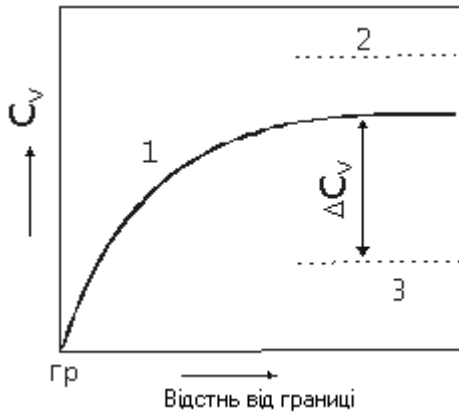


Рис. 4.14. Розподіл концентрації вакансій поблизу границі зерна

4.7.2. Відпалювання

Нагрівання металу з надлишковою концентрацією вакансій приводить до того, що нерівноважний надлишок вакансій завдяки стокам (зовнішня поверхня зразка, границі зерен, дислокації, вакансійні кластери) зникає. Також можлива анігіляція вакансій при зустрічі з міжвузловими атомами. Процес зникнення дефектів у пересиченому ними металі називають відпалюванням.

Якщо прийняти, що число стоків постійне, а самі стоки мають необмежену ємність, то залежність концентрації вакансій від часу відпалювання підкоряється рівнянню хімічної реакції першого порядку:

$$-\frac{dn}{dt} = Kn, \quad (4.18)$$

де n - концентрація вакансій у момент часу t .

Константа швидкості реакції $K = \alpha D$, де D - коефіцієнт самодифузії, а α залежить від геометрії стоку.

Інтегрування рівняння реакції в інтервалі $n = n_0$ при $t = 0$ і n при $t = t$ дає залежність концентрації вакансій від часу відпалювання

$$n = n_0 e^{-Kt}. \quad (4.19)$$

Отже, концентрація вакансій експоненціально зменшується при збільшенні часу відпалювання. В дійсності ж зміни концентрації вакансій при відпалюванні після гартування металу більш складні через мінливість числа стоків під час відпалу, рекомбінації вакансій і між-

вузлових атомів, утворення комплексів вакансія - домішковий атом, дівакансій і вакансійних кластерів.

4.8. Методи визначення концентрації вакансій, енергії утворення і міграції вакансій

4.8.1. Концентрація вакансій і енергія їх утворення

При збільшенні концентрації вакансій змінюється питомий об'єм і довжина зразка, а також виникає додатковий електроопір за рахунок розсіювання електронів провідності на вакансіях. Вимірювання цих властивостей використовують для визначення концентрації вакансій.

Перші прямі визначення рівноважної концентрації вакансій були виконані методом паралельного вимірювання довжини зразка (дилатометрія) і періоду кристалічної ґратки (рентгенографія) при нагріванні (рис. 4.15).

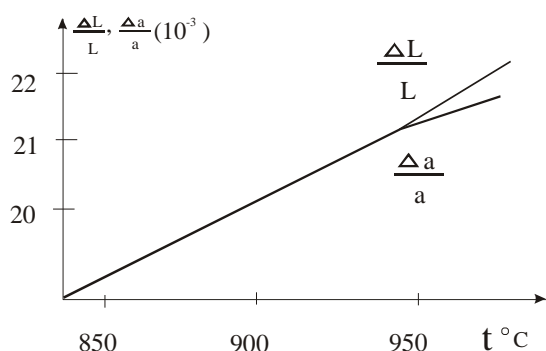


Рис.4.15. Зміна довжини зразка ($\Delta L/L$) і періоду ґратки ($\Delta a/a$) при термічному розширенні срібла

При утворенні вакансії за рахунок переміщення атома з об'єму кристала на його поверхню, об'єм кристала збільшується на об'єм однієї вакансії Ω мінус величина релаксованого об'єму $\Delta\Omega$ за рахунок зміщення атомів, які оточують вакансію, з їхніх рівноважних положень.

Відносна зміна періоду кристалічної ґратки $\Delta a/a$, викликана релаксацією атомів навколо рівномірно розподілених точкових дефектів,

дорівнює відносній зміні об'єму кристала, обумовленого цією же релаксацією

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \frac{n\Delta\Omega}{N\Omega}$$

(4.20)

де $N\Omega$ – початковий об'єм кристала з N вузлами; $n\Delta\Omega$ - релаксований об'єм кристала через наявність n вакансій, а коефіцієнт $1/3$ уведений для переходу від об'ємних (малих) змін до лінійних.

Величина $C_v = n/N$ – концентрація вакансій. Звідси

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{C_v}{3} \frac{\Delta \Omega}{\Omega}. \quad (4.21)$$

Повна зміна об'єму при утворенні вакансій обумовлена не тільки зміною періоду ґратки через атомну релаксацію навколо вакансій, але і утворенням вакантних вузлів. Повна відносна зміна об'єму кристала $\frac{\Delta V}{V} = \frac{n(\Omega + \Delta \Omega)}{N\Omega}$, де $(\Omega + \Delta \Omega)$ - об'єм однієї вакансії з урахуванням її релаксованого об'єму ($\Delta \Omega < 0$).

Від малих об'ємних змін можна перейти до змін довжини зразка

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta L}{L}.$$

Отже:

$$\frac{3\Delta L}{L} = C_v \left(1 + \frac{\Delta \Omega}{\Omega}\right).$$

Підставляючи в цю формулу значення $\Delta \Omega / \Omega$ з (4.21), одержимо

$$\frac{3\Delta L}{L} = C_v \left(1 + \frac{3\Delta a}{C_v a}\right),$$

або остаточно

$$C_v = 3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right). \quad (4.22)$$

Знаючи рівноважну концентрацію вакансій при різних температурах, за формулами (4.8) і (4.9) можна обчислити енергію їх утворення E_0 .

Розглянутим методом можна визначити концентрацію вакансій $C_v > 5 \cdot 10^{-5}$ (точність рентгенівського вимірювання $\Delta a/a$ не перевищує 10^{-5}). Така концентрація вакансій спостерігається при температурах близьких до точки плавлення металу. Результати визначення концентрації вакансій даним методом наведені у таблиці.

Таблиця 4.1. Концентрації вакансій у металах при температурах близьких до температури плавлення

Метал	Au	Ag	Cu	Al	Pb	Li	Na	Mg	Cd
$C_v \cdot 10^{-4}$	7,2	1,7	2,0	9,4	1,7	4,4	7,5	7,2	4,5

У наш час для визначення рівноважної концентрації вакансій і енергії їх утворення застосовують метод анігіляції позитронів. Позитрони, від радіоактивного джерела (^{22}Na або ^{58}Co) попадають у зразок, де через певний час анігілюють. З ростом температури зразка час життя позитронів у ньому зростає. Це зв'язують із збільшенням концентрації вакансій і з тим, що позитрони захоплюються вакансіями. Оскільки поблизу вакансії електронна густина знижена, то час життя позитронів, захоплених вакансіями та анігілюючих у них, на 20-80% більший, ніж у позитронів, що анігілюють у об'ємі ґратки (вдалині від вакансії). Концентрацію вакансій при різних температурах і енергію їх утворення обчислюють за даними про час життя позитронів. Припускають, що швидкість захоплення позитронів прямо пропорційна концентрації вакансій. Зазначений метод завдяки високій чутливості дозволяє вимірювати дуже малі концентрації вакансій.

Резистометричний метод визначення концентрації вакансій заснований на тому, що надлишкова концентрація «заморожених» при гартуванні металу вакансій дає приріст електроопору $\Delta\rho$. Зразок нагрівають до певної температури, а потім його загартовують до температури рідкого гелію. При цьому величина $\Delta\rho$ складає основну частину загального електроопору. Концентрацію вакансій розраховують визначивши спочатку енергію їх утворення E_0 . Якщо приріст $\Delta\rho$ прямо пропорційний концентрації вакансій, що виникають при гартуванні, то з ростом цієї температури він повинен змінюватися за експонентою:

$$\Delta\rho = A\ell \exp\left(-\frac{E_0}{kT_{zak}}\right). \quad (4.23)$$

Звідси одержуємо

$$\ln \Delta\rho = \ln A - \frac{E_0}{k} \frac{1}{T_{zak}}. \quad (4.24)$$

За тангенсом кута нахилу прямої у координатах $\ln\Delta\rho$ та $1/T_{zap}$ визначають E_0 , а за значенням E_0 , використовуючи формулу $C_v = \exp(-E_0/kT)$, розраховують C_v при різних температурах.

Сучасна резистометрія дозволяє визначати концентрації вакансій, починаючи від 10^{-7} .

4.8.2 Енергія активації міграції вакансій

Енергію активації міграції вакансій E_m визначають аналізуючи кінетику зміни електроопору при відпалюванні металу після гартування. Вважається, що зменшення опору пропорційне зниженню концентрації вакансій.

$$\frac{d\rho}{dt} = -f(\rho)K_0 \ell^{-\frac{E_m}{kT}}, \quad (4.25)$$

де K_0 - деякий кінетичний коефіцієнт, а функція $f(\rho)$ дає поправку на зміну типу і кількості вакансійних стоків під час відпалювання.

Розглянемо один з методів визначення E_m - **метод перетинів**. За експериментальними даними будують залежності електроопору від часу відпалювання матеріалу при декількох температурах, швидко нагріваючи до цих температур загартовані зразки. Інтегруючи рівняння (4.25), одержуємо

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d\rho}{f(\rho)} = -K_0 t \ell^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (4.26)$$

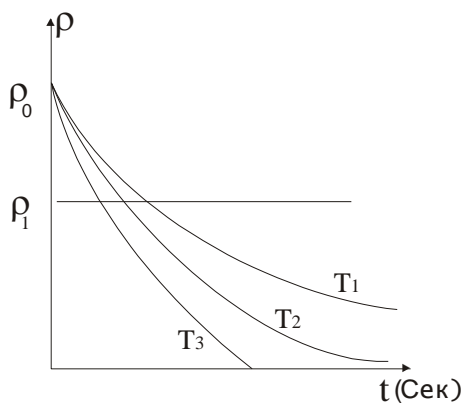


Рис.4.16. Залежність електроопору загартованого металу від часу відпалювання при температурах $T_3 > T_2 > T_1$

На рис.4.16 наведені залежності електроопору загартованого металу від часу відпалювання при трьох температурах ($T_3 > T_2 > T_1$). Проведемо паралельно осі абсцис пряму (перетин) при довільному значенні ρ_1 . Час досягнення цього електроопору залежить від температури відпалювання. Помітимо, що ліва частина рівняння при $\rho = \rho_1$ постійна і не залежить від температури відпалювання:

$$-K_0 t \ell^{-\frac{E_m}{kT}} = const., \quad (4.27)$$

отже:

$$t_1 \ell^{-\frac{E_M}{kT_1}} = t_2 \ell^{-\frac{E_M}{kT_2}}, \quad (4.28)$$

звідки одержимо енергію активації міграції вакансій

$$E_M = k \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \ln \frac{t_1}{t_2}. \quad (4.29)$$

ГЛАВА 5 ЛІНІЙНІ ДЕФЕКТИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ

5.1. Крайова дислокація

5.1.1. Загальні уявлення про крайові дислокації

Якщо одна з атомних площин обривається усередині кристала (рис. 5.1), виникає крайова дислокація. Найбільш простий і наочний спосіб введення дислокацій у кристал - зсув. На рис.5.1 схематично показаний кристал у вигляді паралелепіпеда, верхня частина якого зсунута відносно нижньої на одну міжатомну відстань. Зсув охопив ділянку площини ковзання ABCD; AB - границя цієї ділянки. На рис. 5.1 для випадку примітивної кубічної ґратки показаний розріз паралелепіпеда по атомній площині перпендикулярній лінії AB. У результаті зсуву одна вертикальна атомна площина кристала вже не має продовження в нижній частині кристала. Таку зайву площину називають екстраплощиною.

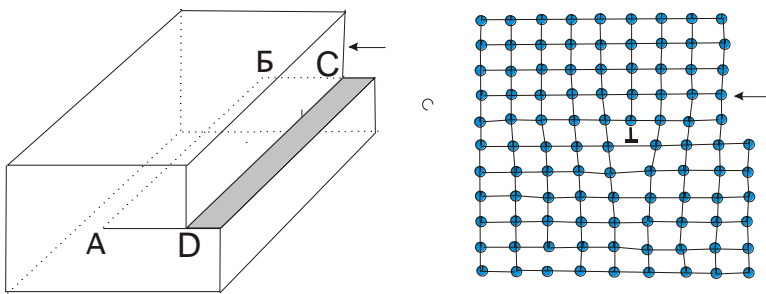


Рис. 5.1 Створення крайової дислокації методом зсуву. Стрілкою позначено вектор

паралелепіпеда по атомній площині перпендикулярній лінії AB. У результаті зсуву одна вертикальна атомна площина кристала вже не має продовження в нижній частині кристала. Таку зайву площину називають екстраплощиною.

Можна уявити інший шлях появи екстраплощини, якщо розщепити кристал по вертикалі і вставити в нього на неповну глибину зайвий атомний шар.

Поблизу краю екстраплощини кристалічна ґратка сильно деформована. Область недосконалості кристала навколо краю екстраплощини називається **крайовою дислокацією**. Можна уявити, що розглянута область недосконалості знаходиться всередині труби, віссю якої є край екстраплощини. Поза трубою кристал майже ідеальний, а всередині (у так званому **ядрі дислокації**) сильно розупорядкований. Дійсне положення атомів у ядрі дислокації розрахунковим шляхом поки що встановити не вдається. Положення центра ядра дислокації позначається значком \perp . Якщо екстраплощина знаходиться у верхній частині кристала, дислокацію називають позитивною, якщо в нижній частині - негативною.

Слід зазначити, що лінія крайової дислокації AB перпендикулярна вектору зсуву, показаному на рисунках стрілкою.

У такий спосіб можна дати загальне визначення дислокації: дислокацією називається лінійна недосконалість, яка утворює всередині кристала границю зони зсуву. Ця границя відокремлює ту частину площини ковзання, де зсув вже пройшов, від тієї частини, де він ще не починався.

5.1.2. Ковзання крайової дислокації

Зміну форми кристала при пластичній деформації легко пояснити зсувними процесами. Зсув або ковзання відбувається по певним кристалографічним площинам у певних кристалографічних напрямках. Ковзання починається при досягненні дотичного напруження певної величини – критичного напруження. В монокристалах кольорових металів таке критичне напруження складає 0,2-1,0 МПа.

Оцінимо порядок величини критичного напруження яке відповідає моделі ковзання, коли одночасно зміщуються всі атоми одного шару матеріалу відносно атомів сусіднього шару.

Розглянемо дві сусідні атомні площини 1 і 2 із міжплощинною відстанню a (рис. 5.2). При зсуві площини 1 відносно площини 2 у на-

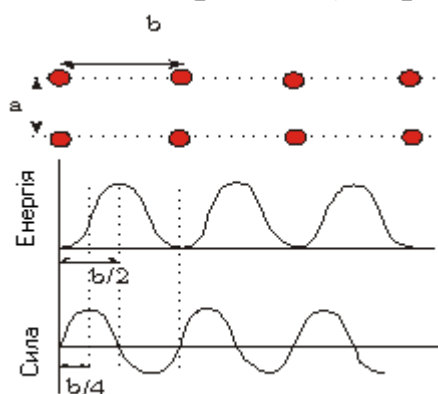


Рис. 5.2. Зміна енергії атомів і сили міжатомної взаємодії при зміщенні однієї атомної площини відносно

прямку зазначеному стрілкою b , кожен атом після просування на величину b , попадає в положення аналогічне вихідному. Тут енергія атомів мінімальна. При зсуві площини на відстань $b/2$ ця енергія досягає максимуму.

Сили міжатомної взаємодії двох площин при зсуві спочатку (коли $x < b/2$) заважають віддаленню площини 1 від положення рівноваги, а потім (коли $x > b/2$) сприяють наближенню цієї площини до нового положення рівноваги. При $x = b/2$ ці сили стають рівними нулю.

Прийmemo, що сила і відповідне дотичне напруження змінюється в залежності від зсуву за синусоїдою:

$$\tau = k \sin(2\pi x/b). \quad (5.1)$$

При зсуві коли $x = b/4$ сила максимальна, що відповідає шуканому критичному напруженню. Постійну k можна визначити, приймаючи $\sin(2\pi x/b) \approx 2\pi x/b$ і використовуючи закон Гука: $\tau = G\gamma$, де відносний зсув $\tau = x/a$. Отже в області малих зсувів $\tau = k \cdot 2\pi x/b = Gx/a$. Звідки $k = Gb/2\pi a$. Підставляючи цей вираз в співвідношення $\tau = k \sin(2\pi x/b)$ знайдемо

$$\tau = (Gb/2\pi a)\sin(2\pi x/b). \quad (5.2)$$

Узявши $x = b/4$, одержимо критичне напруження

$$\tau_{кр} = Gb/2\pi a. \quad (5.3)$$

Приймаючи $a = b$, отримаємо

$$\tau_{кр} \approx G/2\pi. \quad (5.4)$$

Більш точні розрахунки дають результат $\tau_{кр} \approx G/30$. З урахуванням значень модулів зсуву одержуємо критичні напруження 10^3 - 10^4 МПа, що на 3-4 порядки вище експериментально отриманих значень.

Щоб пояснити низькі значення критичних напружень у реальних матеріалах припустили, що у зсуві беруть участь не всі атоми, що знаходяться по обидві сторони від площини ковзання, а тільки порівняно невелика група атомів. Для опису такого механізму і було використане уявлення про особливий тип недосконалостей – дислокаціях.

У рамках цієї моделі зсув поширюється поступово. В кожен момент часу у ньому беруть участь тільки ті атоми, які знаходяться в області дислокації, навколо краю екстраплощини. Відбувається по чергове, естафетне переміщення атомів на відстані менші міжатомних, в результаті чого дислокація ковзає на великі відстані через весь кристал. Для такого ковзання критичні напруження повинні бути низькими, що і підтверджує практика.

Ковзання завжди відбувається по площині, у якій знаходиться лінія дислокації і вектор зсуву. Під дією тих самих зсувних напружень, дислокації різного знака рухаються в протилежних напрямках. Ковзання дислокації може проходити при будь яких завгодно низьких температурах.

Швидкість ковзання дислокації V змінюється в дуже широких межах в залежності від прикладеного напруження, температури та

інших факторів. Теорія цього питання розроблена слабо. Емпірично була отримана наступна формула: $V=V_0(\tau/\tau_0)^m$, де τ_0 – напруження, при якому швидкість ковзання дислокації $V_0 = 1$ см/с, m - константа матеріалу.

Для ковалентних кристалів, таких як германій, $m = 2$; в ОЦК кристалах $m \approx 10-40$ і в м'яких ГЦК. кристалах $m \approx 200$. Наприклад, у сплаві заліза з 3,25% Si (ОЦК. гратка) при збільшенні дотичного напруження менш ніж у два рази спостерігається зростання швидкості руху крайових дислокацій від 10^{-7} - 10^{-8} см/с до 10^{-2} см/с.

5.1.3. Переповзання крайової дислокації

Крайова дислокація може переміщатися (переповзати) перпендикулярно площині ковзання. Це відбувається, коли ланцюжок атомів на самому краї екстраплощини відокремлюється від неї і переміщується в середину кристала, або коли до краю екстраплощини приєднується один атомний ряд. Ці процеси носять дифузійний характер і зв'язані або з підходом вакансій до крайової дислокації, або переходом атомів із краю екстраплощини в сусідні міжвузля, або з приєднанням міжвузельних атомів, що дифундують до дислокації, або з приєднанням сусідніх атомів, що знаходяться в регулярних положеннях, з одночасним утворенням вакансій, що потім мігрують всередину кристалу.

Оскільки дифузія процес що активується термічно, то і переповзання дислокацій також термічно активоване. На відміну від ковзання, що протікає при будь-яких температурах, переповзання з помітною швидкістю відбувається тільки при порівняно високих температурах.

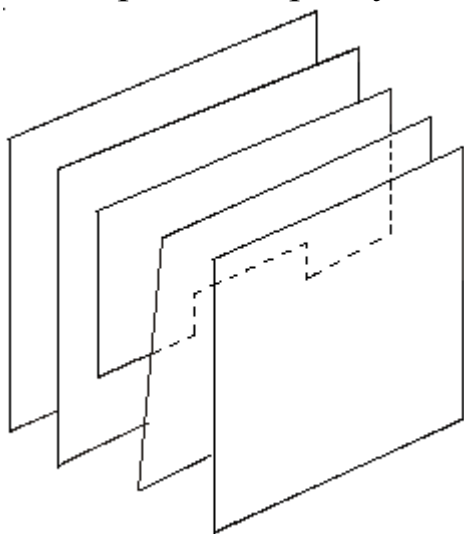


Рис.5.3. Пороги на крайовій дислокації

Швидкість переповзання залежить також від концентрації точкових дефектів у матеріалі.

В дійсності переповзання в нову площину ковзання відбувається одночасно не по всій довжині дислокації, а вроздріб, з утворенням сходинок (порогів) на дислокації (рис. 5.3). Дислокації зі сходинками мають більшу ентропію, отже, мінімуму вільної енергії кристала відповідає певне число сходинок. При

термодинамічній рівновазі (при даній температурі T) число порогів на одиницю довжини дислокації визначається формулою $n = n_0 \exp(-E_{\pi}/kT)$, де E_{π} - енергія утворення порога (приблизно 1eV для порога висотою в одну міжатомну відстань); n_0 - число атомів на одиницю довжини дислокації. Переповзання дислокації складається з зародження порогів і їх руху вздовж лінії дислокації.

5.2 Гвинтова дислокація

5.2.1. Загальні уявлення про гвинтові дислокації

У 1939 р. Бюргерс ввів поняття гвинтової дислокації. Зробимо в кристалі надріз по площині ABCD (рис.5.4) і зрушимо одну частину кристала відносно іншої на одну міжплощинну відстань.

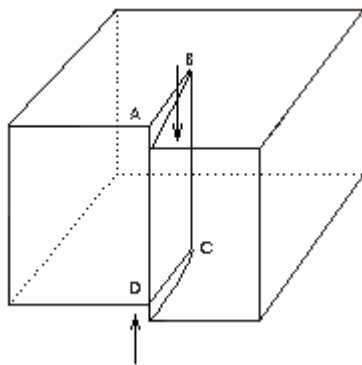


Рис.5.4. Гвинтова дислокація, що одержана зсувом

Удалині від лінії BC кристалічна ґратка залишається досконалою, а поблизу від цієї лінії – ні. Уздовж лінії BC тягнеться область недосконалості, що і називається гвинтовою дислокацією. Точне розташування атомів у ядрі гвинтової дислокації невідоме, але можна припустити, що воно близьке до розташування їх по гвинтовій лінії. Гвинтова дислокація, як і різьблення гвинта, може бути лівою і правою.

Якщо лінія крайової дислокації завжди перпендикулярна вектору зсуву, то лінія гвинтової дислокації паралельна вектору зсуву. Гвинтова дислокація може утворитися при зсуві по будь-якій кристалографічній площині, що містить лінію дислокації. Таким чином, гвинтова дислокація на відміну від крайової не визначає однозначно площину зсуву.

5.2.2 Ковзання гвинтової дислокації

На рис. 5.5 зображений процес ковзання гвинтової дислокації при розширенні області зсуву. Дислокація переміщується послідовно в результаті пересування атомів тільки всередині області недосконалості всього лише на частку періоду кристалічної ґратки; атоми поза областю недосконалості залишаються на своїх місцях. Гвинтова дислокація переміщується в напрямі перпендикулярному дії

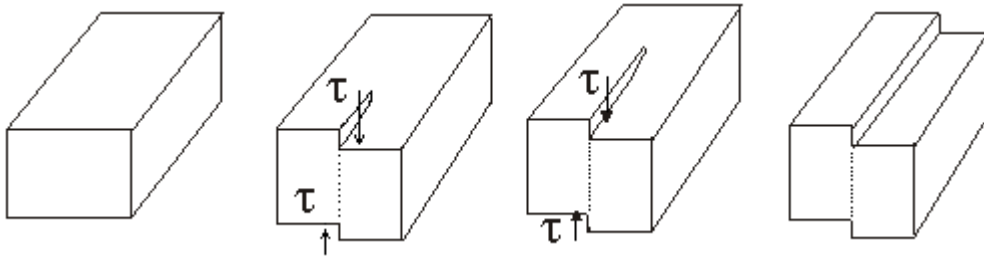


Рис. 5.5. Ковзання гвинтової дислокації при розширенні області зсуву

прикладених напружень. При проходженні дислокації по всьому кристалу на ньому, як і у випадку крайової дислокації, утворюється сходинка. Під дією однаково направлених зсувних напружень гвинтові дислокації різного знаку рухаються у прямо протилежних напрямках (рис.5.6).

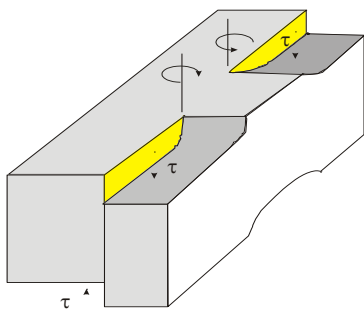


Рис.5.6. Рух гвинтових дислокацій різного знаку під дією однаково напрямле-

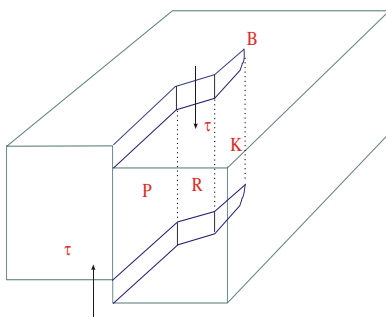


Рис.5.7. Поперечне ковзання гвинтової дислокації

На відміну від крайової дислокації, гвинтова дислокація може переходити з однієї атомної площини в іншу ковзанням, без переносу маси. Якщо на шляху дислокації зустрічається якийсь бар'єр, то дислокація починає ковзати по іншій атомній площині, що знаходиться під кутом до вихідної площини ковзання. Цей процес називають поперечним ковзанням (рис.5.7). Такий рух дислокації, коли вона знову переходить у площину ковзання, паралельну вихідній називають подвійним поперечним ковзанням. Багаторазове повторення цих процесів називають множинним поперечним ковзанням.

Гвинтова дислокація не може переміщатися за допомогою дифузійного механізму.

5.3 Змішані дислокації

Лінія дислокації може замикатися всередині кристала або закінчуватися на його поверхні. Лінія дислокації може складатися з прямих ділянок чисто крайової або гвинтової орієнтації, перпендикулярних і паралельних вектору зсуву, відповідно. У більш загальному випадку в площині ковзання лінія дислокації – крива. Окремі її малі

ділянки мають крайову або гвинтову орієнтацію, але її більша частина представляє дислокацію змішаної орієнтації. На рис. 5.8 зображено зсув, що створює змішану дислокацію АС. Лінія АС обмежує всередині кристала зону зсуву АВС. У точці С дислокація має крайову орієнтацію, а в точці А- гвинтову.

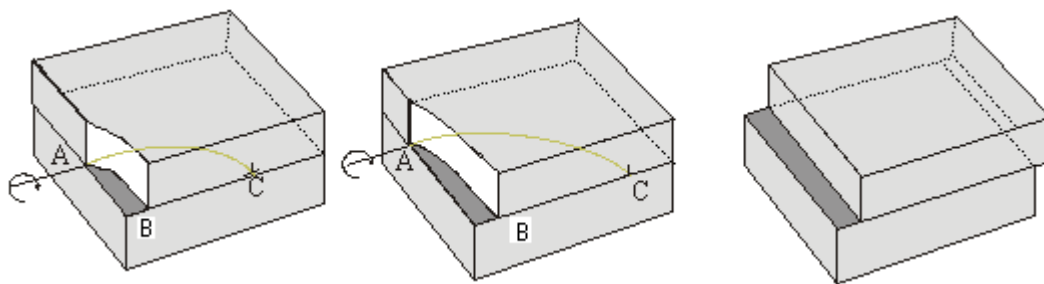


Рис. 5.8. Ковзання змішаної дислокації через кристал

Під дією дотичних напруг зона зсуву розширюється. Ділянка дислокації з чисто крайовою орієнтацією поблизу точки С ковзає в напрямі прикладеної сили, а ділянка з чисто гвинтовою орієнтацією поблизу точки А – перпендикулярно цьому напрямку. Коли вся лінія змішаної дислокації вийде на зовнішні грані кристала, верхня його частина виявиться зсунутою відносно нижньої в напрямі діючих дотичних напружень на один період ґратки. Ясно, що в загальному випадку окремі ділянки змішаної дислокації виходять на поверхню кристала не одночасно.

Лінія змішаної дислокації може утворювати всередині кристала плоскі петлі, тільки окремі ділянки якої мають чисто крайову і чисто гвинтову орієнтацію. Плоска петля змішаної дислокації, як і будь-яка дислокація є границею зони зсуву. Вона, наприклад, відокремлює область площини ковзання, де зсув вже відбувся, від області, що лежить поза петлею і ще не охоплена зсувом. У цьому випадку ковзання розвивається при розширенні петлі. Якщо ж зсув відбувся в площині ковзання поза петлею, то ковзання в цьому випадку розвивається при звуженні петлі.

Через наявність ділянок із гвинтовою орієнтацією, дислокаційна петля може зазнавати поперечне ковзання. На рис.5.9 показана дислокаційна петля яка поширюється в площині (111) ГЦК ґратки. Ділянка петлі поблизу точки *m*, що має гвинтову орієнтацію, може зісковзнути по площині поперечного ковзання (111), яка знаходиться під кутом до площини вихідного ковзання, а потім перейти в площину, що паралельна цій площини ковзання. У результаті петля змішаної

дислокації перестає бути плоскою. Оскільки гвинтова дислокація легко переходить з однієї площини в іншу, то у загальному випадку і лінія змішаної дислокації і поверхня ковзання не лежать в одній площині.

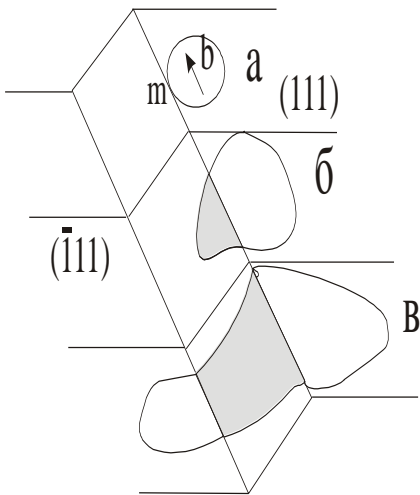


Рис.5.9. Поперечне та подвійне поперечне ковзання петлі дислокації у ГЦК ґратках

5.4 Призматичні дислокації

Можливі дислокаційні петлі з вектором зсуву, що не лежить у площині петлі. На рис. 5.10 показаний результат втискання пуансона прямокутної форми в кристал. Чотирикутник ABCD – границя зони зсуву всередині кристала, тобто вона є дислокацією. Відрізки АВ, ВС, CD, DA – це крайові дислокації. Якщо дислокаційна петля має форму багатокутника, то поверхня ковзання представляє собою бічну поверхню призми. Таке ковзання називають призматичним, а відповідну дислокацію з крайовою орієнтацією по всій її довжині – призматичною дислокацією.

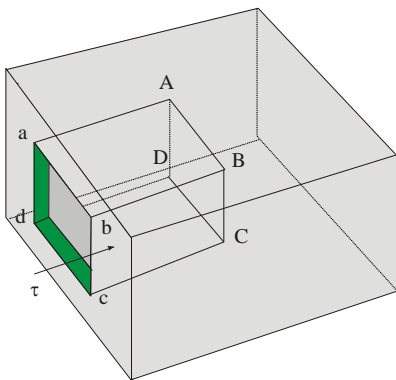


Рис.5.10. Утворення призматичної дислокації при втисканні пуансона в кристал

Призматична дислокація виникає не обов'язково у результаті зсуву. Вона може сформуватися у зв'язку з появою всередині кристала атомної екстраплощини у вигляді багатокутника або круглого диска.

Часто призматичні дислокаційні петлі утворюються за рахунок скупчення вакансій у вигляді вакансійних дисків (рис.5.11). При перевищенні деякого критичного діаметра такий диск самоусувається, захоплюється.

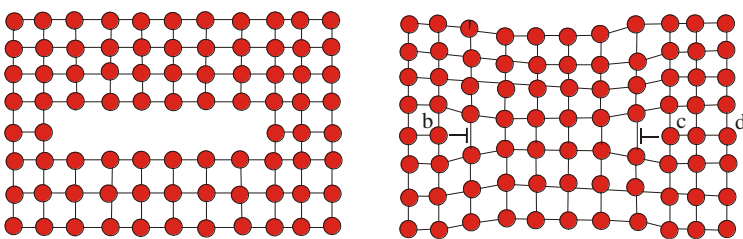


Рис.5.11. Утворення призматичної дислокації з вакансійного диска

Край вакансійного диску являє собою петлю призматичної дислокації. У своїй площині призматична дислокаційна петля може пересуватися тільки переповзанням. Переповзання може звести призматичну петлю у точ-

ку, тобто усунути її, або збільшити її діаметр, наприклад, у випадку підходу до неї вакансії. Такі дислокації часто спостерігаються в металах після опромінення.

5.5. Вектор Бюргерса

Вектор Бюргерса є головною кількісною характеристикою дислокацій. Він визначає енергію дислокацій, сили що діють на дислокацію, величину зсуву викликаного дислокацією, рухливість дислокації.

Якщо дислокація вводиться в кристал чистим зсувом, то вектор зсуву \vec{b} є вектором Бюргерса. Однак дислокація далеко не завжди викликається зсувом. Тому, більш загальним є визначення вектора Бюргерса не як вектора зсуву, а як міри спотворення кристалічної ґратки.

Для визначення вектора Бюргерса будують контур Бюргерса. Це замкнутий контур, побудований у кристалі шляхом послідовного обходу дефекту від атома до атома в досконалій області кристала. Проведемо замкнутий контур, починаючи з точки 1 навколо дислокації (рис.5.12, а). З такою ж послідовністю кроків будемо проводити контур у досконалому кристалі. На рис. 5.12, а видно, що контур залишився незамкнутим. Щоб його замкнути, треба провести відрізок-

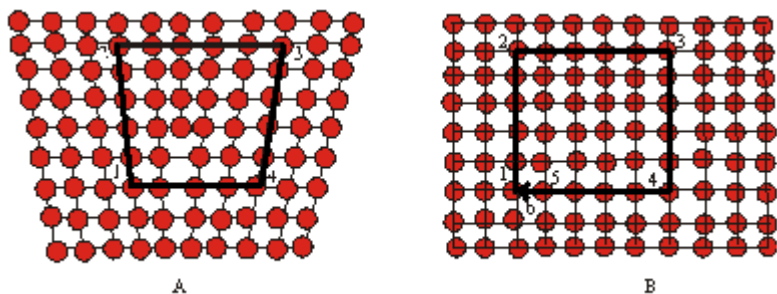


Рис. 5.12. Контур Бюргерса навколо крайової дислокації (а) та в ідеальному кристалі (в)

вектор із точки 5 у точку 1. Це \vec{b} є вектор Бюргерса дислокації, яка зображена на рис. 5.12, а. На рис. 5.13 зображений контур Бюргерса, для гвинтової дислокації. Варто відмітити, що вектор Бюргерса не завжди дорівнює періоду кристалічної ґратки.

Це стосується у першу чергу дислокацій в реальних металевих структурах.

Вектор Бюргерса є нормальним до лінії крайової дислокації і паралельним лінії гвинтової дислокації. Уздовж лінії змішаної дислокації кут між нею і вектором Бюргерса в різних точках має різну величину. Вектор Бюргерса змішаної дислокації можна розкласти на крайову і гвинтову компоненти.

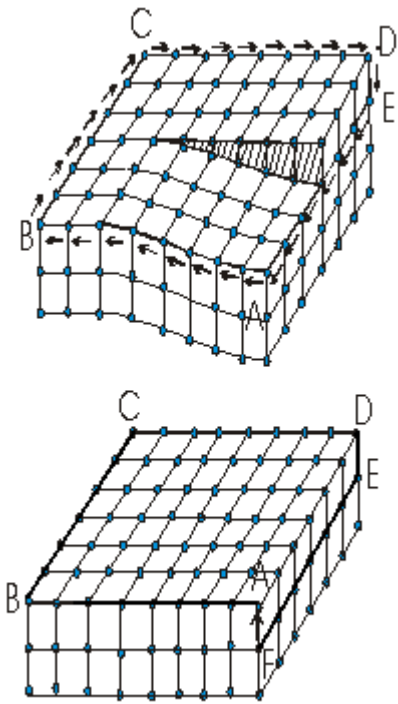


Рис.5.13. Контур Бюргера навколо гвинтової дислокації та в ідеаль-

символ кристалічної ґратки. Величину вектора Бюргера можна представити як

$$|\vec{b}| = \sqrt{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2} \quad (5.5)$$

де b_x, b_y, b_z складові вектора по трьох координатних осях.

За напрям осей звичайно приймають кристаліграфічні напрями ребер елементарної комірки кристалічної ґратки.

Для кубічних ґраток вектор Бюргера записується як,

$$\vec{b} = na[uvw]. \quad (5.6)$$

де a - період елементарної комірки, $[uvw]$ - символ кристаліграфічного напрямку вектора Бюргера.

Величина вектора або потужність дорівнює

$$b = na\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}. \quad (5.7)$$

5.6. Густина дислокацій

Під густиною дислокацій розуміють сумарну довжину всіх ліній дислокації в одиниці об'єму кристала.

$$\rho = \sum \frac{l}{V} (\text{см}^{-2}). \quad (5.8)$$

Густину дислокацій визначають і як кількість дислокацій, що перетинають одиницю площі металіграфічного шліфа. Обидва способи підрахунку густини дислокацій дають дещо різні значення.

Густина дислокацій в металах може лежати у широких межах в залежності від способу одержання та обробки матеріалу. Так, в монокристалічних “вусах” дислокацій взагалі може не бути. У ретельно вирощених монокристалах високої чистоти густина дислокацій скла-

дає $10^3 - 10^4 \text{ см}^{-2}$, а в полікристалічних металах після холодної деформації густина дислокацій досягає $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Від густини дислокацій залежить більшість важливих так званих структуро чутливих властивостей металів і сплавів.

5.7. Пружні властивості дислокацій

5.7.1 Енергія дислокації

Наявність дислокації приводить до підвищення енергії кристала. Для оцінки енергії гвинтової дислокації будемо вважати, що монокристал поводить ся як пружне ізотропне тіло.

Створимо за допомогою зсуву гвинтову дислокацію в такому кристалі (рис.5.14). Зсув відбувається під дією дотичних сил і відповідних напруг у площині надрізу. Робота що виконана цими силами для створення зсуву b , дорівнює енергії гвинтової дислокації

$$E_g = \int \frac{\tau}{2} b \times ds, \quad (5.9)$$

де τ - дотичне напруження, що викликає зрушення на величину b .

В процесі зсуву напруження зростає від 0 до τ_{max} , тому треба брати середню за весь період зрушення величину дотичного напруження - $\tau/2$. Добуток цього напруження на величину площі за якою відбувається зсув, дає силу потрібну для зсуву, а добуток цієї сили на величину зсуву дає шукану роботу. Оскільки дотичні напруження на різній відстані від осі дислокації різні (вони зменшуються із збільшенням цієї відстані), треба брати інтеграл дотичних напружень за всією площею зсуву.

Подумки розділимо кристал на ряд циліндричних шарів із загальною віссю. Візьмемо один шар з радіусом r і товщиною dr (рис.5.14, а) і розгорнемо його в плоску пластину (рис.5.14, б). Для малих зсувних деформацій справедливий закон Гука: $\tau = Gb/2\pi r$ (G - модуль зсуву). Це дотичне напруження діє на площині $ds = ldr$. Тоді

$$E_b = \int \frac{\tau}{2} b \cdot ds = \int \frac{Gb^2 l}{4\pi r} dr = \frac{Gb^2 l}{4\pi} \int_{r_0}^R \frac{dr}{r}. \quad (5.10)$$

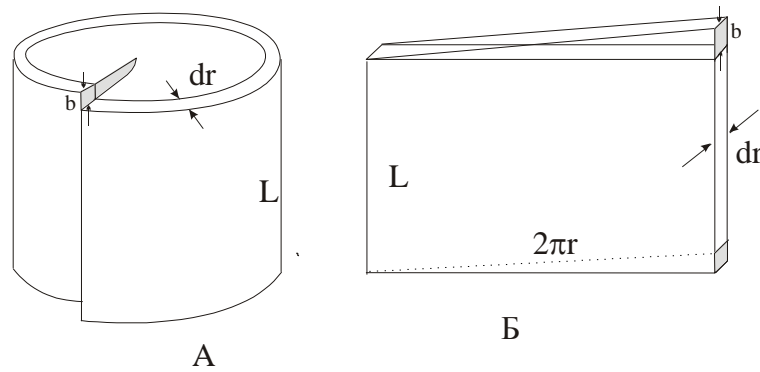


Рис. 5.14. Циліндрична оболонка навколо гвинтової дислокації, що розгорнута у пластину

У цьому виразі: l - довжина дислокації; r_0 - радіус ядра дислокації (декілька міжатомних відстаней); R - відстань на яку поширюється пружна деформація від дислокації. Будемо розуміти під енергією дислокації зв'язану з нею пружну енергію кристала, що припадає на одиницю довжини дислокації. Отже

$$E = \frac{E_s}{l} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \quad (5.11)$$

Для крайової дислокації розрахунки дають наступний вираз

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\mu)} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right), \quad (5.12)$$

де μ - коефіцієнт Пуассона.

Прийнявши за типове для металів значення $\mu = 0,3$, одержимо, що енергія крайової дислокації в 1,5 рази більша за енергію гвинтової дислокації.

Для оціночних розрахунків енергії дислокацій різних типів у відповідні формули підставляють найбільш типові значення величин R , r_0 , μ , що дає зручний вираз

$$E = \alpha Gb^2, \quad (5.13)$$

де $\alpha = 0,5 \div 1$.

Різні оцінки показують, що потенціальна енергія ядра дислокації складає одну десяту енергії зв'язаної з пружною деформацією за межами ядра дислокації. Енергія гвинтової дислокації для різних крис-

талів знаходиться в межах від 3 до 10 еВ, у розрахунку на одну міжатомну відстань уздовж лінії дислокації.

Збільшення довжини дислокації приводить до росту її пружної енергії. Тому лінія дислокації поводить ся як пружна нитка, що прагне випрямитися, щоб скоротити свою довжину. Енергію дислокації, що припадає на одиницю її довжини, називають лінійним натягом дислокації T . Отже

$$T = \alpha G b^2. \quad (5.14)$$

Сила лінійного натягу дислокації спрямована вздовж лінії дислокації.

5.7.2 Сили, що діють на дислокацію

Рух дислокації викликає пластичну деформацію кристала, тобто дислокація виконує роботу. Тому, можна оперувати уявленням про дію деякої сили на лінію дислокації як на самостійний фізичний об'єкт. У загальному випадку на дислокацію діють сили різного походження: зовнішні сили, прикладені до поверхні кристала; внутрішні сили від дії полів напруги навколо сусідніх дислокацій, сторонніх атомів та інших недосконалостей кристалічної ґратки.

Розглянемо дію тільки зовнішніх сил на крайову дислокацію. Нехай під дією дотичних напружень від зовнішньої сили F відбулося наскрізне зрушення верхньої частини кристала відносно нижньої на величину b . При цьому сила F виконала роботу $A = Fb$. Оскільки дотичні напруження діють на площі $S = l_1 l_2$, де l_1 - довжина і l_2 - ширина кристала, то сила, що діє в цій площині, $F = \tau l_1 l_2$ і $A = b \tau l_1 l_2$.

Нам потрібно одержати силу, що діє на одиницю довжини дислокації. Сила, що діє на всю дислокацію $F = f l_2$.

При переміщенні дислокації через всю довжину кристала l_1 робота цієї сили $A_\partial = F_\partial l_1 = f l_1 l_2$ і вона дорівнює виконаній роботі A . Отже, $f l_1 l_2 = b \tau l_1 l_2$. Звідки

$$f = b \tau. \quad (5.15)$$

Сила, що діє на одиницю довжини дислокації дорівнює добутку вектора Бюргерса на дотичне напруження в площині ковзання. Ця сила перпендикулярна лінії дислокації і спрямована до тієї частини площини ковзання, де ковзання ще не відбулося.

Для гвинтової і змішаної дислокації сила, що діє на одиницю її довжини також дорівнює добутку вектора Бюргерса на дотичне на-

пруження і спрямована перпендикулярно лінії дислокації в будь-якій її точці вбік ділянки площини ковзання, ще не охопленої зсувом.

Якщо напрям прикладання дотичних напружень не збігається з вектором Бюргерса, то величина τ являє собою проекцію дотичного напруження на напрям вектора Бюргерса.

Знайдемо напруження τ , яке необхідно для вигинання лінії дислокації в дугу з радіусом r . На елемент дуги δL діє сила від зовнішніх

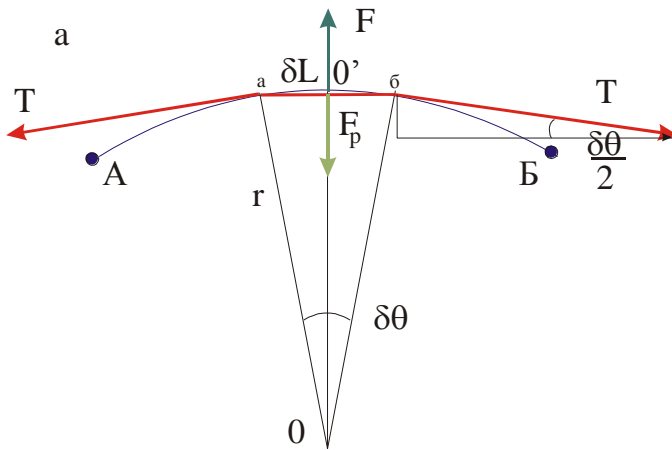


Рис.5.16. Схема для розрахунку напруги, що вигинає дислокації в дугу

напружень $b\tau\delta L$, спрямована уздовж лінії $00'$. Протидіюча їй сила F , що відновлює форму дефекта, (результат лінійного натягу) спрямована до центра кривини уздовж лінії $0'O$. Силу F можна визначити, вважаючи, що лінійний натяг створюється силами T , прикладеними на кінцях дуги. Тоді $F = 2T \sin d\theta/2$. При малих кутах $F = Td\theta$. Оскільки $d\theta = \delta L/r$, то $F = T\delta L/r$. Підставляючи сюди значення $T = \alpha Gb^2$, одержуємо для сили, що відновлює форму дефекта такий вираз $F = \alpha Gb^2 \delta L/r$. Для стабільної дуги $b\tau\delta L = F$, тобто $b\tau\delta L = \alpha Gb^2 \delta L/r$. Звідси напруження, яке необхідне для вигину лінії дислокації в дугу з радіусом r дорівнює:

$$\tau = \alpha Gb / r \quad (5.16)$$

5.7.3 Пружна взаємодія паралельних крайових дислокацій

Навколо дислокації виникає поле напружень, що є джерелом сили, яка діє на сусідні дислокації. На рис.5.17 схематично зображені нормальні і дотичні напруження в різних областях навколо позитивної крайової дислокації. Виділено вісім областей при переході через границі яких знак напружень змінюється. Для аналізу сил взаємодії дислокацій найбільш важливі дотичні напруження, що діють у площині ковзання.

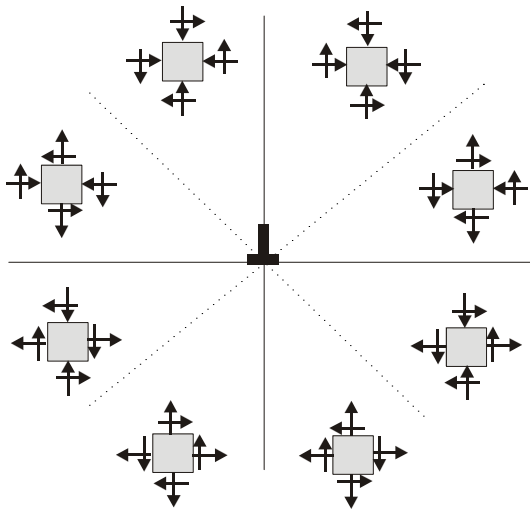


Рис.5.17. Нормальні та дотичні напруження в різних областях навколо позитивної крайової дислокації

В полі напружень навколо крайової дислокації в точці з координатами x і y , дотичне напруження в площині, паралельній площині ковзання дорівнює

$$\tau = \left[\frac{Gb}{2\pi(1-\mu)} \right] \left[\frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \right], \quad (5.17)$$

де x - координата в напрямі вектора Бюргерса; y - координата в напрямі, перпендикулярному площині ковзання; G - модуль зсуву; μ - коефіцієнт Пуассона; b - вектор Бюргерса.

Розглянемо дві дислокації одного знаку, розташовані в паралельних площинах ковзання. Початок координат помістимо в точку O і будемо розглядати силу впливу першої дислокації в точці O на другу дислокацію з координатами x, y в паралельній площині ковзання (рис. 5.18).

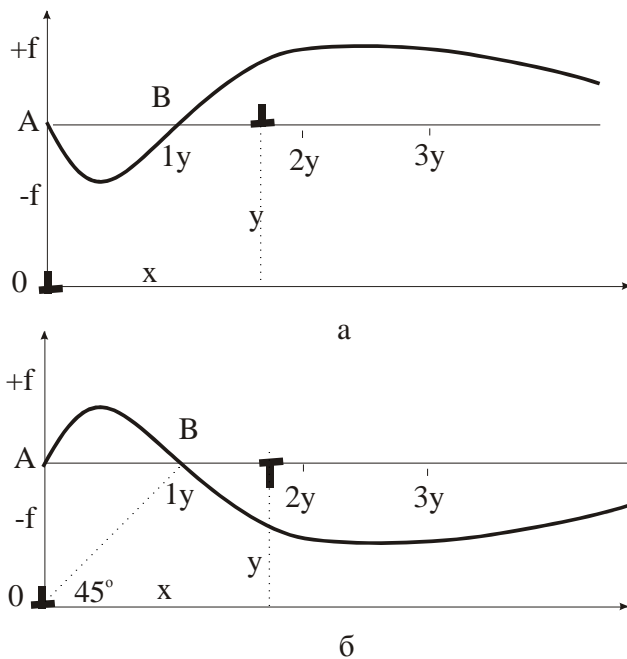


Рис.5.18. Сили відштовхування (+f) і притягання (-f) крайових дислокацій в паралельних площинах ковзання

Знаючи, що сила, яка діє на одиницю довжини дислокації, $f = b\tau$, а також вираз для τ , можна записати для сили взаємодії паралельних крайових дислокацій одного знаку формулу:

$$f = \left[\frac{Gb^2}{2\pi(1-\mu)} \right] \left[\frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \right] \quad (5.18)$$

Ця залежність графічно зображена на рис. 5.18. Початком координат є точка A , від якої вгору відкладені значення $+f$, що відповідають відштовхуванню. Вправо відкладена відстань між дислокаціями в напрямі ковзання. Таким чином, на рис.5.18, а суміщені дві схеми: одна дає розташування крайових дислокацій, а інша – залежність сили взаємо-

дії цих дислокацій від відстані між ними. За одиницю довжини в напрямі x прийнята величина y .

В точці В $x = y$ і $f = 0$. Праворуч точки В $x > y$ і $f > 0$, тобто дислокації відштовхуються. Ліворуч точки В $x < y$ і $f < 0$, тобто однойменні крайові дислокації на близьких відстанях взаємно притягаються. У точках А і В сила взаємодії дорівнює нулю. Однак у точці В рівновага нестійка, а в точці А – стійка. Отже, конфігурація, коли крайові дислокації одного знаку розташовані одна над іншою є механічно стійкою. Таку стійку конфігурацію називають дислокаційною стінкою.

Якщо однойменні дислокації знаходяться в одній площині ковзання, то з формули (5.18) випливає, що між ними діють тільки сили відштовхування.

Сила взаємодії між різнойменними крайовими дислокаціями рис.5.18, б визначається формулою

$$f = - \left[\frac{Gb^2}{2\pi(1-\mu)} \right] \left[\frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \right] \quad (5.19)$$

Стійкій рівновазі відповідає точка В, тому що відхилення вправо і вліво від неї викликає появу сил, що прагнуть повернути дислокацію в цю ж точку.

Якщо різнойменні дислокації знаходяться в одній площині ковзання, то між ними діють тільки сили взаємного притягання. При повному зближенні дислокації взаємно знищуються.

5.7.4 Пружна взаємодія паралельних гвинтових дислокацій

Кристалічна гратка навколо гвинтової дислокації відчуває виключно деформацію зсуву. Поле пружних напружень гвинтової дислокації на відміну від поля пружних напружень крайової дислокації містить тільки дотичні складові напруження. Гідростатичного стиску або розрядження навколо гвинтової дислокації немає.

Якщо дві паралельні дислокації знаходяться одна від іншої на відстані r , то одна дислокація діє на іншу з силою

$$f = b\tau = \pm \frac{Gb^2}{2\pi r}. \quad (5.20)$$

Знак “+” відноситься до однойменних дислокацій, а знак “-” до різнойменних. Однойменні дислокації відштовхуються, а різнойменні притягаються.

Слід зазначити, що між паралельними дислокаціями крайовою і гвинтовою сила взаємодії відсутня.

Задача про взаємодію довільно спрямованих дислокацій є більш складною і тут не розглядається.

5.8 Перетинання дислокацій

У процесі пластичної деформації дислокації можуть рухатися в різних системах ковзання. У цих умовах дислокації повинні перетинатися і можна визначити ті зміни їх геометрії, які при цьому відбуваються.

На рис.5.19, а у вертикальній площині $klmn$ зверху вниз рухається крайова дислокація AB з вектором Бюргерса b_1 . Лінія AB цієї дислокації є краєм екстраплощини ABC . У горизонтальній площині $vrst$ знаходиться нерухома дислокація EF з вектором Бюргерса b_2 . Лінія EF цієї дислокації є краєм екстраплощини $EFGH$.

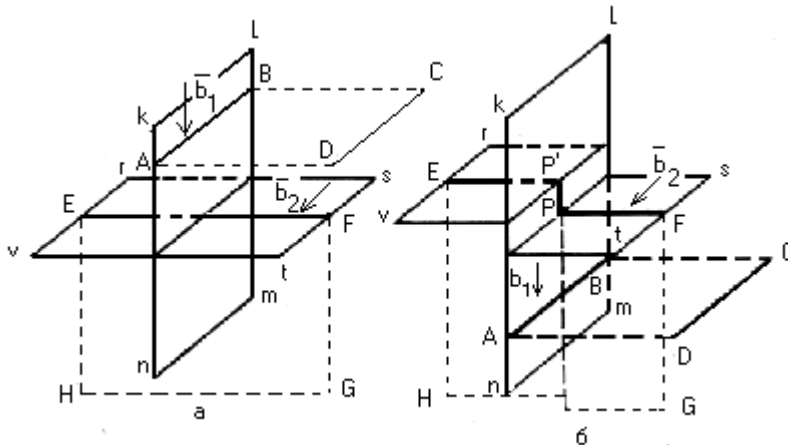


Рис. 5.19. Перетинання дислокацій AB і FE з взаємно перпендикулярними векторами Бюргерса. а - до перетинання; б - після перетинання

У результаті ковзання дислокації AB зверху вниз та частина кристала, що знаходиться праворуч від площини $klmn$, виявляється зрушеною вниз на величину b_1 відносно тієї частини кристала, що знаходиться

ліворуч від площини $klmn$ (рис. 5.19, б). При цьому на горизонтальній площині $vrst$ виникне сходи́нка, а дислокація EF виявляється розрізаною на дві частини EP' і PF . Оскільки дислокація не може закінчитися всередині кристала, зазначені частини повинні бути з'єднані ділянкою дислокації PP' , що є дислокаційним порогом. Відомо, що вектор Бюргерса b_2 однако́вий вздовж усієї лінії дислокації EF , а поріг PP' є

частиною дислокації EF . Отже, робимо висновок, що цей поріг перпендикулярний вектору Бюргерса, тобто має крайову орієнтацію. Легко побачити, що поріг на дислокації EF за величиною і напрямом дорівнює вектору Бюргерса b_1 дислокації AB , що при своєму русі вниз перетнула дислокацію EF .

На самій дислокації AB поріг не виникає. Це пояснюється тим, що вектор Бюргерса b_2 дислокації EF паралельний лінії дислокації AB . У результаті перетинання дислокацій, показаного на рис. 5.19, б, дислокація AB тільки змінює свою довжину на величину вектора Бюргерса b_2 іншої дислокації. До перетинання, тобто тоді, коли дислокація AB знаходилася вище площини $vrst$, лінія дислокації AB проходила через n вертикальних атомних площин. Після перетинання, тобто тоді, коли дислокація AB знаходиться вже нижче площини $vrst$, лінія AB проходить через $(n+1)$ вертикальних атомних площин. Зайва вертикальна площина, що проходить через лінію AB , - екстраплощина $EFGH$. Отже, у результаті перетинання крайових дислокацій, показаного на рис. 5.19, на одній з них (EP) утворюється поріг величиною b_1 , а довжина іншої збільшується на b_2 . Ясно, що сумарна енергія дислокацій при цьому зростає.

Результат перетинання дислокації AB з дислокацією EF не зміниться, якщо дислокація EF буде ковзати в площині $vrst$.

Слід зазначити, що результат перетинання дислокацій залежить від взаємної орієнтації ліній дислокації і векторів Бюргерса. Можна сформулювати правило, що справедливе для перетинання будь-яких дислокацій: при перетинанні двох дислокацій на кожній з них утворюється поріг, при цьому поріг однієї дислокації дорівнює за величиною вектору Бюргерса іншої дислокації та однаковий з ним за напрямом.

Пороги, що утворилися є стійкими коли вони не лежать у площині ковзання дислокації. Поріг, що знаходиться в площині ковзання є нестійким, тому що дислокація прагне виключити його при ковзному русі (такий поріг називають *перезином дислокації*).

При перетинанні крайової і гвинтової дислокацій і двох гвинтових дислокацій також утворюються пороги з крайовою і гвинтовою орієнтаціями.

Таким чином, при перетинанні дислокацій за рахунок утворення сходинок їхні довжини збільшуються. Отже, це вимагає витрати додаткової енергії. Іншим наслідком такого акта є те, що дислокації зі сходинок стають менш рухливими, чим до перетинання

(останнє особливо сильно проявляється при перетинанні гвинтових дислокацій). Це є однією з причин деформаційного зміцнення матеріалів.

5.9. Дислокації в типових металевих структурах

5.9.1 Повні і часткові дислокації

Раніше ми розглядали моделі дислокацій на прикладі простих кубічних кристалічних ґраток, де після пробігу дислокації відновлюється вихідна конфігурація атомів. Вектор Бюргерса тут завжди збігається з одним із трансляційних векторів ґратки. Ці вектори характеризують тотожну трансляцію - перенос ґратки таким чином, що кінцеве її положення не можна відрізнити від початкового.

В простих кубічних структурах тотожну трансляцію забезпечують, наприклад, вектори $a\langle 100 \rangle$, $a\langle 110 \rangle$ або $a\langle 111 \rangle$. Дислокації з такими векторами Бюргерса називаються *одиничними дислокаціями*, або *дислокаціями одиничної потужності*. Однак можливі дислокації n кратної потужності. Такі дислокації сильно деформують кристалічну ґратку, і прагнуть розділитися на дислокації одиничної потужності. Оскільки енергія різних дислокацій різна, то в кристалі повинні в основному зустрічатися дислокації, які мають мінімальне значення вектора Бюргерса. Для простих кубічних ґраток це дислокації з $a\langle 100 \rangle$. Одиничні і кратні дислокації забезпечують при пробігу через кристал тотожну трансляцію ґратки. Такі дислокації називаються *повними*.

У типових металевих структурах існують також такі дислокації, що їхнє переміщення по кристалу не приводить до тотожної трансляції в зоні зрушення, хоча нове положення атомів буде механічно стабільним. Дислокація з вектором Бюргера яка не є вектором тотожної трансляції називається *частковою дислокацією* або *неповною дислокацією*. Кожен тип кристалічної структури характеризується своїм набором повних і часткових дислокацій.

Між повними і частковими дислокаціями можуть відбуватися наступні реакції: повна дислокація може розщеплюватися на часткові; часткові можуть поєднуватися в повні, повна і часткова дислокація можуть утворити часткову дислокацію. Теорія дислокацій розглядає і інші варіанти дислокаційних реакцій.

Сума векторів Бюргерса дислокацій до реакції і після повинні бути однакові. Тому, якщо відбувається реакція $k_1\langle u_1v_1w_1 \rangle =$

$k_2\langle u_2v_2w_2\rangle + k_3\langle u_3v_3w_3\rangle$, де $k_1\langle u_1v_1w_1\rangle$ і т. ін. – то вектори Бюргерса в кристалографічних символах дорівнюють $k_1u_1=k_2u_2+k_3u_3$; $k_1v_1=k_2v_2+k_3v_3$; $k_1w_1=k_2w_2+k_3w_3$.

Можливість тієї або іншої реакції можна визначити за критерієм Франка. Він заснований на тому факті, що реакція повинна приводити до зменшення енергій системи, також враховується те, що енергія дислокації пропорційна квадрату вектора Бюргерса. Критерій Франка стверджує, що реакція можлива, якщо сума квадратів векторів Бюргерса до реакції буде більшою суми квадратів векторів Бюргерса дислокацій, що утворилися в результаті реакції. Наприклад, нестійкість повної дислокації n -кратної потужності (nb) та розпад її на n одиничних дислокацій з вектором Бюргерса b погоджується з тим, що $n^2b^2 > nb^2$.

5.9.2 Повні дислокації в ГЦУ гратках

У ГЦУ гратках існують три одиничних вектори тотожної трансляції $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ (рис. 5.20). Площина базису (0001) є площиною щільного пакування атомів. У напрямі найбільшої щільності пакування $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ знаходиться мінімальний одиничний вектор тотожної трансляції $\vec{b}_1 = \frac{a}{3} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$. Потужність цього вектора дорівнює a - періоду кристалічної гратки. Коефіцієнт $1/3$ узятий тому, що вектор з такими координатами складає 3 періоди гратки.

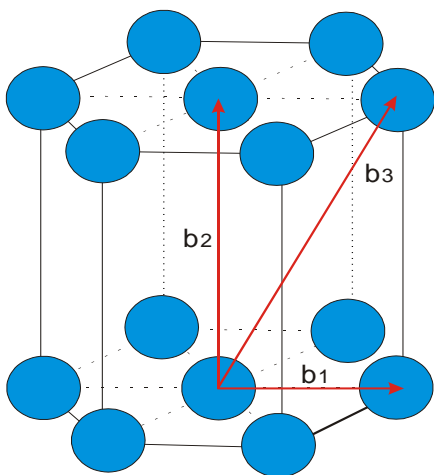


Рис. 5.20. Вектори тотожної трансляції в ГЦУ структурі

У металах з ГЦУ гратками ковзання дислокацій експериментально спостерігається у площинах базису (0001), призми $\{10\bar{1}0\}$, піраміди першого роду $\{10\bar{1}1\}$ і піраміди другого роду $\{11\bar{2}2\}$. У площинах базису і призми ковзають повні дислокації $1/3 \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, у площині піраміди другого роду – дислокації $1/3 \langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$, а в площинах піраміди першого роду – і ті й інші.

У ГЦК гратках площиною найбільш щільного пакування є площина $\{111\}$, а напрям найбільш щільного пакування – діагональ грані куба $\langle 110 \rangle$. Мінімальний одиничний вектор тотожної трансляції b_1 з'єднує атом у вершині кубічної комірки з

атомом у центрі грані (вектор $b_1 = a/2 [011]$). Одиничним вектором то-тожної трансляції є також вектор $b_2 = a[010]$ (рис. 5.21.)

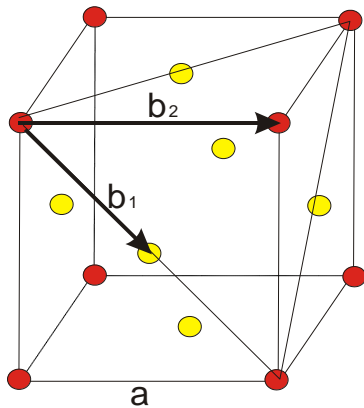


Рис.5.21. Вектори то-тожної трансляції в ГЦК структурі

5.9.3. Розщеплення дислокацій

Повна дислокація може розщеплюватися на часткові, якщо виконується критерій Франка.

Відомо, що ковзання відбувається в найбільш щільно спактованих площинах у напрямі щільного пакування атомів. Так у ГЦК металах ковзання здійснюється в площині (111) у напрямі $\langle 110 \rangle$. На рис.5.22 показане щільне розташування куль у площині (111). Найбільш коротким

вектором ґратки є вектор $\frac{1}{2}a \langle 110 \rangle$, що з'єднує атом у куті куба з атомом у центрі грані. Цей вектор є вектором трансляції з позиції *B* в аналогічну позицію *B*. Однак це зрушення легше зробити через позицію *C*. Шоклі уперше висловив припущення, що для дислокації $\frac{1}{2}a[101]$ енергетично вигідніше розщепитися на дві часткові дислока-

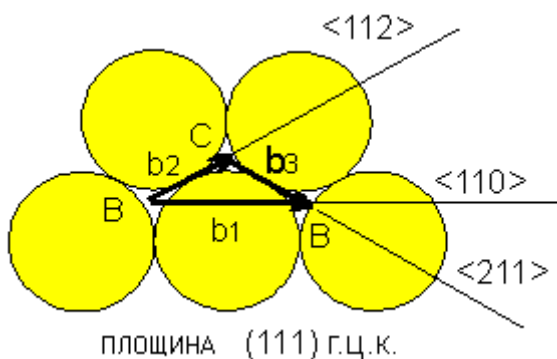


Рис. 5.22. Розщеплення повної дислокації на часткові $\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$

$$\frac{1}{2}a[101] \rightarrow \frac{1}{6}a[211] + \frac{1}{6}a[112].$$

Для здійснення такого зрушення необхідно щоб в кристалі утворилися дві зайві екстраплощини. Якщо розглядати від'ємну дислокацію, то треба вилучити дві екстраплощини 1 і 2, як показано на рис. 5.23 вертикальними лініями. Такі дві дислокації сильно спотворюють кристалічну ґратку, і тому

енергетично вигідно їхнє відштовхування. Таким чином, дві екстраплощини 1 і 2 віддаляються на деяку відстань одна від одної. Проміжок між дислокаціями являє собою дефект пакування з ГЩУ структурою. При русі дислокації перша екстраплощина переводить атоми в неправильне положення, властиве

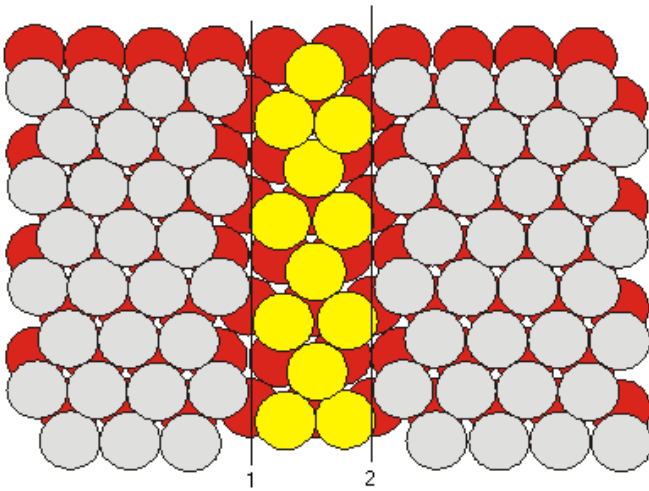


Рис.5.23. Розщеплення дислокації в площині (111) в ГЦК структурі з

$$\vec{b}_1 = \frac{a}{3}[\bar{1}2\bar{1}0] \rightarrow \frac{1}{6}a[1100] + \frac{1}{6}a[1010].$$

В результаті, після відштовхування часткових дислокацій виникає прошарок дефекту пакування з ГЦК структурою та порядком чергування щільно спактованих шарів АВАВСАВ.

Рух часткової дислокації переводить атоми в невласиве для даної ґратки положення з більшою енергією. Внаслідок цього дефект пакування має підвищену відносно матриці енергію. Енергія, що припадає на одиницю площі дефекту називається **енергією дефекту пакування** γ . Розмірність енергії дефекту пакування Н/м, вона збігається з розмірністю поверхневого натягу. Сумарна енергія розтягнутої дислокації складається з енергій двох часткових дислокацій, енергії їх пружного відштовхування та енергії дефекту пакування. Поверхневий натяг дефекту пакування прагне стягнути часткові дислокації до себе. При певній відстані між частковими дислокаціями встановлюється рівновага сил їх стягування, викликана поверхневим натягом дефекту пакування, і сили пружного відштовхування часткових дислокацій. Ця відстань називається **шириною розтягнутої дислокації**.

Сила взаємного відштовхування двох паралельних дислокацій з векторами Бюргерса \vec{b}_1 і \vec{b}_2 приблизно оцінюється як

$$F = \frac{Gb_1b_2}{2\pi d}, \quad (5.21)$$

де у чисельнику дроби стоїть скалярний добуток векторів Бюргерса. У випадку розщеплення в ГЦК ґратках дислокації $b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ на дві часткові дислокації \vec{b}_1 і \vec{b}_2 кут між векторами Бюргерса складає 60° . Тоді

$$F = \frac{Gb_1b_2 \cos 60^\circ}{2\pi d}. \quad (5.22)$$

З рівності $F = \gamma$ одержимо рівноважну відстань між частковими дислокаціями

$$d_o = \frac{Gb_1b_2 \cos 60^\circ}{2\pi\gamma}. \quad (5.23)$$

Серед металів найнижчу енергію дефекту пакування (20 МДж/м^2) має срібло. При цьому ширина розтягнутих дислокацій складає близько 10 міжатомних відстаней. У тугоплавких металах, таких як молібден, вольфрам, енергія дефекту пакування складає 300 МДж/м^2 і більше. Відповідно ширина розтягнутих дислокацій тут настільки мала, що звичайні методи електронної мікроскопії не виявляють розщеплення повної дислокації на часткові. Вважається, що величина d_o в цих металах не перевищує двох міжатомних відстаней.

Мала величина розщеплення часткових дислокацій може бути зв'язана з низьким значенням модуля зсуву матеріалу. Так, в алюмінії з цієї причини дислокації можна розглядати як нерозщеплені.

Деякі легуючі елементи здатні істотно знижувати енергію дефекту пакування. Класичними матеріалами із сильно розтягнутими дислокаціями є нержавіюча аустенітна сталь, латунь і алюмінієва бронза. Ширина розтягнутих дислокацій відіграє важливу роль у процесах пластичної деформації, багато в чому визначає механічні властивості металів і сплавів.

5.10. Розмноження дислокацій

При спостереженні характеру деформації монокристалів виявляється, що величина сходинок, які утворюються в результаті виходу дислокацій на поверхню кристалу на декілька порядків перевершують сумарний вектор Бюргерса тих дислокацій, які знаходилися у відповідних площинах ковзання перед пластичною деформацією. Отже.

наявних перед початком деформації дислокацій зовсім недостатньо щоб пояснити такі великі зрушення послідовним пробігом дислокацій за однією площиною ковзання. Також добре відомо, що при пластичній деформації густина дислокацій може збільшуватися на декілька порядків. Все це обумовлює пошук механізмів утворення дислокацій в процесі деформації металів.

У 1950 р. Франк і Рід запропонували простий механізм розмноження дислокацій у процесі пластичної деформації матеріалу. Джерелом дислокацій є дислокація з закріпленими кінцями DD' . На рис. 5.24, а площина креслення є площиною ковзання, що містить лінію дислокації DD' . Прикладене однорідне напруження τ вигинає лінію дислокації в дугу (рис. 5.24, б), а лінійний натяг дислокації прагне її випрямити. В умовах, коли прикладена сила зрівноважує силу натягу, радіус дуги r визначається зі співвідношення: $\tau = aGb/r$. В міру зростання дотичного напруження дуга усе більше вигинається і радіус її зменшується. Коли дуга стає півколом, її радіус $r = l/2$, де l - довжина дислокації. Це мінімальний радіус, відповідно йому відповідає максимальне значення дотичного напруження $\tau_{кр} = 2aGb/l$. Приймаючи $a = 0,5$, одержуємо

$$\tau_{кр} = Gb/l. \quad (5.24)$$

Якщо у формулу (5.24) підставити значення G , b і $l = 10^{-4}$ см, типові для відпалених монокристалів кольорових металів, то $\tau_{кр} = 1$ МПа. Ця величина добре погоджується з експериментальними значеннями критичного напруження сколу.

При будь-яких значеннях $\tau < \tau_{кр}$ дуга стабільна - певному значенню τ відповідає певне значення r . Якщо дуга ще не вигнулася у півколо, то при зменшенні прикладеного напруження сила натягу буде пружно випрямляти дугу.

Площа, через яку просувається лінія дислокації, затушована на рис. 5.24; вона є зоною, де зрушення вже пройшло. Напрямок прикладеного напруження залишається увесь час незмінним, а сила $f = b\tau$, що діє на дислокацію, у кожній точці перпендикулярна лінії дислокації, тобто спрямована вздовж радіуса кривої (див. стрілки на рис. 5.24).

Вигинання дуги від $r = \infty$ (пряма DD' , рис. 5.24, а) до $r = r_{кр}$ (півколо на рис. 5.24, б) вимагає безперервного підвищення дотичного напруження від нуля до $\tau_{кр} = Gb/l$. При будь-якому невеликому пере

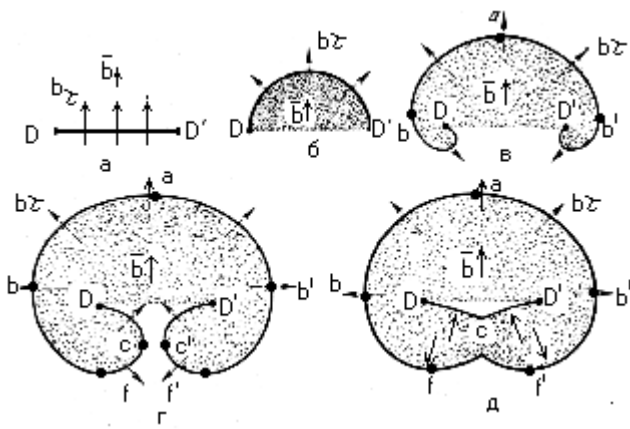


Рис. 5.24. Етапи утворення плоскої петлі джерелом Франка-Ріда

вищенні $\tau_{кр}$ подальше розширення петлі дислокації приводить до збільшення радіуса дуги, і лінія дислокації виявляється в нестабільному положенні - при постійному напруженні, що тепер може стати і менше $\tau_{кр}$, дислокаційна петля мимовільно розширюється, описуючи все більшу і більшу площу (рис. 5.24, у, з). Тому напруження, що потрібне для вигинання лінії дислокації у

півколо, називають критичним.

Петля, що розширюється, залишається закріпленою в точках D та D' і тому закручується навколо цих точок у вигляді двох симетричних спіралей під дією сили $b\tau$, весь час перпендикулярної лінії дислокації на всіх її ділянках (рис. 5.24, в, г). При такому закручуванні обов'язково настає момент, коли дві симетричні спіралевидні частини дислокації стикаються. У місці їх зіткнення зустрічаються ділянки дислокацій протилежного знака. Вони взаємно знищуються, в результаті чого одна дислокація розділяється на дві - замкнену петлю і дислокацію DCD' , що складається з двох дуг (рис. 5.24, д).

Замкнута дислокаційна петля не зв'язана з точками закріплення D і D' . Під дією дотичного напруження вона може необмежено поширюватися в усі сторони і, якщо немає інших перешкод, вийти на поверхню кристала.

Дислокація DC' , під дією прикладеного напруження і лінійного натягу, скорочує свою довжину до DD' , тобто приходить у стартове положення вихідної дислокації. Після цього, якщо продовжує діяти напруження не менше $\tau_{кр}$, нова дислокація вже розглянутим шляхом дає нову дислокаційну петлю і дислокацію DD' і т. ін. У такий спосіб джерело Франка-Ріда може генерувати необмежену кількість петель дислокацій в одній площині ковзання і створювати в цій площині значне зрушення.

На перший погляд може здаватися незрозумілим, чому при напруженні, що діє в тому самому напрямі, спочатку спіральні ділянки дислокації, а потім замкнута петля поширюються в усі сторони, у тому числі і у напрямі прямо протилежному прикладеному напруженні. Це легко усвідомити, якщо звернути увагу на орієнтацію різних діля-

нок лінії дислокації і згадати, про напрямок руху дислокацій різної орієнтації і різного знака та про поширення дислокаційної петлі.

Якщо вихідна дислокація DD' була чисто крайовою, то при вигинанні її в дугу вона перетворюється в змішану дислокацію. На рис. 5.24, поблизу точки a дислокація має крайову, поблизу точок b і b' - гвинтову, а в проміжних точках - змішану орієнтацію. Ділянка крайової орієнтації рухається за напрямом вектора Бюргерса, а ділянки гвинтової орієнтації - перпендикулярно йому. Оскільки останні в точках b і b' мають протилежні знаки, то вони переміщуються під дією однієї і тієї ж сили в прямо протилежних напрямках. На ділянках поблизу точок f і f' дислокація має крайову орієнтацію (рис. 5.24, г). Знак крайової дислокації поблизу точок f і f' протилежний знаку крайової дислокації поблизу точки a . Якщо, наприклад, вихідна дислокація DD' була позитивною, то ділянка крайової орієнтації поблизу точки a також є позитивною дислокацією, а ділянки поблизу f і f' - негативною крайовою дислокацією. Під дією тих самих прикладеної напруги крайові дислокації різного знака переміщуються в прямо протилежних напрямках.

Поблизу точок c і c' ділянки дислокації мають гвинтову орієнтацію і протилежні знаки. Рухаючись в напрямі дії на них сили bt , назустріч одна одної, вони анігілюють.

Замкнена петля на рис. 5.24, як уже вказувалося, поширюється в усі сторони. З цим узгоджується те положення, що ділянки з крайовою орієнтацією a і f (а також f'), що мають різні знаки, повинні рухатися в протилежних напрямках під дією одного і того ж напруження. Те ж саме відбувається з ділянками гвинтової орієнтації b і b' , що мають різні знаки (див. також рис.5.3).

Механізм розмноження дислокацій за схемою Франка-Ріда підтверджений експериментально. Крім цього існують ще кілька теоретичних побудов щодо механізмів розмноження дислокацій.

Електронномікроскопічні дослідження показують, що джерелами дислокацій є границі зерен і двійників, поверхня зразка, дисперсні частинки другої фази. Механізм дії більшості таких джерел надійно встановити поки ще не вдається.

5.11. Взаємодія дислокацій з точковими дефектами

5.11.1 Взаємодія дислокацій з домішковими атомами. Атмосфери Коттрелла

Пружні поля напружень дислокації і домішкового атома взаємодіють, у результаті домішковий атом відчуває з боку дислокації силу притягання. Причину цього притягання легко зрозуміти розглядаючи розподіл пружних напружень навколо дислокації. З однієї сторони від площини ковзання розташована область гідростатичного (всебічного) стискання, а з іншого боку - гідростатичного розтягу. Атоми елемента впровадження, притягаються до області гідростатичного розтягу і розміщуються в ній (під краєм екстраплощини). Тут їм легше розміщатися, ніж у досконалій області кристалічної ґратки, де такі атоми створюють поле значних напружень. Якщо атоми елемента, розчиненого за способом заміщення, за своїми розмірами більші за атоми основного металу, то вони притягаються до області гідростатичного розтягу. Атоми елемента, розчиненого за способом заміщення з меншими розмірами ніж атоми основного металу, притягуються до області гідростатичного стискання і розміщуються в ній (над краєм екстраплощини). Розміщення їх тут дає вигоду в енергії.

Енергія зв'язку крайової дислокації з домішковими атомами обумовлена не тільки їх пружною взаємодією, а і електричною. Область розрідження поблизу краю екстраплощини через надлишок електронів має слабкий негативний заряд, а область стискання - позитивний заряд. Крайова і змішана дислокації є слабкими електричними лінійними диполями. Тому існує електрична взаємодія між дислокацією і домішковими атомами, що несуть заряд. Ця взаємодія була оцінена кількісно. У металах електрична взаємодія дислокації з домішковим атомом значно слабкіша, ніж пружна.

Таким чином, притягання атомів домішок, що викликається різними причинами, приводить до осадження цих атомів у вигляді ланцюжка вздовж краю екстра площини дислокації. Такий ланцюжок атомів називається *атмосферою Коттрелла*.

5.11.2 Атмосфери Сузукі

В ГЦК структурі дефект пакування розтягнутої дислокації є тонким прошарком з чергуванням шарів, характерним для ГЦУ струк-

тури. Розчинність будь якого елемента в ГЦК і ГЦУ гратках у загальному випадку повинна бути різною. При досить високій температурі атоми домішок перерозподіляються дифузійним шляхом між дефектом пакування і ГЦК гратками аналогічно перерозподілу елементів між двома фазами. Тому такий перерозподіл атомів був названий Сузукі хімічною взаємодією розтягнутої дислокації з розчиненими атомами. Домішкові атоми або дифундують у дефект пакування, або ідуть з нього. При цьому середня концентрація домішки залишається практично сталою. Змінену концентрацію домішкових атомів або атомів легуючого елемента в дефекті пакування розтягнутої дислокації називають *атмосферою Сузукі*.

Процес утворення атмосфери Сузукі зменшує енергію дефекту пакування, отже приводить до збільшення ширини розтягнутої дислокації. Енергія хімічного зв'язку домішкового атома з розтягнутою дислокацією складає 0,1-0,2 еВ і більше. На відміну від пружної коттреллівської взаємодії хімічна взаємодія Сузукі проявляється однаково сильно у випадку крайових і гвинтових дислокацій у ГЦК гратках. Впливу атмосфери Сузукі на поведінку дислокацій приділяють особливу увагу при дослідженні розчинів на основі міді і нікелю.

5.11.3 Взаємодія дислокацій з вакансіями і міжвузловими атомами

Поле напружень крайової дислокації взаємодіє з пружними полями вакансій і міжвузлових атомів. Міжвузловий атом притягується до області гідростатичного розтягу, а вакансія - до області гідростатичного стискання. Пружна взаємодія вакансій з дислокаціями слабша, ніж міжвузлових атомів, навколо яких деформація гратки більша.

Вакансії і міжвузлові атоми, прийшовши до дислокації, можуть зникати на порогах. На рис. 5.3 показаний поріг на крайовій дислокації. Частина екстраплощини закінчується на одній площині ковзання, а частина - на сусідній. Висота сходинки - одна міжатомна відстань. Коли вакансія підходить до сходинки і осідає тут, сходинка зміщується на одну міжатомну відстань вздовж краю екстраплощини. При цьому вакансія як така зникає. Якщо ж до сходинки підходить і приєднується міжвузловий атом, то вона зміщується на одну міжатомну відстань у протилежному напрямі, а цей атом перестає існувати як міжвузловий - він стає частиною екстраплощини. Отже, крайова дис-

локація може служити стоком, для вакансій і міжвузлових атомів і тим краще, чим більша концентрація сходинок на дислокаціях.

Результат взаємодії крайової дислокації з домішковими атомами принципово відмінний від результату її взаємодії з вакансіями і міжвузловими атомами основної речовини. Якщо останні можуть зникати, то домішкові атоми зберігають свою індивідуальність і утворюють своєрідні атмосфери.

Якщо швидкість підходу вакансій і міжвузлових атомів до дислокації більша за швидкість зникнення їх на порогах, то ці дефекти можуть утворити атмосферу навколо лінії дислокації типу коттреллівської домішкової атмосфери.

Крайові компоненти змішаних дислокацій пружно взаємодіють з міжвузловими атомами. Вакансія може притягатися і до чисто гвинтової дислокації. Пояснюється це тим, що вакансія - порожнє місце, і в її присутності пружна енергія дислокації локально зменшується.

5.12 Гальмування дислокацій

5.12.1 Сила Пайерлса

Рух дислокації гальмується, під дією різноманітних факторів. Вивчення цих факторів представляє винятковий інтерес, тому що з гальмуванням дислокацій прямо зв'язані найважливіші механічні властивості матеріалів і насамперед міцність металів. Навіть у кристалі, вільному від інших дефектів, ковзанню дислокації перешкоджають сили «тертя», обумовлені періодичним полем кристалічної ґратки. Основну гальмуючу дію на дислокацію складають інші дислокації, точкові і поверхневі дефекти.

Розглянемо, яке мінімальне напруження потрібне для руху крайової дислокації в кристалі, вільному від інших дефектів. Щоб дислокація пододала потенціальний бар'єр, що розділяє два сусідні її положення в енергетичних ямах, необхідна деяка сила. Вона називається силою Пайерлса (або силою Пайерлса - Набарро). Оскільки ця сила визначається властивостями ґратки, то говорять про силу «тертя» у кристалічних ґратках.

Сила, що діє на одиницю довжини дислокації дорівнює $f = b\tau$, тому можна для сили Пайерлса записати: $f_n = b\tau_n$, де b - вектор Бюргерса, а τ_n - мінімальне дотичне напруження, необхідне для ковзання дислокації в кристалі (напруження Пайерлса).

Розрахунок сили Пайєрлса - дуже складна і до кінця не розв'язана задача. Справа у тому, що невідоме точне розташування атомів у ядрі дислокації і точний закон зміни сил взаємодії між сусідніми атомними площинами при зрушенні на одну міжатомну відстань.

Метод аналізу, створений Пайєрлсом і Набарро, при синусоїдальному законі що описує сили взаємодії між сусідніми атомними площинами, при їх відносному зсуві дає наступний вираз для напруження Пайєрлса:

$$\tau_n = \frac{2G}{1-\mu} \exp\left(-\frac{2\pi}{1-\mu} \cdot \frac{a}{b}\right), \quad (5.25)$$

де G - модуль зсуву; μ - коефіцієнт Пуассона; a - відстань між сусідніми атомними площинами, у яких відбувається ковзання; d - міжатомна відстань у напрямі ковзання.

Чим більші сили міжатомного зв'язку, від яких залежить модуль зсуву, тим більше τ_n . Критичне напруження знижується з ростом відношення a/b . Для площин і напрямків із щільним пакуванням атомів це відношення звичайно найбільше. От чому ковзання легше всього йде за площинами і напрямками щільного пакування.

5.12.2 Гальмування дислокацій при їх пружних взаємодіях і перетинанні з іншими дислокаціями

Проходячи через ліс дислокацій, дислокація, що ковзає, зазнає сильне гальмування, обумовлене різними причинами.

При зближенні з дислокаціями лісу ковзна дислокація пружно вигинається біля точок майбутнього перетинання. Якщо дислокація що ковзає була розтягнута, то перед моментом перетинання виникають перетяжки дефекту пакування, для чого потрібне більш високе напруження.

Сильну гальмуючу дію викликають також пороги на гвинтових дислокаціях, що утворюються у великій кількості при перетинанні дислокацій лісу.

В ГЦК структурі при зустрічному русі розтягнутих дислокацій у площинах ковзання, що перетинаються, утворюються дислокації Ломер-Коттрелла, міцно прив'язані до лінії перетинання площин. «Сидяча» дислокація Ломер-Коттрелла є бар'єром для інших дислокацій,

що ковзають у площинах, в яких знаходиться клинчастий дефект пакування. Ковзна дислокація, зустрівшись у своїй площині ковзання з хвостовою дислокацією бар'єра Ломер-Коттрелла, зазнає відштовхування з боку поля її пружних сил і після певного зближення зупиняється. Наступна дислокація, що ковзає в тій же площині, буде зупинена раніше затриманою дислокацією і таке ін. Таким чином, біля бар'єра Ломер-Коттрелла виникає скупчення, накопичення дислокацій.

На кожен дислокацію, що наближається до бар'єра, діють результуючі напруження від раніше зупинених дислокацій. Тому, кожна нова дислокація зупиняється на більш далекій відстані від попередньої. Скупчення дислокацій в одній площині ковзання (плоске скупчення) з характерним розподілом їх біля бар'єра іноді називають «горизонтальним» угрупованням на відміну від «вертикального» угруповання (стілки) з дислокацій одного знаку, розташованих одна над одною в паралельних площинах ковзання. Накопичення утворене крайовими дислокаціями означає утворення великого числа паралельних екстраплощин, що діють як клини. Сто крайових дислокацій одного знаку на довжині 5000 міжатомних відстаней створюють кут вигину в кілька градусів.

Бар'єри Ломер-Коттрелла не тільки зупиняють ковзні дислокації, але і можуть припинити генерування нових дислокацій. Кожна дислокаційна петля, породжена джерелом Франка-Ріда, створює зустрічне напруження, що діє на наступні петлі і саме джерело. При віддаленні петлі від джерела протиполе слабшає. Якщо ж недалеко від джерела є бар'єр, у якого виникає накопичення дислокацій, то сумарне поле напруження може створити в площині ковзання таке зустрічне напруження, що джерело дислокацій перестає діяти.

Коли у бар'єра зупиняються розтягнуті дислокації, то під дією прикладених напружень ширина їх зменшується. Чим ближче до бар'єра, тим більш стиснуті розтягнуті дислокації. Якщо передні дислокації цілком стягуються, то вони можуть обійти бар'єр Ломер-Коттрелла: стягнута гвинтова дислокація обходить бар'єр поперечним ковзанням, а стягнута крайова - переповзанням (при достатній дифузійній рухливості атомів).

Сидяча дислокація Ломер-Коттрелла - один з досить ефективних бар'єрів для ковзних дислокацій, а кількість таких бар'єрів в ГЦК гратках під час деформування велика, тому що ковзання відбуваються в площинах, що перетинаються. З розвитком деформації число бар'єрів Ломер-Коттрелла зростає і вони можуть оточити і замкнути всі джере-

ла Франка-Ріда. Це вважається однією з основних причин деформаційного зміцнення (наклепу) металу. Існують і інші джерела гальмування дислокацій, що виникають у процесі самої пластичної деформації, - дислокаційні диполі і сплетення.

Таким чином, у міру розвитку пластичної деформації з різних причин підсилюється гальмування дислокацій, що обумовлює наклеп матеріалу. Експериментальні дані і теоретичний аналіз з використанням різних моделей гальмування дислокацій показують, що напруження зрушення зростає пропорційно загальній густини дислокацій в степені одна друга.

5.12.3 Гальмування дислокацій границями зерен і субзерен

Міжзеренна границя - досить ефективний бар'єр для дислокацій. Бар'єрна дія границі обумовлена тим, що при переході через неї змінюється орієнтування площин ковзання, а сама границя являє собою область неупорядкованого розташування атомів. У загальному випадку, якби дислокація зі своїм вектором Бюргерса перейшла в сусіднє зерно, то цей вектор був би довільно орієнтований відносно кристалічної ґратки нового зерна, і рух такої дислокації повинен викликати дуже сильне порушення пакування атомів. Тому ковзна дислокація, дійшовши до міжзеренної границі, зупиняється. Наступна дислокація, що ковзає в тій же площині в напрямі до границі зерна, буде зазнавати відштовхування з боку поля пружних напружень раніше зупиненої дислокації і після деякого зближення з нею також цілком загальмується, і т.ін. Таким чином, поблизу міжзеренної границі як біля бар'єра виникає накопичення дислокацій.

Напруження від накопичення дислокацій в одному зерні пружно поширюються через границю і можуть активізувати джерела Франка-Ріда в сусідніх зернах. Отже, пластична деформація передається від зерна до зерна не переходом ковзних дислокацій через границю, а естафетним шляхом.

Двійникова границя, як і границя між зернами, через розходження в орієнтації площин ковзання з обох боків від неї є бар'єром для руху дислокацій.

Границі субзерен як дислокаційні бар'єри, порівняно з границями між зернами, значно менш ефективні.

5.12.4 Гальмування дислокацій дисперсними частинками

Границя між різними фазами речовини може стати ефективним бар'єром для дислокацій що ковзають. При переході через міжфазну границю змінюється не тільки орієнтація, але і тип кристалічної ґратки. Але повна зупинка дислокацій на міжфазній границі відбувається тільки тоді, коли ця границя безперервна і має досить велику довжину. У промислових сплавах друга фаза частіше всього розподілена у вигляді дисперсних включень усередині основної фази, наприклад, після старіння. У таких сплавах діють різні за своєю природою фактори, що викликають гальмування дислокацій. Якщо відстань між частинками другої фази досить велика, дислокація під дією прикладеного дотичного напруження вигинається між ними. Її ділянки замикаються за кожною частинкою і, залишивши навколо частинок дисперсної фази петлі, дислокація продовжує ковзати у попередньому напрямі (рис.5.25). Механізм змикання двох вигнутих областей дислокації навколо частинки з утворенням петлі аналогічний механізму змикання двох її спіральних ділянок з утворенням петлі при роботі джерела Франка-Ріда. Однак тут зона зрушення знаходиться не всередині петлі, що розширюється, а розташована поза петлею, що звужується і утворює кільце навколо частинки. Кожна нова дислокація, що проходить між частинками, залишає навколо кожної з них кільце, сумарна довжина дислокацій, а, відповідно, й енергія зростають. Намиста з дислокаційних кілець навколо дисперсних частинок створюють поля пружних напружень, що затрудняють проштовхування нових дислокацій між частинками. Цим значною мірою обумовлене деформаційне зміцнення старіючих сплавів. Розглянутий механізм обходу дислокаціями частинок другої фази називається, за іменем його автора, механізмом Орована.

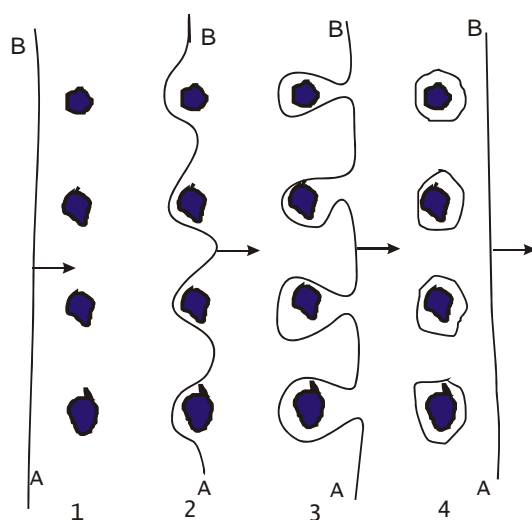


Рис. 5.25. Схема подолання дислокацією АВ дисперсних частинок фази з утворенням дислокаційних петель

Механізм змикання двох вигнутих областей дислокації навколо частинки з утворенням петлі аналогічний механізму змикання двох її спіральних ділянок з утворенням петлі при роботі джерела Франка-Ріда. Однак тут зона зрушення знаходиться не всередині петлі, що розширюється, а розташована поза петлею, що звужується і утворює кільце навколо частинки. Кожна нова дислокація, що проходить між частинками, залишає навколо кожної з них кільце, сумарна довжина дислокацій, а, відповідно, й енергія зростають. Намиста з дислокаційних кілець навколо дисперсних частинок створюють поля пружних напружень, що затрудняють проштовхування нових дислокацій між частинками. Цим значною мірою обумовлене деформаційне зміцнення старіючих сплавів. Розглянутий механізм обходу дислокаціями частинок другої фази називається, за іменем його автора, механізмом Орована.

Явища гальмування дислокацій дисперсними частинками другої фази широко використовують при розробці високоміцних матеріалів.

5.12.5 Гальмування дислокацій атмосферою Коттрелла і Сузукі

В атмосфері Коттрелла атоми домішки або легуючого елемента прив'язані до дислокацій силами пружної взаємодії. Дислокація, що ковзає, прагне потягнути за собою атмосферу Коттрелла, яка на відміну від ковзної дислокації може переміщатися тільки дифузійним шляхом. Тому атмосфера з розчинених атомів здатна переміщуватися разом з дислокацією, що знаходиться в центрі цієї атмосфери, лише при високих температурах і дуже малих швидкостях ковзання дислокацій. При збільшенні швидкості ковзання атмосфера трохи відстає від ядра дислокації, і сила притягання до атмосфери гальмує дислокацію. У цьому випадку швидкість руху дислокації вже лімітується швидкістю міграції атомів атмосфери. Дислокації разом з атмосферою Коттрелла можуть ковзати, наприклад, в умовах повзучості.

При підвищених швидкостях деформування металу або невисоких температурах атмосфери не встигають за переміщенням дислокацій та утримують їх на одному місці. Енергія зв'язку атома атмосфери з дислокацією визначає роботу, яку необхідно виконати для відриву дислокації від своєї атмосфери. Якщо прикладене напруження недостатнє для відриву дислокації від атмосфери, то дислокація залишається закріпленою, нерухомою. Таке закріплення дислокацій атмосферою Коттрелла вносить великий внесок у зміцнення металу домішками і малими добавками. Відривом дислокацій від домішкової атмосфери пояснюють різке спадання напруження, необхідного для розвитку пластичної деформації, і появу при цьому зуба на площадці текучості на кривій розтягу металу (рис.5.26.)

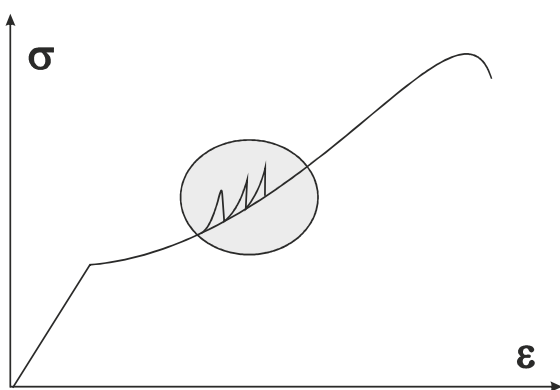


Рис.5.26. Поява зуба текучості на кривій розтягу

«Хімічний» зв'язок атомів розчиненого елемента з розтягнутою дислокацією обумовлює гальмування дислокацій атмосферою Сузукі. На відміну від атмосфери Коттрелла, що утворюється уздовж ліній дислокацій і тому насичується при дуже невеликих кількостях домішки (соті і навіть тисячні долі процента), атмосфера Сузукі через відносно велику площу дефекту пакування насичується при досить ве-

ликих концентраціях легуючого елемента (проценти). Тому сильна гальмуюча дія атмосфери Коттрелла проявляється вже при малому вмісті домішок у матеріалі, а значна гальмуюча дія атмосфери Сузукі - при набагато більших концентраціях легуючих елементів. При великій ширині дефекту пакування термічні флуктуації практично не можуть вивільнити розтягнуту дислокацію з атмосферою Сузукі. Тому в зміцненні сплавів роль блокування дислокацій атмосферою Сузукі повинна сильніше проявлятися при високотемпературному деформуванні, коли термічні флуктуації сприяють відриву дислокацій від атмосфери Коттрелла.

5.13 Класифікація механізмів утворення дислокацій

Механізм утворення дислокацій - одне з найменш вивчених питань теорій, що направлені на вивчення недосконалостей кристалічних ґраток матеріалів. У дослідників немає єдиної точки зору з приводу механізму утворення дислокацій. Нагадаємо, що енергія дислокацій складає декілька електрон-вольт на атом. Тому термічна активація не може допомогти утворенню дислокацій (на протилежність утворенню точкових дефектів). На сьогодні ясно лише, що дислокації можуть утворюватися різними способами.

Відразу ж після кристалізації металеві моно- і полікристалічні речовини містять, як правило, дуже велику кількість дислокацій. Отже, дислокації можуть виникати безпосередньо на межі кристалізації або ж при охолодженні кристалів після зникнення рідкої фази. Нижче розглянуті шість можливих механізмів утворення дислокацій.

1. Припустимо, що кристал, який не має дислокацій, росте шляхом приєднання атомів до сходинки монокристалу на новому шарі. Коли цей шар, цілком добудовується то для утворення нового атомного шару потрібне виникнення на гладкій поверхні кристала двовимірного зародка, що є найбільш вузьким моментом процесу росту досконалого кристала і вимагає великих пересичень (переохолоджень) розчину. Цей етап відсутній, якщо росте кристал, що містить гвинтову дислокацію. Приєднання атомів до сходинки на його поверхні приводить до обертання сходинки. Оскільки атоми відкладаються на гвинтову поверхню, то сходинка увесь час продовжує існувати, полегшуючи тим самим приєднання атомів до кристала, відповідно полегшуючи ріст кристала. Кристал, що містить гвинтову дислокацію, представляє собою атомну площину, закручену за спіраллю. Яким же

чином виникає таке закручування в перший момент росту монокристалла, при утворенні зародка? Відомо, що кристали легко зароджуються на стінках і дрібних твердих частинках, що знаходяться в об'ємі розплаву. На поверхню таких підкладок виходять гвинтові дислокації, тобто тут вже є готові сходинки, до яких і приєднуються атоми з розплаву, що кристалізується. Таким чином, гвинтова дислокація з підкладки немов би «проростає» у кристал.

2. Інша причина зародження дислокацій у період кристалізації - виникнення напружень. Коли відбувається орієнтоване наростання (епітаксія) кристалла на підкладку, то завжди при сполученні двох ґраток через наявності невеликої невідповідності їх кристалічних сталей виникають напруження в підкладці і епітаксимальному шарі. Коли товщина епітаксимальної плівки досягає деякої критичної величини, компенсація невідповідності ґраток підкладки і плівки стає енергетично більш вигідною і здійснюється як в результаті пружної деформації по всій поверхні сполучення двох ґраток, так і за рахунок дислокацій, що виникають на цій поверхні. Такі дислокації називають **структурними, епітаксимальними**, або дислокаціями **невідповідності**. Чим більше ступінь невідповідності двох ґраток, тим вища густина епітаксимальних дислокацій. Підвищення енергії через утворення дислокацій компенсується зниженням енергії пружної деформації сполучених кристалічних ґраток.

3. Через сегрегацію домішок при кристалізації розплаву утворюються суміжні шари різного складу з трохи різними міжатомними відстанями. Ця різниця викликає утворення пружних напружень. При певній різниці в міжатомних відстанях сусідніх шарів енергетично вигідним може стати їх сполучення за рахунок виникнення структурних дислокацій на границі між сусідніми шарами.

4. Дислокації можуть виникати під час кристалізації через різні випадковості при рості кристалів. Вони приводять до утворення мозаїчної структури - монокристал складається із злегка взаємно дезорієнтованих **субзерен (блоків)**. Одна з можливих причин утворення субзерен - вигин дуже «ніжних» гілок дендрита, що росте, через конвекційні потоки, наявність градієнта температур і дія інших факторів. Коли злегка дезорієнтовані гілки дендритів зростаються, на границях між ними теж виникають дислокації. На рис.5.27 показаний найпростіший випадок зрощення двох симетрично дезорієнтованих частин одного кристалла (або різних кристалів). Поверхня зрощення являє собою стінку утворену з від'ємних дислокацій.

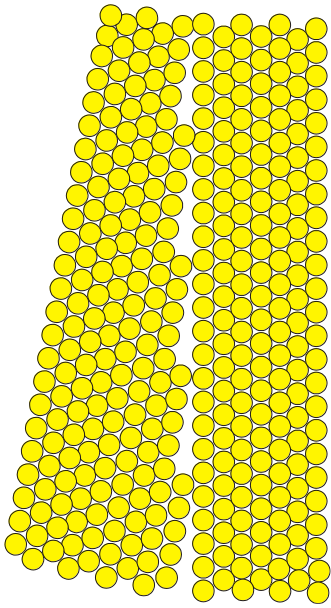


Рис.5.27. Зрощування блоків з утворенням мало-

5. Дислокації можуть виникати і в цілком затверділому металі в безпосередній близькості від фронту кристалізації або на відстані від нього. Вважається, що основним тут є вакансійний механізм утворення дислокацій. Рівноважна концентрація вакансій різко зменшується зі зниженням температури нижче точки кристалізації. При прискороному охолодженні кристал сильно перенасичується вакансіями. Надлишкові вакансії конденсуються в дископодібні утворення. Такий диск може бути товщиною в один, два або три шари вакансій. Коли діаметр вакансійного диска перевищує деяку критичну величину, то під дією сил міжатомного притягання його сторони зближуються і утворюється сидяча дислокація Франка. При ядерному опроміненні металів дислокаційні петлі виникають на границях плоских скупчень міжвузлових атомів.

6. Дислокації зароджуються при концентрації напружень в окремих ділянках кристалів (біля включень, тріщин, границь двійників та ін.). Наприклад, при охолодженні металу через різне термічне стиснення включень і кристала, біля їхньої поверхні розділу можуть виникати пружні напруження достатні для зародження дислокаційних петель. При зародженні дислокаційних петель і віддаленні їх від включень відбувається релаксація напружень.

5.14. Методи виявлення дислокацій у кристалах

5.14.1 Модель пакування мильних куль

Однією з перших і найбільш наочною є методика відтворення пакування атомів у кристалі з дефектами з використанням щільно спакованих мильних міхурів однакового розміру. Деформуючи ці шари скляними паличками, можна відтворити зрушення ґратки шляхом проходження крайових дислокацій, структура яких спостерігається наочно. На цій моделі вивчався процес анігіляції дислокацій протилежних знаків, моделювалася будова границь зерен, в результаті було показано, що малокутові границі можуть бути описані як система дислокацій. Кількісні експерименти з бульбашками показали,

що ґратка утворена ними починає пластично деформуватися при тих напруженнях, які передбачаються теоретично.

5.14.2 Одержання збільшеного зображення кристалічних ґраток

У 1956 році Ментер вперше одержав прямий доказ існування дислокацій у кристалах. При дослідженні платини фталоціаніту з великою міжплощинною відстанню (близько 1,2 нм) вдалося безпосередньо одержати зображення окремих атомних площин, причому були виявлені ділянки з неповними атомними площинами (екстраплощини). В основі методики, що використана лежить ефект муару. Якщо один тонкий шар кристала накладений на інший і ґратки їх орієнтовані паралельно, але мають злегка різні міжплощинні відстані d_1 і d_2 , то при розгляді на просвіт виходить характерний муаровий візерунок, що дає збільшене в $d_1/(d_2 - d_1)$ раз зображення міжплощинних відстаней. Якщо в одному із шарів кристала є неповна атомна площина, то це знаходить своє відображення в картині муару.

Збільшення роздільної здатності електронних мікроскопів дало можливість сфотографувати площини $\{020\}$ в кристалах Mo_2O_3 ($d = 0,69$ нм), а також площини $\{110\}$ в міді з міжплощинною відстанню 0,136 нм.

5.14.3 Іонний проектор

Іонний проектор дозволяє спостерігати не тільки дислокації, але і точкові дефекти в поверхневому шарі металу. Тут дріт з тугоплавкого металу діаметром у соті долі міліметра має гостро заточене вістря. Зразку надають позитивний заряд. Молекули гелію, що утримуються в невеликій кількості у вакуумній камері проектора, проходячи над виступаючими атомами вістря, іонізуються і під дією поля високої напруги летять до екрана, де дають зображення атомів поверхні вістря у вигляді світлих плям.

Останнім часом зображення атомної структури кристалів одержують за допомогою тунельних та силових мікроскопів. Слід зазначити, що всі методи одержання збільшеного зображення кристалічних ґраток досить складні та накладають ряд обмежень і особливих вимог до об'єктів дослідження. Тому для вивчення дислокаційної

структури матеріалів підданих різним обробкам використовують інші більш прості методи.

5.14.4 Метод декорування

Для спостережень ліній дислокацій і їх просторового розташування в кристалі була розроблена техніка декорування дислокацій у прозорих кристалах. У кристал при його вирощуванні або дифузійним шляхом уводять домішки, атоми яких притягаються до дислокацій. При відповідній термообробці область навколо лінії дислокації виявляється пересиченою домішками, що виділяються у вигляді дрібних частинок. Ці частинки, розсіюючи світло, роблять видимою лінію

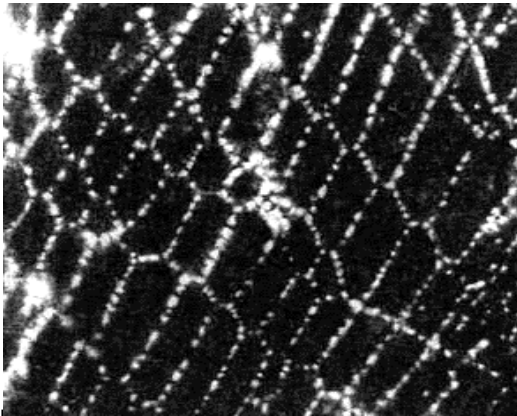


Рис.5.28. Сітка дислокацій в кристалі KCl декорованому Ag (розмір комірки декілька мкм)

дислокації (рис. 5.28). Таким чином, спостерігались дислокації в хлористому калії, хлористому натрії, галоїдних сполуках срібла та в інших прозорих кристалах. Метод декорування дозволяє досить докладно вивчати геометрію дислокаційних сіток, форму ліній дислокації, інші особливості дислокаційної структури.

5.14.5 Метод ямок травлення

Якщо поліровану поверхню шліфа обробити спеціально підібраним реактивом, то на у місцях виходу ліній дислокації на поверхню з'являються ямки травлення. Це зв'язано з тим, що в цих місцях вільна енергія атомів підвищена і розчинення матеріалу йде швидше, ніж удалині від дислокацій. Під мікроскопом ямка травлення стає видимою тоді, коли її розміри стають на багато порядків більшими, ніж розмір ядра дислокації (рис. 5.29).

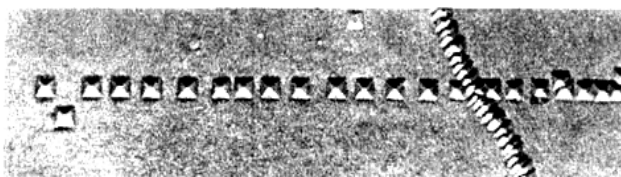


Рис.5.29. Дислокації в кристалі KCl, виявлені методом ямок травлення

Через анізотропію розчинення ямки травлення мають чітку кристалографічну огранку. Якщо дислокація має домішкову атмосферу, то відмінність хімічного складу служить додатковим фактором утворення ямок травлення. Слід зазначити, що

центрами травлення можуть служити різні включення, скупчення домішок не дислокаційного походження, і інші дефекти ґратки. Тому є методики визначення походження ямок травлення.

Метод ямок травлення використовують для оцінки густини дислокацій (кількість ямок травлення, що припадають на одиницю поверхні шліфа).

Дислокаційні ямки травлення можна одержати не тільки при хімічному та електролітичному травленні, але і при вакуумному травленні (прискорене випаровування металу в точці виходу дислокації при нагріванні у вакуумі).

Метод ямок травлення застосовують при вивченні литих, відпалених і малодеформованих металів. Після значного деформування висока густина дислокацій приводить до такого сильного роз'їдання поверхні, що ямки травлення зливаються. Цей метод, з використанням оптичної мікроскопії, застосовується до металів, у яких густина дислокацій не вища ніж 10^8 см^{-2} . При використанні електронної мікроскопії густина дислокацій повинна бути не більшою 10^{10} см^{-2} . Метод ямок травлення особливо широко використовують при дослідженні напівпровідникових кристалів і деяких галоїдних сполук, для яких характерною є низька густина дислокацій.

5.14.6 Дифракційна електронна мікроскопія

Електронний пучок, проходячи через тонку металеву фольгу, дифрагує на кристалічній ґратці, відбиваючись від тих атомних площин, для яких виконується умова Вульфа-Брегга

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (5.26)$$

де λ - довжина електронної хвилі; d – міжплощинна відстань; n -ціле число; θ - кут між падаючим пучком і площиною, що відбиває.

Інтенсивність пучка променів I_{np} що пройшли через фольгу і вузьку діафрагму, що відтинає відхилені промені, дорівнює різниці інтенсивності падаючого на фольгу первинного пучка I_0 і дифрагованих променів I_d (рис.5.30, а). Чим більша інтенсивність дифрагованих від визначеної ділянки фольги променів, тим менша інтенсивність пучка, пропущеного діафрагмою, отже, тим більш темною виглядає ця ділянка на екрані.

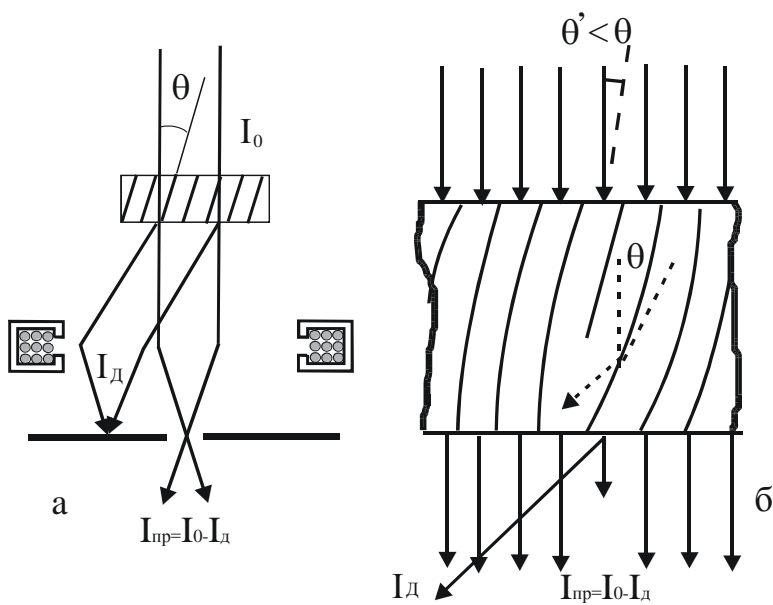


Рис. 5. 30. Схема утворення дифракційного контрасту в електронному мікроскопі: а - відсікання дифрагованих променів діафрагмою; б - дифракція променів на ділянці фольги, яка має крайову дислокацію

Поблизу дислокації атомні площини вигнуті в протилежні сторони. Якщо кристал в цілому відхилений від положення, при якому відбувається відбивання ($\theta' > \theta$ на рис.5.30 б), то ділянка праворуч від дислокації може виявитися ближчою до цього положення, а ліворуч - далі від нього (або навпаки). Отже, через ділянку кристала праворуч від дислокації пройдуть у напрямі первинного пучка промені меншої

інтенсивності, і в результаті на екрані вийде темне зображення цієї ділянки у вигляді ліній шириною 5-10 нм. Таким чином, при просвічуванні металеві фольги електронними променями завдяки дифракційній природі контрасту виникає зображення викривленої ділянки ґратки, розташованої по одну сторону від крайової дислокації (аналогічним шляхом виявляються дислокації будь-якої орієнтації).

ГЛАВА 6 ДИФУЗИЯ

Атоми мають помітну рухливість і у твердому тілі. Вони здатні переміщуватись по кристалу у тим більшій мірі, чим вище температура. Такі процеси дуже цікаві з погляду як фізики, так і техніки. Вони складають основу дифузії і тим самим утворюють базис промислових процесів термічної і хіміко-термічної обробки матеріалів (насичення вуглецем, азотування), спікання, корозії і взагалі реакцій у твердій фазі.

6.1. Закони Фіка, коефіцієнт дифузії

Основні закони дифузії в газах і рідинах були встановлені Фіком (1855 р.). Лише в 1878 р. Ширінг почав дослідження дифузії у твердих тілах, а в 1896 р. були проведені перші систематичні дослідження на металах (Роберте - Аустен), хоча дифузійні процеси застосовувалися в техніці протягом сторіч.

Виявилося, що закони Фіка справедливі і для твердих тіл, тому що фізична основа дифузії у всіх випадках однакова. Безладний тепловий рух частинок приводить до зовсім випадкового їхнього переміщення у кристалічній ґратці без будь-якої переважної спрямованості. Таким чином, через поверхню площею S за одиницю часу проходить тим більше частинок, чим вища їхня об'ємна концентрація $C = N/V$, де N - кількість частинок в об'ємі V .

Якщо уявна поверхня розділяє області з різною концентрацією частинок, то на цю границю з кожної сторони буде надходити в одиницю часу різне число частинок. У такому випадку виникне результуючий макроскопічний потік атомів

$$\dot{N} = -D \frac{\partial C}{\partial x} S, \quad (6.1)$$

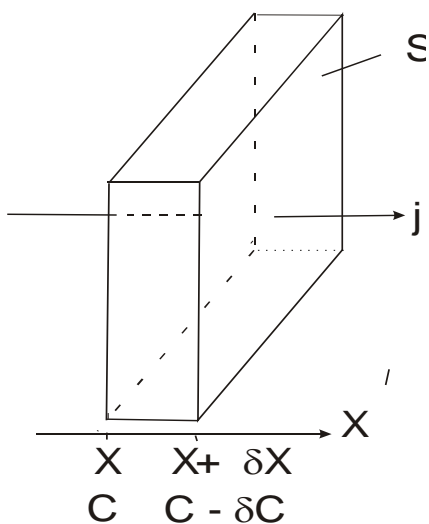
де x - координата; D - коефіцієнт дифузії.

Отже, дифузія викликається перепадом концентрацій. Якщо ввести вектор густини потоку частинок \mathbf{j} ($|\mathbf{j}| = \frac{\dot{N}}{S}$), то в загальному тривимірному випадку справедливий так званий *перший закон Фіка*

$$\mathbf{j} = -D \text{grad } C. \quad (6.2)$$

У загальному випадку D являє собою симетричний тензор другого рангу. Тільки у кубічних кристалах і безтекстурних полікристалічних матеріалах коефіцієнт дифузії є ізотропним; в інших кристалічних системах він може дуже сильно залежати від напрямку.

Для практичного застосування рівняння (6.1) і (6.2) можна привести до більш зручного вигляду. Розглянемо для цього потік частинок \dot{N} у точках x і $x+\delta x$ (див. рис. 6.1). Якщо в точці x потік частинок представити у формі (6.1), то в точці $x+\delta x$ він буде мати вигляд



$$\dot{N}(x + \delta x) = \dot{N}(x) + \delta x \frac{\partial \dot{N}(x)}{\partial x}, \quad (6.3)$$

або з урахуванням (6.1)

$$\dot{N}(x + \delta x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} S + \delta x \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial C}{\partial x} S \right). \quad (6.4)$$

Рис.6.1. Густина потоку частинок через елемент об'єму

Змінення кількості частинок за одиницю часу в одиничному об'ємі, що лежить між перерізами x і $x+\delta x$, буде дорівнювати

$$\frac{\dot{N}(x) - \dot{N}(x + \delta x)}{S \delta x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6.5)$$

•
•
• або в тривимірному випадку

$$\dot{C} = -\text{div}(D \text{ grad } C) = D \nabla^2 C. \quad (6.6)$$

Останнє співвідношення називається **другим законом Фіка**. Для спрощення формул (6.5) і (6.6), D приймають за константу. Це означає, що коефіцієнт D не повинен залежати від концентрації, що змінюється із зміною x .

Дамо для випадку $D = \text{const}$ частковий розв'язок одномірного рівняння (6.5), що справедливо для наступних граничних умов, що легко здійснити. Прийнемо за вісь x повздовжню вісь довгого циліндричного стержня, що складається з атомів одного сорту, і будемо вважати, що початкова (нульова) точка розташована на середині довжини стержня (рис.6.2, а). Нехай у початковий момент часу ($t = 0$) у всій області від'ємних значень x концентрація атомів іншого сорту складає C_1 тоді як в додатній області значень вона дорівнює C_2 . Стержень повинен бути такої довжини, щоб концентрації C_1 і C_2 на його кінцях залишалися незмінними протягом усього досліду. З іншого боку, тривалість досліду повинна бути такою, щоб поблизу нульової точки могли відбутися помітні зміни концентрації. На рис.6.2 б представлений графічний розв'язок рівняння (6.5) при різних значеннях t . З аналітичного розв'язку рівняння (6.6) випливає, що концентрація C залишається незмінною, якщо виконується умова

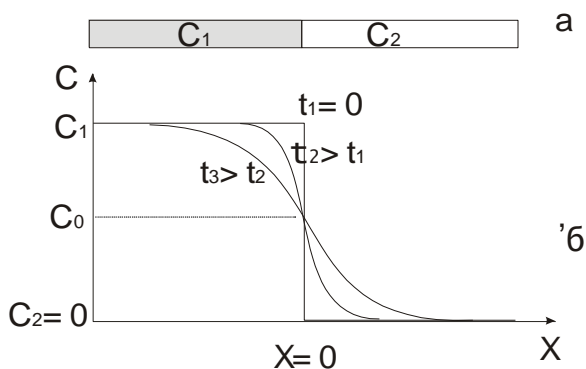


Рис. 6.2. Схема початкового розподілу концентрацій в стержні (а) і розв'язок відповідного одновимірного рівняння дифузії (6.5)

чного розв'язку рівняння (6.6) випливає, що концентрація C залишається незмінною, якщо виконується умова

$$x = \text{const } t^{1/2}. \quad (6.7)$$

Цю параболічну часову залежність часто використовують для перевірки того, чи дійсно в даному процесі має місце істинна неспотворена дифузія. Для оцінки коефіцієнта дифузії часто застосовують

співвідношення

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t}; \quad (6.8)$$

де \bar{x} середня глибину проникнення дифундуючої домішки за час t .

Якщо взяти певний інтервал часу (наприклад, 12 діб), то співвідношення (6.8) дає можливість скласти наочне уявлення про величину коефіцієнту дифузії. Так, для цинку при кімнатній температурі було одержано у напрямі гексагональної осі $\bar{x} = 9 \cdot 10^{-6}$ см, а перпендикулярно їй $1,5 \cdot 10^{-6}$ см для срібла при 1000 К $1,3 \cdot 10^{-2}$ см, а для нікелю $8 \cdot 10^{-5}$ см.

6.2. Визначення коефіцієнта дифузії

Експериментальна задача, яку потрібно розв'язати, щоб знайти D , складається у визначенні концентрації атомів матеріалу як функції x і t . Якщо за атоми, що дифундують, взяти радіоактивні ізотопи, то їх легко знаходити за випромінюванням, і у такий спосіб можна визначити їх просторовий розподіл. Таким шляхом можна вивчити і так звану *самодифузію*, тобто рух власних атомів у своїх кристалічних ґратках, наприклад атомів свинцю в кристалі свинцю. Такі дослідження вперше здійснив Хевеші (1920 р.) за допомогою природних ізотопів свинцю.

Дослідження дифузії дуже ускладнене тим, що на результати сильно впливають усі види кристалічних дефектів матеріалу.

Коефіцієнт дифузії атомів збільшується із збільшенням температури навколишнього середовища відповідно до рівняння

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (6.9)$$

де D_0 - константа, яку також називають частотним фактором; Q - енергія активації дифузії.

Енергія активації, що характеризує процес дифузії, має тим більшу величину, чим сильніше атом зв'язаний у ґратці. Спостерігається кореляція між енергією активації і температурою плавлення металу, його енергією сублімації і значеннями пружних модулів.

Слід зазначити, що коефіцієнт дифузії залежить від концентрації, яка змінюється вздовж стержня, тобто при зміні координати x . У цьому випадку в рівняннях (6.5) і (6.6) необхідно залишити D під знаком диференціала. Розв'язок цього загального рівняння дифузії можна знайти у відповідних спеціальних дослідженнях.

У багатокомпонентних твердих розчинах атоми різного сорту по різному зв'язані в кристалічних ґратках, тому значення енергії активації Q і коефіцієнтів дифузії повинні бути різними для різних компонентів. Це було підтверджено експериментально. Наприклад, у 50% сплавах срібло - золото з використанням радіоактивних ізотопів було знайдено, що коефіцієнт дифузії для срібла в 2,4 рази більший, ніж для золота (при 965 °С). У латуні (Cu-30%Zn) коефіцієнт дифузії для цинку виявився в 3,2 рази більшим, ніж для міді (при 825 °С).

6.3. Реакційна дифузія

Дотепер обговорювалися тільки такі випадки, коли твердий розчин утворювався у всьому інтервалі концентрацій контактуючих матеріалів (однофазна дифузія). Якщо розчинність двох речовин обмежена, то в області концентрацій, які відповідають гетерогенному розчину, гомогенні області не можуть утворюватися, і на $C-x$ діаграмах навіть після тривалої витримки можуть спостерігатися стрибкоподібні переходи від однієї граничної концентрації до іншої. На рис. 6.3, б це показано схематично для системи срібло - мідь, у якій при 200°C в інтервалі концентрацій приблизно між 0,4 і 99,9% міді розчинність відсутня. Для порівняння на рис. 6.3, а показана діаграма зміни концентрації для випадку повної взаємної розчинності двох матеріалів, а на рис. 6.3, в наведено випадок утворення сполуки Mo_2Pb з невеликою областю гомогенності. У наведених тут прикладах мова йде про так звану **реакційну дифузію**.

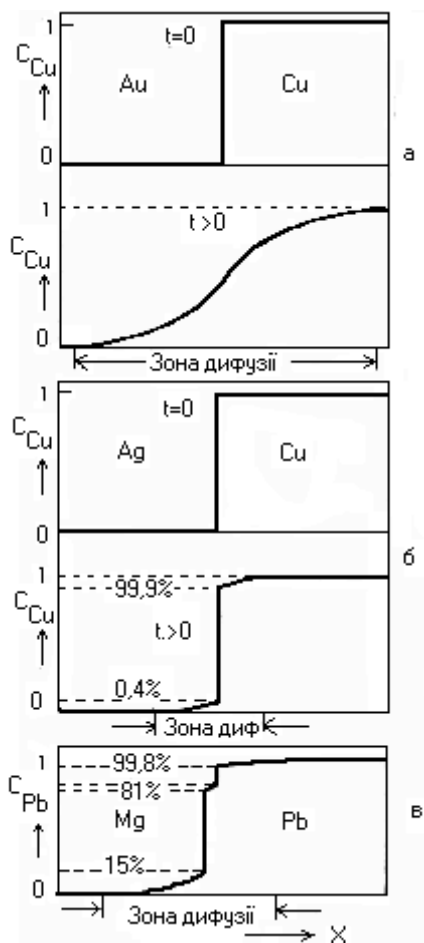


Рис. 6.3. Стрибкоподібна зміна концентрації для випадку обмеженої розчинності (б,в) та залежність $C(x)$ для випадку необмеженої розчинності

центрації для випадку повної взаємної розчинності двох матеріалів, а на рис. 6.3, в наведено випадок утворення сполуки Mo_2Pb з невеликою областю гомогенності. У наведених тут прикладах мова йде про так звану **реакційну дифузію**.

Слід також зазначити, що за даними досліджень всебічний стиск, як і пластична деформація, можуть суттєво впливати на швидкість дифузії. При підвищенні тиску спостерігається значне зменшення коефіцієнтів дифузії, а при пластичній деформації - значне їхнє збільшення. Детальне пояснення цих спостережень поки відсутнє.

6.4. Зерногранична і поверхнева дифузія

Дифузія уздовж границь зерен і по поверхнях кристала відбувається значно легше, ніж об'ємна. Це відноситься в найбільшій мірі до багатокуткових границь зерен, але справедливо також і для малокуткових границь і субграниць. На рис. 6.4, отриманому методом авторадіографії, видно, що дифузія радіоактивних атомів від-

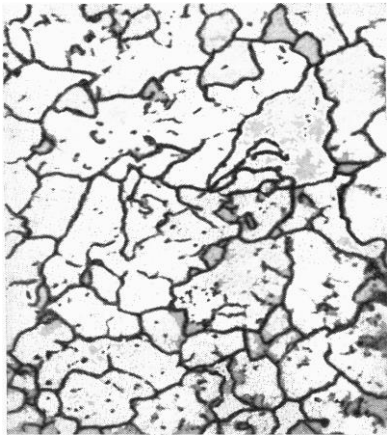


Рис. 6.4. Зерногранична дифузія в алюмінії



Рис.6.5. Температурна залежність коефіцієнтів дифузії торію у вольфрамі. D (10^{-4})

бувається переважно по границях та субграницях зерен алюмінію.

Про кількісне розходження між поверхневою, зернограничною та об'ємною дифузією можна судити по рис.6.5, де наведені результати вимірювань коефіцієнта дифузії торію у вольфрамі. Границі зерен насичуються атомами домішок, що дифундують, у першу чергу, а потім вже проходить дифузія в об'ємі матеріалу.

У нас час розроблені методи безпосереднього спостереження поверхневої дифузії, принаймні у деяких окремих випадках (наприклад, барію і вольфраму), за допомогою іонного проектора та емісійного електронного мікроскопа. В результаті для деяких кристалографічних плоскостей вольфраму були знайдені коефіцієнти поверхневої дифузії та енергії активації барію (табл. 6.1).

Таблиця 6. 1 Поверхнева дифузія барію у вольфрамі

Площина вольфраму	$D_{600 \text{ K}}, 10^{-18} \text{ м}^2/\text{сек}$	$Q, \text{ кДж/моль}$
(110)	60000	19,3
(111)	260	48,2
(100)	8,3	63,6

6.5. Висхідна дифузія

У рівноважному неупорядкованому твердому розчині (А, В) має місце статистично рівномірний розподіл атомів. У пластично деформованому полікристалічному сплаві виникає неоднорідно розподілена внутрішня напруга, а в мікрооб'ємах сплаву з'являються області стиснення і розтягу. Вільна енергія такого сплаву зменшується за рахунок релаксації внутрішньої напруги при дифузійному перерозподілі атомів, у результаті якого великі атоми розміщуються в розтягнутих ділянках ґратки, а маленькі - у стиснутих. Така дифузія незвичайна, тому що приводить до збільшення градієнта концентрації. Во-

на одержала назву *висхідної дифузії*. У загальному випадку дифузія, що протікає при співіснуванні градієнтів концентрації і пружної напруги, описується узагальненим рівнянням дифузії

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D' \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2}, \quad (6.10)$$

у якому другий доданок описує висхідну дифузію, тому він входить із знаком «мінус».

Якщо взяти пружно вигнуту кристалічну пластинку твердого розчину і провести її відпал у закріпленому стані, то після відпалу можна зняти зовнішні сили і пластинка збереже вигнуту форму. При відпалі деформованих сплавів конкурують два процеси: релаксація внутрішніх напружень і дифузія, температурні інтервали яких, узагалі говорячи, не збігаються. Якщо релаксація внутрішніх напружень має місце при більш низьких температурах, то висхідна дифузія не спостерігається. Висхідна дифузія можлива, якщо температура досить висока. Усе це пояснює складність опису явища атомних перерозподілів і зв'язаних з ними змін фізичних властивостей деформованих сплавів.

6.6. Механізм дифузії в кристалі

Енергія активації дифузії Q визначає енергію достатню для того, щоб атом залишив своє місце. Для обчислення Q необхідно знати сили зв'язку, які для металів відомі лише дуже приблизно. Для міді були проведені порівняльні розрахунки для ряду дифузійних механізмів; усі вони дали значення Q , що перевищує експериментальне (197 кДж/моль). Зокрема, були розглянуті наступні механізми дифузії: безпосередній обмін атомів місцями ($Q = 1059$ кДж/моль), дифузія через порожнечі гратки (963 кДж/моль), циклічний обмін (381 кДж/моль) і дифузія по вакансіях (268 кДж/моль).

З енергетичних міркувань випливає, що в міді, очевидно, основну роль грає *вакансійний механізм дифузії*. Трансляційний перескок атома у вакансію означає появу вакансії у вузлі, що звільнився. Таким чином, міграція атомів у кристалі супроводжується міграцією вакансій у зворотному напрямі. Для твердих розчинів, впровадження механізм дифузії полягає в перескоках впроваджених атомів у сусідні вільні міжвузля.

Вакансійний механізм дифузії в сплавах наочно підтверджується наступним експериментом (Кіркендал, 1947 р.). Стержні з міді і латуні (сплав міді з цинком) полірувались з торців, щільно з'єднувались і піддавались високотемпературному відпалу. Через поверхню зіткнення стержнів назустріч один одному спрямовувалися два дифузійних потоки: атомів міді в латунь і атомів цинку з латуні в мідь. Внаслідок того, що швидкість дифузії цинку з латуні в мідь більша, ніж міді в латунь, в латуні з'являється надлишкове число вакансій, які утворюють пори, видимі як чорні точки на мікрофотографії.

ГЛАВА 7 ПЛАСТИЧНА ДЕФОРМАЦІЯ

Основним механізмом пластичної деформації металів є зсувне переміщення всередині зерен одних частин кристала (кристаліту) відносно інших, що здійснюється за допомогою численних видів руху дислокацій. У цьому випадку говорять про *внутрішньозеренну пластичну деформацію*. Основними зсувними механізмами пластичної деформації є ковзання і двійникування.

При високих температурах, коли значно активізуються дифузійні процеси, пластична деформація частково може бути пов'язана із проковзуванням по границях зерен.

Конкретний внесок того чи іншого механізму визначається типом кристалічної ґратки, хімічним і фазовим складом, структурою металу, ступенем, швидкістю та температурою при деформації тощо.

7.1. Деформація ковзанням

З теорії дислокацій випливає, що їх ковзання повинне відбуватися по щільно спактованим площинам у напрямі більш щільного пакування атомів. Площина ковзання і напрям ковзання, що лежить у цій площині, утворюють *систему ковзання*.

Метали з ГЦК ґратками деформуються по щільно спактованим октаедричним площинам $\{111\}$ у щільно спактованих напрямках $\langle 110 \rangle$. Для кожної із чотирьох по-різному орієнтованих площин $\{111\}$ є три напрями $\langle 110 \rangle$ з вектором Бюргерса повної дислокації $0,5a [110]$. Загальне число можливих систем ковзання, які можуть брати участь у ковзанні, дорівнює $4 \cdot 3 = 12$. Випадки, коли площиною ковзання є не октаедрична площина більш ймовірні при підвищених температурах деформації. Так, в алюмінії ковзання спостерігається по трьох площинах $\{100\}$, у кожній з яких два напрями $\langle 110 \rangle$ є напрямками ковзання, тобто додається ще $3 \cdot 2 = 6$ систем ковзання. При підвищених температурах цій системі ковзання в алюмінії належить близько 40% ліній ковзання.

В металах з ОЦК ґратками ковзання майже завжди йде уздовж напрямку $\langle 111 \rangle$, що відповідає найменшому для повної дислокації вектору Бюргерса $0,5a [111]$. Найбільш щільно спактованими площинами тут є площини $\{110\}$, а площина $\{112\}$ є головною площиною дефекту пакування. Залежно від енергії утворення дефекту пакування, можуть проявлятися ті або інші системи ковзання. Крім того, в ОЦК-

структурах зустрічаються площини ковзання з більшими індексами $\{hkl\}$, при цьому ковзання в них має місце при високих температурах, або при малих швидкостях деформації та будь-яких температурах. Це ковзання зв'язують із поперечним ковзанням гвинтових дислокацій.

Якщо ковзання відбувається в системі $\{112\} \langle 111 \rangle$, то є чотири напрями $\langle 111 \rangle$ (чотири просторові діагоналі куба), кожен з яких є лінією перетинання трьох площин $\{112\}$, так що є 12 фізично виділених систем ковзання. Просторові діагоналі куба є лініями перетину трьох площин типу $\{110\}$ і $\{123\}$, а тому при ковзанні за площиною $\{110\}$ і $\{123\}$ у напрямі $\langle 111 \rangle$ також буде 12 фізично різних систем ковзання. Велика кількість можливих систем ковзання у багатьох ОЦК металах (у заліза, наприклад, навколо кожного із чотирьох напрямів типу $\langle 111 \rangle$ розташовано по 12 площин, що входять у сукупності $\{110\}$, $\{112\}$ і $\{123\}$ які складають 48 систем ковзання) іноді приводить до сильної хвилястості смуг ковзання, що спостерігаються.

В металах з ГЦУ граткою також існує велике різноманіття систем ковзання, яке залежить від співвідношення c/a . Найменший вектор Бюргерса $a/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ лежить у базисній щільно спакваній площині $\{0001\}$. У цьому випадку для однієї площини і трьох напрямів спостерігається три системи ковзання. Наявність розтягнутих дислокацій у площині (0001) , що спостерігаються у таких металах як Co, Zn, Cd, Mg, свідчить про низьку енергію дефекта пакування в цій площині. Відношення $c/a=1,633$ у ГЦУ гратках відповідає ідеальній структурі із щільно спакваних сфер. Для Cd і Zn воно більше 1,633, тому ковзання йде у базисній площині. Незважаючи на те що для Mg і Co відношення $c/a < 1,633$ (1,620), ковзання в площині (0001) все ж відбувається завдяки низькій енергії дефекту пакування. Для Ti і Zr відношення c/a ще менше: відстань між площинами $\{10\bar{1}0\}$ в них менша, ніж між базисними. Відповідно до формули Пайєрлса ковзання в цих металах по площинах $\{10\bar{1}0\}$, які називаються призматичними, все-таки протікає.

Цинк і кадмій мають відносно низьку енергію дефекту пакування, тому для $(a/3) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ дислокацій, розщеплених у базисній площині, поперечне ковзання енергетично вигідно, оскільки розщеплені дислокації при цьому повинні стягуватися. Крім ковзання в базисній площині в ГЦУ кристалах спостерігається також ковзання в площині $\{11\bar{2}2\}$ і в напрямі $(a/3) \langle 11\bar{2}3 \rangle$.

Пластичні властивості матеріалів, як правило, вивчають при випробуванні їх на розтягання або стискання. При цьому будують діаг-

раму напруження - деформація ($\sigma - \varepsilon$), де $\sigma = F/S$ (відношення сили, що розтягує, до площі поперечного перерізу зразка), а $\varepsilon = \Delta/l$ (відносне видовження зразка).

Вид діаграми ($\sigma - \varepsilon$) для монокристалів сильно залежить від орієнтації площин і напрямів ковзання відносно зовнішнього навантаження. Наприклад, при розтяганні кристалів цинку напруження течії при зміні орієнтації змінюється, принаймні, у 6 разів; більше того, при випробуваннях на розтягання кристали можуть подовжуватися на величину від декількох відсотків до декількох сотень відсотків.

Найкращим способом дослідження пластичності металів було б здійснення всіх деформаційних випробувань шляхом зсуву; іноді так і роблять, але звичайно значно більш зручним є проведення випробувань на розтягання. Однак, для того щоб можна було порівнювати поведінку кристалів різних орієнтацій, прийнято перераховувати напруження і деформації уздовж напрямку зсуву в площині ковзання.

На рис.7.1 показаний кристал із площею поперечного перерізу S , до якого прикладене навантаження L , що розтягує. В свою чергу навантаження викликає напруження, що розтягує σ_t . ОХ - напрям ковзання в площині ковзання, а λ - кут між віссю розтягу та напрямом ковзання. Вісь розтягу ОL утворює кут χ з площиною ковзання, тому

площа ковзання дорівнює $S/\sin\chi$. Звідси напруження розтягу в площині ковзання дорівнює

$$\frac{L \sin \chi}{S} = \sigma_t \sin \chi$$

а напруження зсуву по площині ковзання, приведені до напрямку ковзання, становить

$$\tau = \sigma_t \sin \chi \cos \lambda = \sigma_t \cos \varphi \cos \lambda \quad (7.1)$$

де φ - кут між віссю розтягання і нормаллю ОN до площини ковзання, а σ_t - напруження розтягання.

Цей вираз показує, що при деяких умовах напруження τ дорівнює нулю, а саме, у тому випадку, коли вісь розтягання нормальна до площині ковзання, тобто $\lambda = 90^\circ$, або коли вісь розтягання паралельна площині ковзання

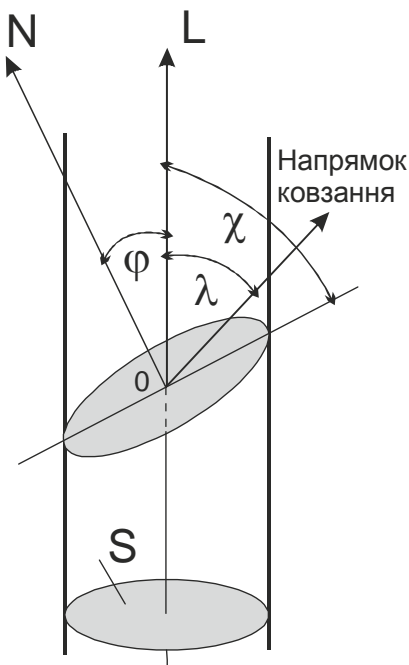


Рис.7.1. До визначення приведенного напруження зсуву по системі ковзання

і $\chi = 0$. Таким чином, для цих двох граничних орієнтацій деформація ковзанням не повинна мати місця, оскільки напруження зсуву в напрямі ковзання дорівнює нулю. З іншого боку, максимальне зсувне напруження має місце, коли $\sin\chi \cdot \cos\lambda = 0,5$, що відповідає значенням кутів χ і λ , рівним 45° . Звідси випливає, що $\tau_{\max} = 0,5\sigma_r$. Множник

$$m = \sin \chi \cos \lambda$$

називають фактором Шміда.

Таким чином, з урахуванням фактора Шміда, при випробуванні монокристалів на розтягання можна знаходити критичні сколювальні напруження $\tau_{кр}$ необхідні для початку ковзання по даній системі деформації.

Величина $\tau_{кр}$ є фундаментальною характеристикою механічних властивостей металу. Експериментальні дані свідчать про те, що $\tau_{кр}$ залишається більш-менш постійною для кристалів одного металу даного ступеня чистоти. Для дуже чистих металів $\tau_{кр}$ настільки малі, що їх пружні властивості проявляються вкрай незначно.

Численні дослідження показують, що на величину $\tau_{кр}$ істотний вплив здійснює ступінь чистоти металу, концентрація легуючих домішок, швидкість деформації, температура та ін.

Подібно напруженню зсуву, зсувна деформація є більш точною характеристикою монокристала, ніж відносне подовження; вона визначається як відносний зсув двох найближчих сусідніх площин ковзання. Під час процесу ковзання відбувається зміна геометрії зразка, у результаті якого кристал, спочатку круглий у поперечному перерізі, стає у міру видовження овальним. Це приводить до повороту напрямку ковзання убік осі розтягання.

Величина деформації зсуву ε визначається через початкову L_0 і кінцеву L_1 довжину зразка, а також через орієнтаційні кути λ і χ співвідношенням

$$\varepsilon = \frac{1}{\cos \chi} \sqrt{\left(\frac{L_1}{L_0}\right)^2 - \sin^2 \lambda} - \cos \lambda \quad (7.2)$$

Таким чином, для монокристалів будують криві $\tau - \varepsilon$ (напруження зсуву по площині ковзання, приведені до напрямку ковзання - зсувна деформація) з даних випробувань на розтягання.

7.2. Деформація двійникуванням

Як вже відзначалося, пластична деформація кристалічних тіл може здійснюватися не тільки ковзанням, але і двійникуванням. Двійникування для кристалів з ОЦК, ГЦК і ГЦУ гратками можна спостерігати при особливих умовах деформування. При цьому, металографічними способами виявляються області, що інакше травляться, ніж навколишній матричний кристал. Відмінними ознаками цих областей є прямолінійність і сувора кристалографічна спрямованість двох паралельних границь. Дифракційними (рентгенівськими та ін.) методами встановлено, що ці області закономірно відрізняються своєю орієнтацією і розташуванням атомів відносно матриці. Розташування атомів усередині цієї області являє собою дзеркальне відбиття розташування атомів у матричному кристалі. Площини дзеркального відбиття, перетинання яких із площиною шліфа мають вигляд прямолінійних границь, є **площинами двійникування**. Так, на рис.7.2, площиною двійникування є площина (111). Переорієнтовані області називають **двійниками**, а процес їхнього утворення **двійникуванням**.

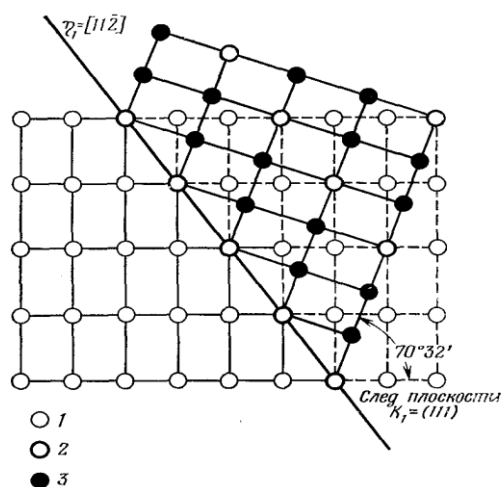


Рис.7.2. Геометрія двійникування в ГЦК гратках. 1 - положення атомів до двійникування; 2 - атоми в співпадаючих положеннях; 3 - двійникові положення атомів

Двійники в кристалах розподіляють на **двійники росту** (виникають при рості кристалу з розплаву, у процесі рекристалізації і відпалу) і **деформаційні двійники**.

Двійникування при деформації - один з механізмів деформації зсуву. Для деформаційного двійникування характерні високі швидкості і виділення енергії у формі звуку з характерним потріскуванням у процесі деформації кристала. Двійникування супроводжується стрибкоподібною зміною деформуючого зусилля.

Двійникування є важливим способом деформації ГЦУ - металів, де існує обмежена кількість систем ковзання, і ГЦК - металів, особливо при низьких температурах і високих швидкостях деформування.

Геометрія процесу двійникування добре відома. Так у ГЦК металах зсув відбувається в напрямках типу (112) за площинами {111},

які у випадку правильного пакування мають послідовність атомних площин $ABCABCABC$. При утворенні двійника ця послідовність змінюється на $ABCABBACBA$. Нижня риска вказує границю двійника, при переході через яку кристал має протилежне пакування відносно області де двійникування не відбулося.

Перехід найкраще видний у перерізі ґратки, нормальному площини двійникування, тобто в площині (211), як це показано на рис. 7.2, де ряди атомів указують напрям слідів щільно спактованих площин (111). Двійниковий зсув у напрямі [112] створює протилежну послідовність пакування шарів у порівнянні з вихідною, так що ґратка двійника є дзеркальним відбиттям ґратки матриці.

Для початку двійникування потрібне більш високе напруження, ніж для ковзання. Однак ці напруження все-таки значно менші теоретичної міцності матеріалу. Отже, механізм, що включає одночасний рух всіх атомів у двійнику, представляється нереальним. Це дає підставу для припущення, що процес двійникування забезпечується дислокаційним механізмом так само як і процес ковзання. Зараз теоретично запропоновано декілька дислокаційних механізмів двійникування. Деякі з них одержали експериментальне підтвердження.

7.3. Деформаційне зміцнення

Численні експериментальні дані показують, що в монокристалах

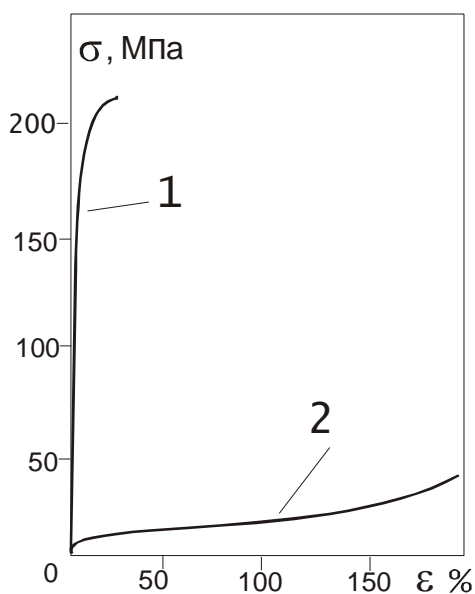


Рис.7.3. Діаграма напруження-деформація полікристала (1) і монокристала (2) магнію

напруження зсуву збільшується з ростом деформації. У цьому полягає явище деформаційного зміцнення, або наклепу. Причини наклепу пов'язані з рухом і взаємодією дислокацій і будуть більш докладно розглянуті нижче.

Полікристали при пластичній деформації також зміцнюються, однак більш інтенсивно, ніж монокристали (рис.7.3). Розглянемо причини такої поведінки полікристалів.

На початкових стадіях навантаження пластична деформація полікристалів у першу чергу відбувається у найбільш сприятливо орієнтованих зернах. В інших зернах вона не виходить за межі пружної.

Виникає нерівномірність розподілу деформацій - одні зерна деформовані тільки пружно, а в інших спостерігаються локальні мікродеформації. За рахунок цього відбувається відхилення від закону Гука. Залежність $\sigma = f(\varepsilon)$ на стадії мікродеформації як правило параболічна.

Коли всі зерна залучені у процес пластичної деформації контакт по границях зерен також зберігається. Для цього потрібно, щоб сусідні кристаліти деформувалися при спільній взаємодії, отже повинні задовольнятися *умови мікроскопічної і макроскопічної суцільності*.

Умова мікроскопічної суцільності, полягає у тому, що під дією зовнішніх сил дислокація не може вийти з кристаліта шляхом утворення зсувної сходинки, тому що цьому заважає сусіднє зерно. Дислокації можуть лише наближатися до границь зерна. Таким чином, дислокації від активних джерел зерна 1 приходять до границі зерна 2, сприятливо орієнтованого для ковзання, і затримуються на границі, створюючи протидіючі напруження і, таким чином, ефективно зміцнюють метал. У міру того, як прикладена напруга зростає, все більше дислокацій досягає границі, а створені ними локальні напруження зростають і стають достатніми для приведення в дію джерела дислокацій у сусіднім зерні.

Таким чином, поширення ковзання від одного зерна до іншого здійснюється шляхом активізації джерел дислокацій у сусідніх зернах під дією концентрації напруження у вершини смуги ковзання у першому зерні. Границі зерен є своєрідними бар'єрам для руху дислокацій і спричиняють так зване бар'єрне зміцнення полікристалів.

В однофазних ОЦК і ГЦК полікристалах бар'єрне зміцнення виявляється невисоким аж до великих напружень і розходження у зміцненні моно- і полікристалів незначне. Тут через велику кількість систем ковзання в сусідніх кристалітах завжди знайдеться сприятлива орієнтація для ковзання.

У гексагональних металах деформованих при кімнатній температурі є тільки одна площина легкого ковзання, і лише деякі зерна орієнтовані сприятливо відносно прикладеного навантаження. Тому полікристалічні зразки зміцнюються набагато швидше, ніж сприятливо орієнтовані для базисного ковзання монокристали.

Умова макроскопічної суцільності матеріалу полягає в тому, що після деформації сусідні кристаліти повинні стикатися без порушення суцільності границь. Для цього, за умовою Мізеса, у кристаліті повинні діяти до п'яти різних систем ковзання. Необхідність множинного ковзання приводить до істотного зміцнення металу. Внесок мульт-

тиковзання або *ефекту пристосування* завдяки множинному ковзанню у зміцнення ОЦК і ГЦК полікристалів набагато більший ніж внесок бар'єрного зміцнення.

Деформаційне зміцнення гексагональних металів визначається в основному наявністю ковзання у небазисних площинах. В металах, де небазисне ковзання дуже обмежене і зустрічається тільки в призматичних площинах (цинк, магній) деформація та пластичність полікристалів залишаються малими. Так при 77 К полікристали цинку руйнуються зовсім крихко, а полікристали магнію - після деформації $\epsilon = 0,03-0,05$. Більш висока пластична деформація до руйнування спостерігається в полікристалічному кадмії, де є присутнім істотно небазисне ковзання по пірамідальній системі $\{1122\} \langle 1123 \rangle$, а комбінація базисного і пірамідального ковзань задовольняє вимозі п'яти незалежних систем ковзання. Слід зазначити, що в ГЦУ полікристалах пластична деформація полегшується за рахунок двійникування, у результаті якого відбувається переорієнтація окремих областей кристала в такі положення, які становляться зручними для ковзання.

7.4. Стадійність пластичної деформації

7.4.1. Основні стадії пластичної деформації

Для пластичних металів і сплавів встановлено, що залежності $\sigma - \epsilon$ і $\tau - \epsilon$ в області пластичної деформації мають стадії, що розрізняються інтенсивністю деформаційного зміцнення. Вивчення явища стадійності (на залежностях напруження - деформація) має важливе значення для розуміння природи формування механічних властивостей металевих матеріалів.

Стадійність пластичної деформації насамперед була виявлена на монокристалах. У 1930 році Г. Закс і Д. Віртс виявили лінійне зміцнення ($\theta = \frac{d\tau}{d\epsilon} = const$) на монокристалах Си, Ag і Au. Фактично це було перше повідомлення про стадію 2 на залежностях напруження-деформація.

Г. Тейлор і С. Елам у 1963 році спостерігали параболічну залежність $\tau - \epsilon$ на металевих кристалах. Стадія з параболічним зміцненням одержала згодом назву стадії 3.

Поступово технологія одержання монокристалів поліпшувалася, підвищувалася і чистота металевих кристалів. У той період Є.Н. Андраде зі співробітниками виявили стадію з нульовим значенням коефі-

цієнта деформаційного зміцнення (стадія 1). Ця стадія, що виникає відразу за границею текучості матеріалу, одержала назву стадії легкого ковзання.

У 1955 році А. Зеєгер зі співробітниками показали, що тристадійний характер залежності напруженість-деформація - легке ковзання, лінійне і параболічне зміцнення - має загальний характер. А. Зеєгер також звернув увагу на існування перехідної стадії (між стадіями 1 і 2). Таким чином, криву деформації чистих металевих ГЦК монокристалів з такою орієнтацією осі деформації, коли діє лише одна система ковзання, можна подати у вигляді, зображеному на рис.7.4.

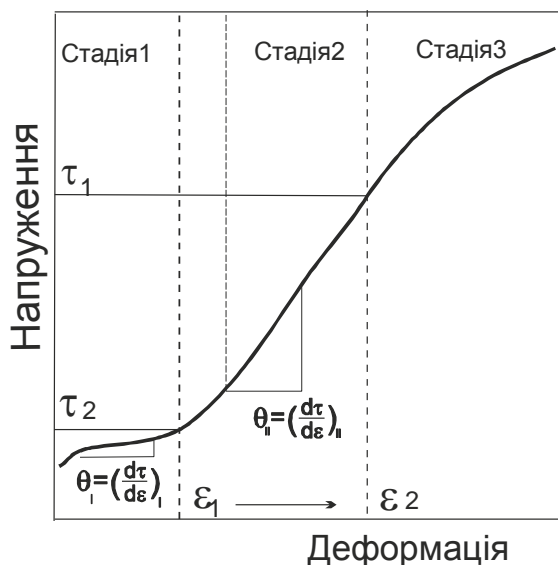


Рис.7.4. Типова крива напруження-деформація для ГЦК кристалів

В 60-х роках було встановлено, що криві деформації монокристалів металів з будь-якими кристалічними ґратками, по-перше, багато в чому схожі і, по-друге, для них характерна стадійність зміцнення.

Більш складно було виявити стадії деформації у полікристалічних матеріалах. Однак, уже в 60-х роках на впорядкованих сплавах з ОЦК і ГЦК структурами була виявлена стадійність зміцнення. На кривій деформації полікристалічних металів були виділені перехідна стадія, стадії 2 і 3. Стадія легкого ковзання (стадія 1) у

полікристалах не виявлялася.

Наприкінці 80-х років Н.А. Конєва зі співробітниками на підставі аналізу великого масиву даних отриманих ними при дослідженні монокристалів різних орієнтації та полікристалів різних металів і сплавів показали, що в найбільш загальному випадку залежності $\sigma = f(\varepsilon)$ і $\tau = f(\varepsilon)$ є чотиристадійними (рис.7.5). Виділяються такі стадії: перехідна (II), що слідує за границею текучості і демонструє або зростання, або зменшення коефіцієнта деформаційного зміцнення матеріалу; відразу за нею йде стадія 2 з високим постійним або майже постійним високим зміцненням; на наступній стадії 3 коефіцієнт зміцнення зменшується (залежність $\sigma = f(\varepsilon)$ на цій ділянці носить параболічний або близький до нього характер); нарешті за стадією 3 починається стадія 4 з дуже низьким і постійним коефіцієнтом зміцнення металу.

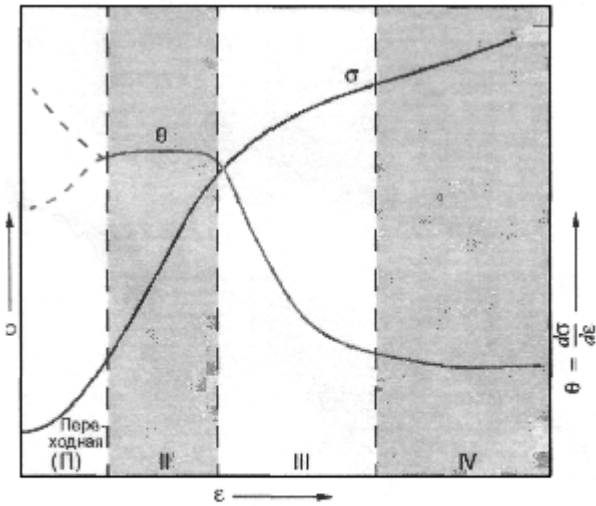


Рис. 7.5. Типова чотирьохстадійна крива напруження-деформація і залежність $\theta = f(\epsilon)$

Ця загальна картина в конкретних окремих випадках має деякі особливості. По-перше, перехід від стадії до стадії може бути різким або розмитим, а поведінка коефіцієнта зміцнення на сусідніх стадіях може розрізнятися сильно, або слабкіше. По-друге, перехідній стадії в деяких випадках передують стадія легкого ковзання - стадія 1. Вона спостерігається лише в монокристалах деяких орієнтацій. По-третє, слідом за стадією 4 можуть спостерігатися наступні стадії, які поки що мало вивчені. По-четверте, існують зовсім унікальні аномальні випадки, коли на кривих зовсім відсутні деякі з основних стадій, наприклад стадія 2. Підкреслимо, що зміна коефіцієнта зміцнення з деформацією носить у загальному випадку квазіосцилюючий характер: спостерігається чітке чергування типу стадій - за стадією з падаючим (або зростаючим) θ йде стадія з постійним θ , потім знову з падаючим, знову з постійним і таке ін.

Стадійність кривих деформації є загальною властивістю полікристалів у широкому інтервалі розмірів зерен. Наприклад, у досліджах на полікристалічному сплаві Ni_3Fe , що впорядковується, цей інтервал охоплює два порядки розмірів зерен - від 20 до 2000 мкм. Чим більше розмір зерен, тим чіткіше виявляється стадійність. При розмірах зерен більше 1500 мкм залежність $\sigma = f(\epsilon)$ починає здобувати риси властиві монокристалом. Стан сплаву з дальнім атомним порядком (упорядкований сплав) характеризується більш чітким розділенням стадій зміцнення. При цьому вплив розмірів зерен на характер стадійності значно слабкіший, ніж у неупорядкованому стані сплаву.

Картина багатостадійності настільки ж характерна для монокристалів з різною орієнтацією осі деформації, як і для полікристалів. Перехідна стадія і стадії 2, 3 і 4 мають місце для більшості орієнтацій. Стадія 1 у чистому вигляді спостерігається лише в монокристалах з такою орієнтацією осі деформації, коли в них діє лише одна система ковзання. Відзначимо, що останнім часом з'явилися повідомлення про спостереження наступної стадії кривої деформації - стадії 5.

Картина багатостадійності настільки ж характерна для монокристалів з різною орієнтацією осі деформації, як і для полікристалів. Перехідна стадія і стадії 2, 3 і 4 мають місце для більшості орієнтацій. Стадія 1 у чистому вигляді спостерігається лише в монокристалах з такою орієнтацією осі деформації, коли в них діє лише одна система ковзання. Відзначимо, що останнім часом з'явилися повідомлення про спостереження наступної стадії кривої деформації - стадії 5.

7.4.2 Причина стадійності пластичної течії

В результаті численних досліджень було встановлено, що зі збільшенням деформації металевих матеріалів збільшується не тільки число дислокацій, але і тип їх просторового розподілу. Була створена класифікація дислокаційних структур і встановлена послідовність їхньої еволюції при деформації. Ці характерні типи розподілів дислокацій називаються *дислокаційними субструктурами*.

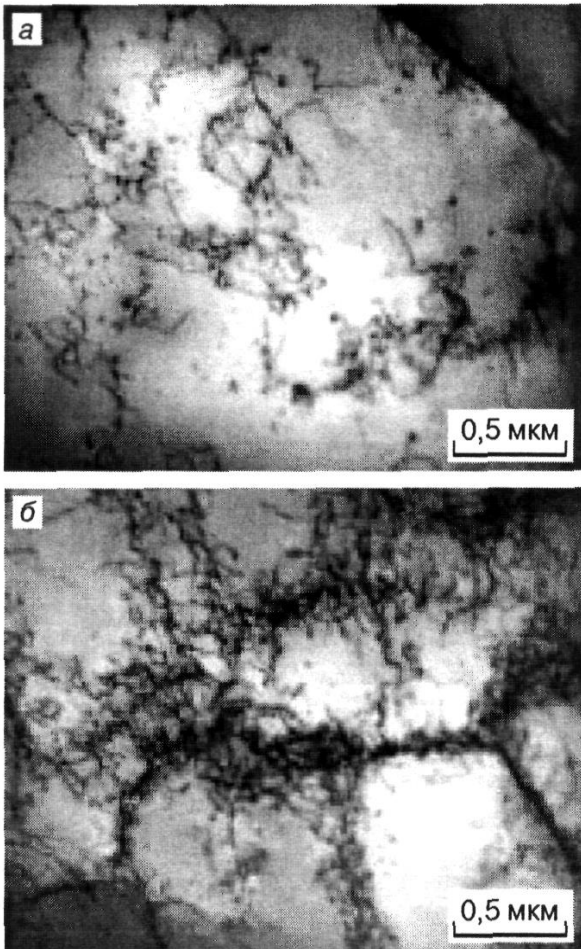


Рис. 7.6. Клубкова (а) і коміркова (б) дислокаційна субструктура

На рис. 7.6 представлені два типи дислокаційних субструктур: *дислокаційні клубки* (а) і *дислокаційні осередки* (б). Клубки являють собою досить щільні утворення з дислокацій. Окремі клубки не зв'язані між собою. З розвитком деформації число дислокацій збільшуються і клубки зникають один з одним, що створює ноздрувату дислокаційну субструктуру. Найбільш характерними для ноздруватої субструктури є висока густина дислокацій у її стінках і майже повна їхня відсутність усередині осередків. На рис. 7.7 представлені інші характерні типи дислокаційних структур.

Було встановлено, що дислокаційні субструктури у міру розвитку деформації виникають не випадково, а в певній послідовності. На кожній стадії деформації в матеріалі, як правило, присутні два типи субструктури. У міру розвитку деформації в межах відповідної стадії об'ємна частка одного з них зменшується, а іншого збільшується. Так, наприклад, на стадії II упорядкованого сплаву Ni_3Fe з розвитком деформації об'ємна частка клубкової субструктури зменшується, а ноздруватої зростає. Закінчення стадії збігається зі зникненням одного типу субструктури і заповненням усього об'єму матеріалу іншим типом. Потім з'являється

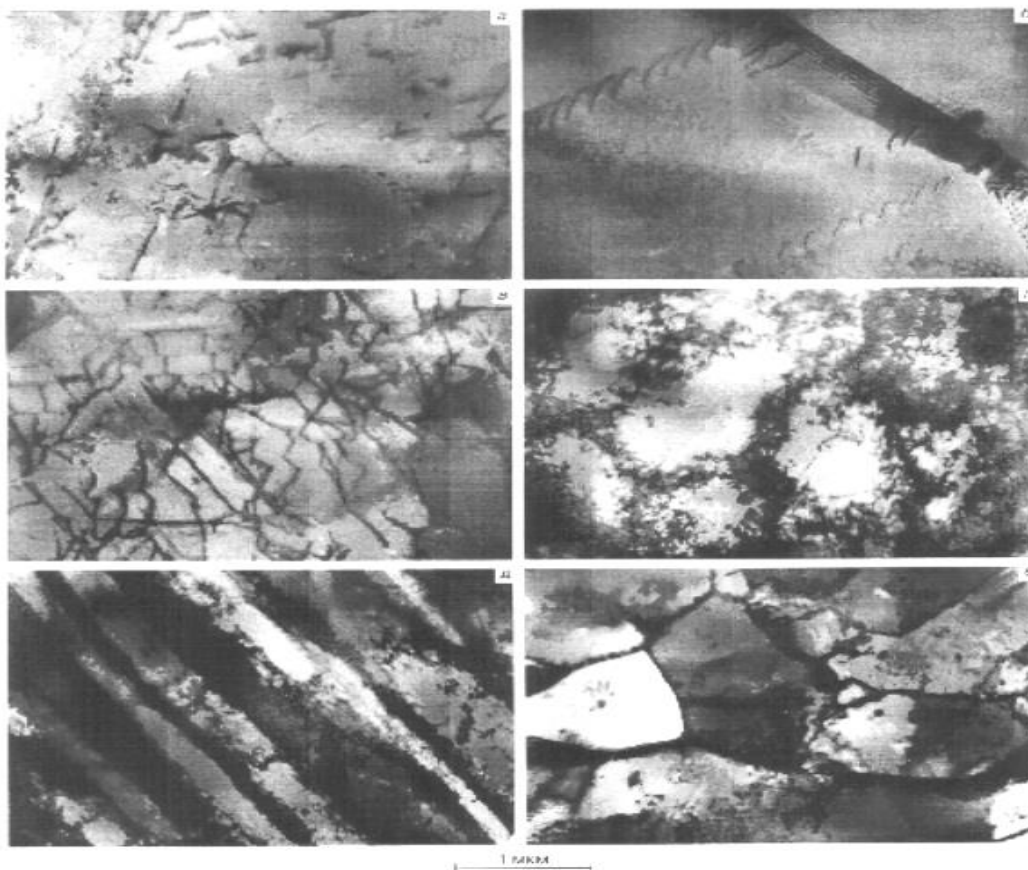


Рис.7.7. Характерні типи дислокаційних структур: а - хаотичний розподіл дислокацій, б - скупчення, в - сітчаста субструктура, г - дезорієнтовані комірки, д - мікросмугова субструктура, е - фрагментована

новий, черговий тип субструктури і починається нова стадія. Таким чином, найбільш загальною рисою картини зміни стадій деформації є присутність на кожній стадії двох типів дислокаційної субструктури, тобто своєрідна двофазність дефектної підсистеми матеріалу. Стадії пластичної деформації зобов'язані своєю появою закономірностям еволюції дислокаційних субструктур. Утворення, розвиток і закономірна зміна субструктур керують появою, розвитком і зміною стадій пластичної деформації матеріалу.

7.4.3 Нагромадження дислокацій і стадії пластичної деформації

Одним з важливих параметрів дислокаційної структури є густина дислокацій ρ , які накопичуються в матеріалі в процесі його деформації. Густина дислокацій дорівнює загальній довжині дислокаційних ліній в одиниці об'єму матеріалу. Цю величину називають *скалярною*

густиною дислокацій, оскільки в цьому випадку підрахунок густини дислокацій ведеться без врахування знака дислокацій. Але дислокації можуть бути різного знака (+ або -). Відповідно вводиться поняття ρ_+ і ρ_- дислокацій. Важливою характеристикою дислокаційної структури є надлишкова густина дислокацій $\rho_0 = \rho_+ - \rho_-$, що характеризує пластичний вигин кристалічних ґраток і може бути визначена за його градієнтом $d\varphi/dl$ (поворот, що припадає на одиницю довжини): $\rho_0 = \frac{1}{b} \frac{d\varphi}{dl}$, де b - вектор Бюргерса. У цьому випадку надлишкова густина дислокацій безпосередньо пов'язана з радіусом кривини кристала R і середньою кривиною χ кристалічних ґраток: $\chi = 1/R = b\rho_0$.

Значення ρ_0 характеризує ступінь поляризації просторово розподіленого дислокаційного заряду і є локальною величиною. Коли деформації невеликі, дефектів мало, кристалічні ґратки спотворені дуже незначно (тобто відсутні локальні дезорієнтації одних частин кристала відносно інших), значення ρ_0 близьке до нуля. Зі збільшенням деформації ρ_0 може зростати.

Скалярна і надлишкова густина дислокацій та їх зміна з ростом деформації чітко пов'язані зі стадійністю кривої течії. Скалярна густина дислокацій зі зростанням величини деформації змінюється то-тожко з напруженням течії σ , а швидкість її зміни $d\rho/d\varepsilon$ - з коефіцієнтом зміцнення θ . Відзначимо, що на стадії II швидкість накопичення скалярної густини дислокацій досягає максимальної величини, на стадії III різко знижується, а на стадії IV виходить на постійне (низьке) значення. Зменшення швидкості накопичення скалярної густини дислокацій пов'язане з інтенсивним розвитком процесу анігіляції дислокацій протилежних знаків.

Скалярна густина дислокацій є важливим параметром, що контролює еволюцію дислокаційної субструктури та стадійність пластичної течії металу. Встановлено, що як у монокристалах, так і в полікристалах з різним розміром зерен новий тип субструктури і відповідно нова стадія пластичної деформації виникають при досягненні певного значення скалярної густини дислокацій. Це значення густини дислокацій є критичним, оскільки приводить до перетворення однієї субструктури в іншу, що супроводжується появою нової стадії пластичної течії.

Дислокації неоднорідно розподілені за об'ємом матеріалу. Скалярна густина дислокацій, що вимірюється локально, для окремих складових субструктури, тобто в різних типах одночасно існуючих

дислокаційних структур, виявляється різною. Вона завжди вища в кожній наступній субструктурі в порівнянні з попередньою.

Надлишкова густина дислокацій на початку пластичної деформації матеріалу практично дорівнює нулю. Вона починає помітно відрізнятися від нуля лише до завершення стадії II. Швидкість її накопичення $dp_0/d\varepsilon$ досягає максимуму до середини стадії III і спадає до постійної величини перед початком стадії IV (рис. 7.5). Як вже вказувалося, утворення надлишкової густини дислокацій свідчить про розвиток процесів анігіляції дислокацій протилежних знаків. З інтенсивною анігіляцією дислокацій протилежних знаків пов'язане зменшення швидкості накопичення скалярної густини дислокацій починаючи зі стадії III. Відмітимо, що поява цієї стадії пов'язана з початком формування дезорієнтованих дислокаційних структур. При утворенні таких дислокаційних субструктур сусідні ділянки деформованого матеріалу виявляються дезорієнтованими на деякий кут. При деформаціях $\varepsilon > 20\%$ така дезорієнтація може досягати значень $5-10^\circ$ і більше.

Близькість швидкостей накопичення скалярної і надлишкової густини дислокацій на стадії IV вказує на те, що майже всі дислокації що з'явилися на стадії IV анігілюють і зберігається лише надлишок дислокацій одного знака в локальних об'ємах деформованого матеріалу. Таким чином, накопичення надлишкової густини дислокацій також корелює зі стадіями кривої течії. На стадії IV значно ускладнюється характер вигину кристалічних ґраток.

7.4.4 Стадії деформації та субструктурне зміцнення

Дислокації, що рухаються в кристалі, зазнають опір, обумовлений наявністю інших дислокацій. Тому для подальшої деформації матеріалу необхідно збільшувати напруження. Це явище називається **субструктурним зміцненням**. Воно практично повністю визначає зміцнення чистих металів.

Опір руху дислокації обумовлений в основному наявністю сукупного пружного поля всіх інших дислокацій, а також утворенням дислокаційних бар'єрів. Якщо ймовірність утворення дислокаційних бар'єрів пропорційна загальній густині дислокацій, то характер пружних полів дислокацій залежить від типу їхнього просторового розподілу (типу субструктури).

Рушійною силою перебудови дислокаційних субструктур є прагнення дислокаційного ансамблю до відносного мінімуму енергії.

При одній і тій же густині дислокацій ρ реалізується такий їх просторовий розподіл, який відповідає найменшій енергії. Так, при тому самому значенні ρ ноздрювата субструктура відповідає меншій енергії, ніж клубкова. Відповідно, ноздрювата субструктура зі збільшенням деформації розвивається, а клубкова зникає. У новій субструктурі (ноздрюватій) тепер вже саме її параметри будуть визначати опір руху дислокацій і, отже, нову стадію зміцнення матеріалу.

Таким чином, у загальному випадку залежність σ - ε складається із чотирьох стадій, що розрізняються інтенсивністю зміцнення металу. Стадії пластичної деформації зобов'язані своєю появою закономірностям еволюції дислокаційних субструктур. Перехід від однієї стадії пластичної деформації до іншої обумовлений перетвореннями в дислокаційній підсистемі кристала. Ці перетворення контролюються внутрішнім параметром дефектної системи - скалярною густиною дислокацій, величина якої визначається як зовнішнім силовим впливом, так і процесами гальмування руху дислокацій і їх анігіляцією.

7.5. Руйнування металів і сплавів

Руйнування металів і сплавів відбувається шляхом утворення і розвитку тріщин. Руйнування прийнято класифікувати з урахуванням величини пластичної деформації, що передувала руйнуванню, а також з урахуванням характеру поширення тріщини в металі.

Якщо руйнуванню передувала значна пластична деформація, руйнування називають **в'язким**, якщо ж пластична деформація становила менше ніж 1-2%, руйнування називають **крихким**.

Крихке руйнування найчастіше відбувається по певним кристалографічним площинам усередині зерен – так зване **транскристалітне руйнування**. У ряді випадків крихке руйнування може відбуватися і по границям зерен - **інтеркристалітне руйнування**.

В'язкому руйнуванню передують значна (часто до 100% і більша) пластична деформація. Мікроструктура поверхні руйнування має складний характер, який включає ділянки транскристалітного та інтеркристалітного зламу.

Помічено, що багато металів при зниженій температурі схильні до крихкого руйнування при напругах, значно менших теоретичної міцності металу. Цю особливість пояснює феноменологічна теорія крихкого руйнування. Вона визначає критичний стан, при якому спостерігається катастрофічно швидке поширення тріщини. Руйнування

твердих тіл - структурно чутливий процес, однак основи теорії руйнування розвинені без урахування структури на основі механіки суцільних середовищ. У рамках цієї теорії Гриффітсом отримана формула для критичного напруження росту тріщини $\sigma_{кт}$

$$\sigma_{кт} = \sqrt{\frac{2Ee_n}{\pi l}}, \quad (7.3)$$

де E - модуль Юнга; e_n - поверхнева питома енергія, яка дорівнює роботі, необхідній для створення одиниці поверхні при руйнуванні; l - довжина тріщини.

З формули видно, що у процесі розвитку тріщини (збільшенні її довжини) необхідне напруження зменшується, тобто поширення тріщини – процес що прискорюється. Феноменологічна теорія крихкого руйнування не розглядає причин утворення тріщин, а заснована на їхній наявності.

Фізичний механізм утворення тріщин пояснює теорія дислокацій. Накопичено досить багато експериментальних даних, які підтверджують запропоновані можливі механізми утворення зародків тріщин. Показано, що і крихкому руйнуванню в кристалах передують певна пластична деформація. Відповідно до найпростішої моделі Стромта перед різними перешкодами утворюються плоскі скупчення ковзних дислокацій. Це приводить до значної концентрації напружень, яких достатньо для утворення тріщини (рис.7.8, а). Перешкодами, що викликають утворення дислокаційних скупчень, можуть бути дислокації в пересічних площинах, дислокаційні стінки, границі двійників, субзерен, зерен, міжфазні границі, сторонні включення і таке ін. У площині, перпендикулярній площині ковзання, починають діяти напруги, що розтягують, які досягають величини теоретичного руйнівного напруження. Встановлено, що напруження, під дією якого відбувається руйнування, досягає максимальної величини в напрямі під кутом у 70^0 до площини ковзання, в якому і розповсюджується тріщина.

Відповідно до іншого механізму, запропонованому Коттреллом, дислокації рухаються у двох пересічних смугах ковзання, зливаються уздовж лінії перетинання й утворюють дислокацію, що розколює (рис.7.8, б). У залізі цьому процесу відповідає дислокаційна реакція $0,5\bar{a}[111]+0,5\bar{a}[111]\rightarrow\bar{a}[001]$, що приводить до утворення тріщини в площині (001), що є площиною відколу.

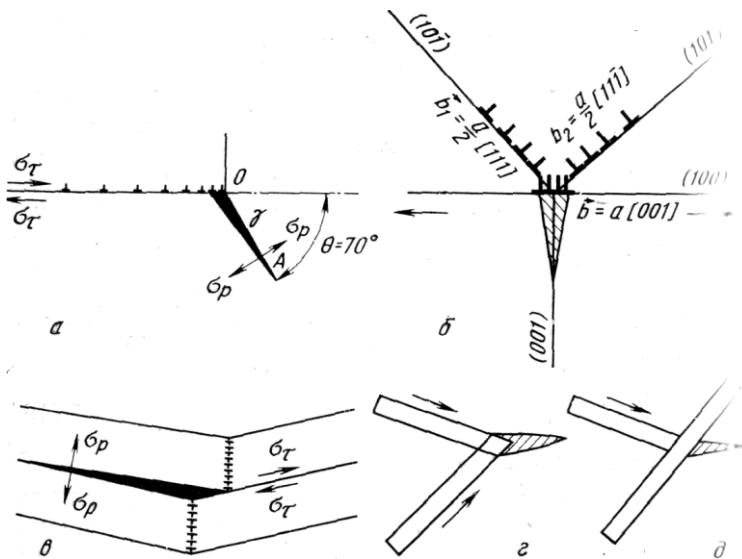


Рис. 7.8. Схеми дислокаційних механізмів утворення субмікротріщин: *а* - модель Зінера, Мотта і Стро; *б* - модель Коттрелла; *в* - модель розриву дислокаційної стінки; *г* - схема утворення тріщини при зустрічі двох двійників; *д* - схема гальмування одного двійника другим

розрив дислокаційної стінки: частини дислокаційних стінок розходяться, а нормальні до площини ковзання напруження σ_p , які збільшуються зі зростанням кута дезорієнтації, викликають появу тріщини.

Часто зародження тріщин спостерігається у місці зустрічі двійника деформації з якимось важко проникним бар'єром: границею зерна або іншим двійником (рис. 7.8 г, д). Двійники поширюються з високою швидкістю і виникаючи при зіткненні з перешкодою напруги не встигають релаксувати.

У полікристалах при високих температурах зародження тріщин

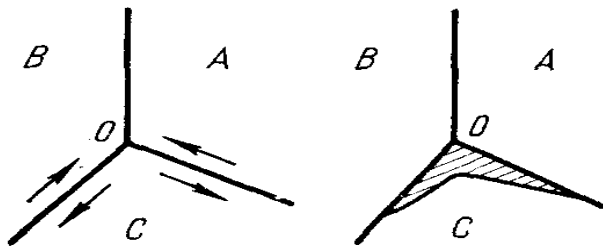


Рис.7.9. Схема зародження тріщини на стику трьох зерен за рахунок міжзеренних зміщень: *а* - до початку зміщення (стрілками показані напрями зміщення); *б* - після утворення тріщини

Багаторазове повторення реакції приводить до злиття дислокацій $a[001]$, викликаючи утворення зародкової тріщини Гріффітса. Ця схема не вимагає наявності бар'єрів для дислокацій.

Зародження тріщин у металах з ГЩУ ґратками спостерігається в результаті переміщення дислокацій за базисними площинами з утворенням дислокаційної стінки (рис. 7.8, в). Величина дотичних напружень може виявитися настільки значною, що відбудеться

можливе в результаті міжзеренних зсувів (рис.7.9). На стику трьох зерен утворюється мікротріщина, що надалі може поширюватися як тріщина Гріффітса.

7.6. Надпластичність

Пластичні властивості полікристалів дозволяють при звичайних умовах деформування

одержати величину відносної деформації 20-30% в найкращому випадку. Для сприятливо орієнтованих монокристалів з малим числом систем ковзання можна одержати подовження матеріалу у 2-4 рази. Однак, у деяких сплавах з особливим структурним станом і особливими умовами деформації можна домогтися дуже високої пластичності з подовженням у 10-30 і більше разів, при цьому за допомогою дуже малих зусиль.

Явище надпластичності було відкрите А.А. Бочваром і З.А. Свідерською у 1945 р. при дослідженні евтектоїдного сплаву $Zn+22\% Al$ у якому попередньо була створена ультрадрібнозерниста структура. Інтенсивне вивчення цього явища дозволило встановити основні умови прояву надпластичності. Ними є: 1) малі розміри кристалітів (1 – 10 мкм); 2) мала (тим менша, чим більший розмір кристалітів) швидкість деформування (в інтервалі $10^{-4} - 10^{-1} \text{ с}^{-1}$); 3) відносно високі температури деформування (більш ніж 0,5 від температури плавлення $T_{пл}$); 4) відносно малі напруги, які викликають деформування.

Найбільшу надпластичність мають двофазні сплави із приблизно рівною кількістю фаз і однорідним їх розподілом. Наявність частинок двох фаз приводить до гальмування процесу рекристалізації і тим самим до збереження ультрадрібнозернистості в процесі надпластичної течії матеріалу.

Найважливішою особливістю надпластичності є рівномірність пластичної течії та нечутливість до способу деформації (розтягання, стиску, крутінню).

А. А. Бочвар вже в перших публікаціях (1945- 1946 р.) висловив припущення про те, що надпластична течія повинна включати два процеси: а) міжзеренне переміщення або зернограничне ковзання; б) заліковування мікронесуцільностей (субмікропор), що виникають на границях зерен у процесі зернограничного ковзання. Пізніше цей процес, що забезпечує цілісність матеріалу та пристосування поверхонь кристалітів, які граничать між собою, і здійснюваний дифузійним масоперенесенням у полі напруг (дифузійною повзучістю), був названий акомодативним. У двофазних сплавах, на думку А.А. Бочвара, дифузійне масоперенесення реалізується за рахунок розчинення прикордонних об'ємів зерен однієї фази в прикордонних об'ємах сусідніх зерен другої фази, дифузією через об'єм зерен цієї другої фази та осадженням на інших зернах першої фази.

Ці припущення щодо основних механізмів надпластичності пізніше були підтверджені експериментально.

Надпластична деформація розглядається як один з перспективних методів обробки металів. Але, поряд з явно позитивними сторонами, цей метод має і ряд недоліків, які перешкоджають його масовому використанню.

Найбільш важливими перевагами надпластичності є такі:

1. Високе деформування сплавів дозволяє забезпечити точне відтворення форми виробів складної конфігурації за одну операцію.

2. Дуже невеликі зусилля, необхідні для надпластичної деформації, дозволяють збільшити розміри виробів, що оброблюються на устаткуванні тієї ж потужності, а також використовувати метод вакуумної формозміни.

3. У деяких випадках надпластична деформація дозволяє уникнути різної товщини виробів, що часто зустрічається при глибокій витяжці.

4. Практична відсутність залишкової пружної макро- і мікронапруги, викликаних особливостями надпластичної течії, забезпечує стабільність розмірів і форми виробів, а також їх високі антикорозійні властивості.

5. Рівноосність і ультрадрібнозернистість структури при слабкій текстурі забезпечує сприятливий комплекс механічних властивостей.

До основних недоліків методу можна віднести наступне:

1. Мала швидкість деформації, при якій метали і сплави проявляють надпластичність. Так, ступінь деформації у 200 % при швидкості деформації 10^{-4} с^{-1} досягається за 5 годин, а при швидкості 10^{-1} с^{-1} – за 20 секунд.

2. Необхідність одержання сплавів з ультрадрібним зерном (1-10 мкм), розмір якого повинен зберігатися практично протягом усього процесу надпластичної деформації.

3. Необхідність застосування гарячого інструменту, температура якого повинна зберігатися протягом усього процесу деформування.

4. Необхідність перебування виробу в матриці до температури втрати надпластичності. У протилежному випадку, будучи нагрітими до стану надпластичності, вироби по виходу з матриці можуть змінити свої розміри і форму при будь-якому випадковому невеликому зусиллі.

Зараз розроблений цілий ряд сплавів, що мають властивості надпластичності. В основному це двофазні сплави, наприклад: Zn - 22% Al, Al - 6% Cu - 0,5% Zr, W - 15% Re, Ti - 6% Al - 4% V, Fe - 26% Cr - 6,5% Ni - 0,6% Ti - 0,1% Al - 0,2% C.

8.1. Елементарні процеси усунення дефектів

Стан зміцненої (наклепаної) речовини термодинамічно нестійкий при всіх температурах. Вільна енергія такої речовини більша, ніж відпаленої за рахунок енергії дислокацій і точкових дефектів, уведенних при деформації. Характер розподілу дефектів кристалічної структури, внесених деформацією, досить різноманітний. Ці дефекти усуваються при нагріванні шляхом різних елементарних процесів, що відбуваються з різною швидкістю, у різних температурних інтервалах і з різною енергією активації.

Можна навести послідовність елементарних процесів, що відбуваються при нагріванні деформованого металу і ведуть до зменшення його енергії.

1) Дифузія точкових дефектів і їхній стік (зі зникненням) на дислокації і границі, що супроводжується попутною анігіляцією частини вакансій з міжвузловими атомами, а також утворенням комплексів і груп із точкових дефектів.

2) Перерозподіл дислокацій простим і поперечним ковзанням, що супроводжується анігіляцією частини дислокацій протилежних знаків і звуженням дислокаційних петель.

3) Перерозподіл дислокацій переповзанням, що приводить у сполученні із процесами ковзання дислокацій, до «сплющення», а в окремих випадках, навпаки, до розсіпання дислокаційних стінок і їхньої кристалографічної переорієнтації.

4) Формування малокутових границь, пов'язане із процесами, перерахованими в п. 2 і 3.

5) Міграція малокутових і міжзеренних багатокутових границь у деформовану матрицю з попутним поглинанням («вимітанням») дефектів.

6) Міграція міжзеренних границь між рекристалізованими зернами та укрупнення останніх.

Необхідно підкреслити, що внаслідок недостатньої вивченості багатьох із зазначених елементарних процесів, ця схема має умовний характер.

Залежно від ступеня і характеру деформації, температури, швидкості та тривалості нагрівання, природи і чистоти матеріалу, а також інших факторів, наведені елементарні процеси можуть відбуватися

послідовно або накладатися один на іншій. Внаслідок цього, усунення слідів наклепу в структурі та у властивостях металу (сплаву) може протікати різними шляхами з різною повнотою.

Розрізняють наступні стадії процесу усунення слідів наклепу при нагріванні (у порядку підвищення енергії активації процесів).

1. Повернення: *а) відпочинок; б) полігонізація.*

2. Рекристалізація: *а) первинна рекристалізація; б) збірна рекристалізація; в) вторинна рекристалізація.*

8.2. Повернення

Повернення являє собою багатостадійний процес і містить у собі всі елементарні процеси, які відбуваються до початку рекристалізації.

Під поверненням варто розуміти процес підвищення структурної досконалості наклепаного металу шляхом перерозподілу і зменшення концентрації точкових дефектів, а також перерозподілу та часткової анігіляції дислокацій без утворення нових границь (так званий відпочинок) або з утворенням і міграцією тільки малокутових границь (так звана полігонізація).

8.2.1 Відпочинок

До відпочинку відноситься перерозподіл і зменшення концентрації точкових дефектів шляхом їх анігіляції і стоку, а також процеси перерозподілу дислокацій їхнім консервативним рухом без утворення нових границь.

Детальний перелік елементарних процесів, які варто віднести до відпочинку, не є загальноприйнятим. Складність полягає у тому, що пряме виявлення більшості дефектів, які усуваються при відпочинку, і насамперед точкових досить важке, а непряме - не завжди однозначне. Частково вихід знайдений у тому, що за допомогою опромінення частинками або гартуванням від високих температур у матеріал вводять тільки точкові дефекти. Аналізуючи потім зміни фізичних властивостей (головним чином електроопір та густину) при нагріванні таких матеріалів, установлюють температурні інтервали, кінетику та енергію активації процесів кінетики цих точкових дефектів, а потім переносять ці дані на деформовані матеріали.

При вивченні ефекту повернення в деформованих матеріалах корисну інформацію відносно протікання того або іншого елементар-

ного процесу можна одержати паралельним вивченням зміни електроопору, твердості, границь текучості та пружності, форми ліній на рентгенограмах полікристалів (або окремих рефлексів від монокристалів), даних калориметричного аналізу виділення накопиченої енергії деформованих металів при нагріванні, зміни густини, а також внутрішнього тертя матеріалу.

Відомо як впливають дефекти того або іншого типу на дану властивість. Так, на величину електроопору найсильніше впливає концентрація точкових дефектів, на границю текучості та форму рентгеновських ліній - густина і характер розподілу дислокацій, на межу пружності та внутрішнє тертя - характер закріплення дислокацій, на густину матеріалу - концентрація вакансій і міжвузлових атомів. Характерна риса повернення полягає у тому, що процес не має інкубаційного періоду. Швидкість його максимальна в початковий момент часу і далі експоненціально спадає. Повне відновлення властивостей на стадії відпочинку до властивостей відпаленого металу відбувається тільки в тих випадках, коли деформація відбувалася легким ковзанням по одній системі кристалографічних площин. Якщо ж у ковзанні приймало участь декілька систем, то повернення властивостей на стадії відпочинку може бути лише частковим навіть при відносно незначному ковзанні у вторинних системах ковзання.

8.2.2 Полігонізація

Полігонізація - найбільш низькотемпературний із процесів що змінює структуру деформованого матеріалу при нагріванні. Дуже наочно дислокаційний механізм полігонізації описується на найпростішому прикладі деформованого вигином (тобто легким ковзанням, що відповідає першій стадії зміцнення) монокристала, який містить надлишкове число крайових дислокацій одного знака (рис. 8.1). Підвищена енергія кристала включає власну енергію дислокацій, а також

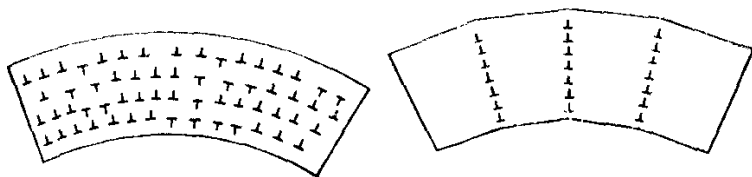


Рис. 8.1. Схема розподілу дислокацій в деформованому згині кристалі: ліворуч - до полігонізації; праворуч - після завершення цього процесу

додаткову енергію взаємного відштовхування дислокацій одного знака, що лежать у загальних площинах ковзання. При відпалюванні дислокації перегруповуються і частково анігілюють. Надлишкові

крайові дислокації одного знаку, за рахунок пружної взаємодії, ковзають уздовж площин ковзання і потім переповзають, створюючи нові плоскі границі нахилу, перпендикулярні площині ковзання (рис. 8.1). Характерною рисою дислокаційних субграниць що виникли у такий спосіб, є їхня мала кривина і тому мала рухливість. Области кристала, відділені цими малокутовими границями і вільні від дислокацій, являють собою блоки або полігони. Методами металографії були отримані експериментальні підтвердження вибудовування дислокацій у плоскі субграниці.

Таким чином, спочатку під полігонізацією розуміли процес перерозподілу дислокацій ковзанням і переповзанням у кристалі, деформованому легким ковзанням, при його нагріванні, що приводить до розбивання кристала на полігони - області, вільні від дислокацій і відділені одна від одної дислокаційними (малокутовими) границями, нормальними до первинних площин ковзання. Границі полігонів у цьому випадку створюються заново в процесі полігонізації. У деформованому стані цих границь не було.

Пізніше поняття полігонізація розширилося. Під нею стали розуміти процес перерозподілу дислокацій, який приводить до утворення субзерен у деформованих до будь-якого ступеню (у тому числі множинним ковзанням) моно- і полікристалах, малокутові границі яких складаються із сіток, що включають і гвинтові і крайові дислокації, при складному характері дезорієнтації сусідніх полігонів.

У випадку нагрівання деформованого матеріалу з ноздрюватою структурою (випадок, що найбільш часто зустрічається) полігонізація полягає в сплющенні об'ємних дислокаційних сплеть - стінок, що обмежують осередки, і перетворенні сплеть у плоскі субграниці,

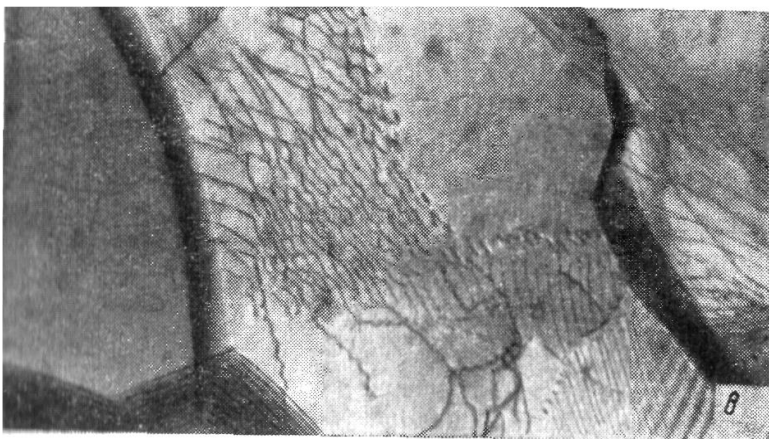


Рис.8.2. Полігонізована структура алюмінію після нагрівання при 543 К (збільшення-25000)

що складаються з дислокаційних сіток (рис. 8.2). При цьому осередки перетворюються в субзерна.

Таким чином, розходження, що існують в характері полігонізації, залежно від характеру вихідної дислокаційної структури деформованого матеріалу дозволяють ввести поняття про два типи

полігонізації - *стабілізуючу та передрекристалізаційну*.

Під стабілізуючою полігонізацією розуміють процес перерозподілу дислокацій при нагріванні деформованого матеріалу з однорідною дислокаційною структурою, утвореною дією невеликого числа систем ковзання, що приводить до анігіляції дислокацій протилежних знаків і до утворення нових малокутових (малорухомих) стійких субграниць малої кривизни. Процес є конкуруючим з рекристалізацією.

Передрекристалізаційна полігонізація - процес перерозподілу дислокацій при нагріванні деформованого матеріалу з ноздрюватою структурою, що приводить до часткової анігіляції дислокацій у стінках дислокаційних осередків і до сплюснення цих стінок. Стінки перетворюються у плоскі субграниці з відносно великою кривиною. Осередки перетворюються при цьому в субзерна, що по-різному орієнтовані один відносно іншого. Процес є початковою стадією первинної рекристалізації. Крім формування субзерен, полігонізація включає і стадію їх укрупнення.

8.2. Рекристалізація

Наступною після полігонізації стадією зміни структури деформованих металів і сплавів при нагріванні є первинна рекристалізація. При цьому відбувається найбільш радикальне зменшення об'ємної енергії деформованих кристалитів за рахунок зменшення числа дефектів структури, внесених деформацією, і відновлення структури та властивостей недеформованого матеріалу.

Сутність процесу полягає в тому, що в деформованій матриці формуються та ростуть за рахунок цієї матриці центри рекристалізації (зародки) - ділянки з неспотвореною решіткою, відділені від матриці багатокутовими границями. Зі зникненням деформованої матриці первинна рекристалізація завершується (рис. 8.3)

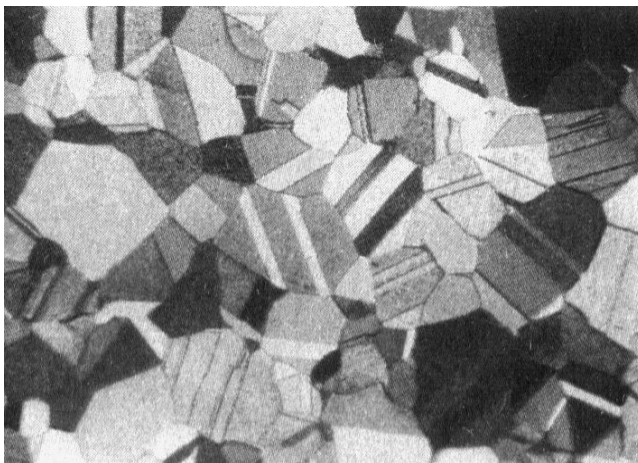


Рис. 8.3. Рекристалізована α -бронза. Паралельні смуги в зернах пов'язані з утворенням двійників

Зі зникненням деформованої матриці первинна рекристалізація завершується (рис. 8.3)

Рушійною силою первинної рекристалізації є надлишкова об'ємна енергія матеріалу, накопичена в процесі пластичної деформації. Ця енергія

майже цілком локалізована у пружних полях, які оточують дислокації, уведені при деформації.

Первинна рекристалізація протікає при нагріванні матеріалу, підданого деформації певного ступеня. Цей ступінь деформації, що часто називають критичним залежить від умов деформації та подальшого нагрівання. Густина дислокацій у деформованому стані, достатня для початку рекристалізації, становить приблизно 10^{12} см^{-2} .

Центри рекристалізації формуються в першу чергу в тих ділянках кристалічної ґратки, які були сильніше всього дезорієнтовані та спотворені при наклепі - у границь зерен і їхніх стиків, на границях

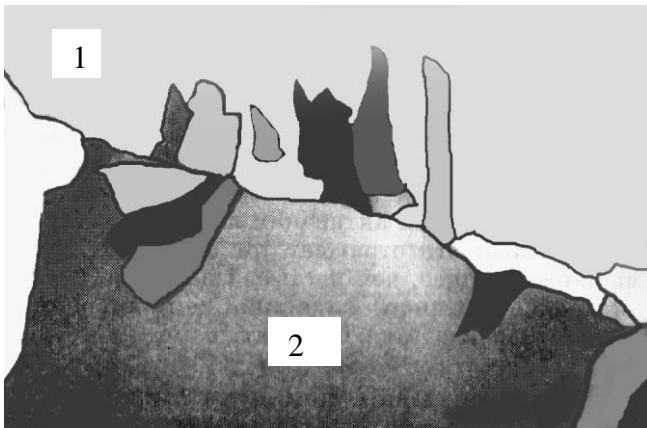


Рис.8.4. Ріст зерен рекристалізації від границі двох зерен 1 і 2

двійників і т. ін. (рис. 8.4). Нові зерна з'являються та ростуть після певного інкубаційного періоду, що тим менший, чим вища температура відпалу та чим більша ступінь попередньої деформації.

Швидкість первинної рекристалізації характеризують залежністю частки рекристалізованого об'єму деформованої матриці від тривалості відпалу τ . Ця залежність схематично наведена на рис.8.5.

Таким чином, на відміну від повернення швидкість первинної рекристалізації в початковий момент дорівнює нулю, далі вона збільшується і проходить через максимум.

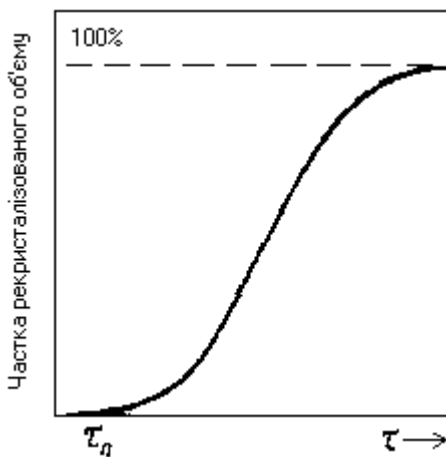


Рис. 8.5. Схема змінення швидкості первинної рекристалізації в процесі ізотермічного нагрівання (відпалу)

Збільшення рекристалізованої частки об'єму матеріалу в ході відпалу відбувається за рахунок двох процесів - зародження та росту зародків. Швидкість процесів описується за допомогою двох параметрів: швидкості зародження C (число зародків, що утворюються за одиницю часу $\Delta C/\Delta \tau$) і швидкості росту W (збільшення лінійного розміру зародка за одиницю часу $\Delta W/\Delta \tau$).

Формальна теорія кінетики рекристалізації заснована на аналогії цього процесу із кристалізацією та на флуктуацій-

них поняттях відносно механізму утворення зародків. Вихідними є наступні допущення:

1. Швидкість зародження постійна у часі; місця виникнення зародків розподілені за об'ємом статистично.
2. Швидкість росту зародків постійна у часі і ізотропна.
3. Зіткнення зародків припиняє їх рост у місці зіткнення і залишає незмінною швидкість росту в інших напрямках.

Розглянемо дані про вплив різних факторів на величини C і W .

Ступінь деформації ε . Збільшення ε , починаючи від критичного ступеня деформації $\varepsilon_{кр}$, підвищує значення C і W і відповідно швидкість рекристалізації металу. Показано, що C зростає при цьому швидше, ніж W . Цим пояснюється добре відомий факт, що до кінця первинної рекристалізації величина зерна тим менша, чим більша ступінь деформації. Якщо ступінь деформації менша за критичну, то при нагріванні йде тільки полігонізація, що зменшує градієнт дефектності між сусідніми кристалітами і утрудняє рекристалізацію.

Температура нагрівання. Кінетика первинної рекристалізації має різко виражену температурну залежність. Для даного ступеня деформації залежність W від температури відпалу описується виразом $W = W_0 \exp(-Q_g / RT)$. При звичайних швидкостях нагрівання зерно, що утворюється безпосередньо до кінця первинної рекристалізації, помітно укрупнюється з ростом температури. Його величина в більшій мірі визначається ступенем деформації. При нагріванні з дуже високими швидкостями (сотні градусів у секунду) закономірності виявляються іншими. У більшості ж практичних випадків рекристалізаційний відпал досить тривалий і до кінця встигає пройти не тільки первинна, а і частково збірна рекристалізація, тому практично величина зерна після рекристалізації виходить тим більшою, чим вищою є температура відпалювання.

Тривалість відпалу. Експериментальні дані свідчать, що до тих пір, поки не почнуться взаємні зіткнення центрів рекристалізації, що ростуть, середня швидкість росту W на відміну від C не залежить від тривалості відпалу. Разом з тим, спостереження за ростом зерен показує, що дійсна швидкість росту, на відміну від середньої, непостійна у часі. Зростання йде стрибкоподібно, при цьому максимальні швидкості приблизно на порядок вищі за середні швидкості. Причини цього ще не з'ясовані. Залежність середньої величини розміру зерна від тривалості відпалу для різних ступенів деформації має складний характер.

Попереднє повернення. Дані про вплив повернення на процес рекристалізації суперечливі. Більшість дослідників вважають, що попередній відпочинок приводить до невеликого збільшення розмірів зерна після рекристалізації. Однак при малих деформаціях, які відповідають критичним або трохи більші ним, попереднє повернення, а точніше полігонізація, а не відпочинок, впливає на зменшення зерна після рекристалізації.

Дуже важливим фактором, що впливає на повернення, пов'язане з полігонізацією, є чистота металу та наявність у ньому домішок. Так, залізо, очищене зонною плавкою та деформоване на 10%, полігонізується при 523 К і далі не рекристалізується. У залізі з 0,03% вуглецю полігонізація не встигає пройти і її випереджає рекристалізація. Це пояснюється тим, що домішки впровадження безпосередньо гальмують полігонізацію, утруднюючи перерозподіл дислокацій при нагріванні, а також тим, що домішки впливають на характер структури, яка формується при деформації і прискорюють настання другої та третьої стадій зміцнення матеріалу.

Швидкість нагрівання. Підвищення швидкості нагрівання викликає збільшення S і відповідно веде до меншої величини зерна у металі після первинної рекристалізації. Це пов'язане з тим, що при швидкісному нагріванні відпочинок не встигає пройти до початку рекристалізації, отже полегшується зародження і рост нових зерен. Одночасно при швидкісному нагріванні значно підвищується температура початку рекристалізації. Цей факт ефективно використовують для одержання дрібнодисперсної структури металу.

З первинною рекристалізацією пов'язані текстурні зміни. Центри первинної рекристалізації і зерна, що виростають з них, як правило, закономірно орієнтовані відносно первинних зерен деформованої матриці. В результаті текстура деформації замінюється текстурою рекристалізації, яка або повторює текстуру деформації, або закономірно відрізняється від неї. В деяких випадках текстурованість зменшується або зовсім зникає. Зменшенню текстурованості при рекристалізації сприяє наявність у матеріалі перед деформацією нерозчинних частинок. В металах і сплавах, у яких має місце фазова перекристалізація, нагрів деформованого матеріалу вище температури фазового перетворення також приводить до ослаблення, або до майже повного усунення текстури. Прикладом цього можуть служити дані про зникнення текстури в сплавах системи Ti-Zr після відпалу в β області.

8.3. Збиральна рекристалізація

Після того, як центри рекристалізації, що ростуть, приходять у взаємне зіткнення, відбувається збірна рекристалізація, яка полягає у збільшенні одних нових зерен за рахунок інших (теж нових). При цьому немає зерен з різко сприятливими умовами для росту.

Основною термодинамічною рушійною силою збірної рекристалізації є прагнення до зменшення зернограничної («поверхневої») енергії та зрівноважування зернограничного («поверхневого») натягу границь, що стикуються. При цьому відбувається скорочення границь при їх міграції та встановлюється рівноважна конфігурація границь зерен. Виявлене наступне:

1. Границі рухаються до центрів своєї кривини.

2. Границі рухаються так, щоб кути в стиках зерен наближалися до 120° . Чим більше кути в стиках відрізняються від 120° , тим швидше йде міграція границь. Ріст зерен в однофазних матеріалах з ГЦК, ОЦК і ГЦУ гратками практично припиняється, коли більшість кутів у стиках стає рівним 120° , а число ребер у перетині зерен - шести, хоча абсолютний розмір зерен може бути при цьому і невеликим. При наявності дисперсних включень зростання зерен може припинитися і до встановлення рівноважних кутів.

3. Чим меншим стає розмір зерен, що поглинаються сусідніми, тим швидше йде їхнє подальше поглинання.

Таким чином, стабільність структури визначається, насамперед, не абсолютними розмірами зерен, а кутами в потрійних стиках зерен і числом сторін у перетині зерна.

Кількісно рушійна сила збірної рекристалізації, без урахування ступеня відхилення конфігурації границь від рівноважної, повинна дорівнювати енергії границь зерен в одиниці об'єму. Розрахунки показують, що тільки при дуже малому розмірі зерен, близькому до мікрона, тобто відповідному розміру зародків первинної рекристалізації, рушійна сила збірної рекристалізації являє собою величину того ж порядку, що і рушійна сила первинної рекристалізації. При більших розмірах зерен матеріалу до початку збірної рекристалізації, рушійна сила процесу на три - чотири порядки за величиною менша рушійної сили первинної рекристалізації.

Елементарний акт, за допомогою якого відбувається міграція границь зерен при збірній рекристалізації в загальному випадку, оче-

видно, аналогічний тому, що відбувається при граничній самодифузії, хоча і має свої особливості.

При ізотермічних відпалах ріст зерен часто припиняється вже через нетривалий час при досягненні ними певного розміру, характерного для кожної температури. Чим вища температура і чистіший метал (чим менше включень він містить), тим більший цей розмір.

Температура. Температурна залежність швидкості росту зерен, як і при первинній рекристалізації, описується виразом $W = W_0 \exp(-E_a / kT)$. Значення енергії активації росту E_a суттєво залежить від чистоти металу (сплаву), а в ряді випадків і від температурного інтервалу, у якому проводиться відпал. Так, для латуні технічної чистоти E_a в інтервалі 773-1023 К постійна, але при більших температурах значення E_a зменшується. Для латуні того ж складу, але високої чистоти величина E_a виявляється трохи меншою і не залежить від температурного інтервалу. Ці ефекти пояснюються присутністю дисперсних фаз на границях зерен і їхнім розчиненням у певних температурних інтервалах.

Розчинені домішки. Введення у твердий розчин чужорідних атомів різко знижує швидкість міграції границь зерен при збірній рекристалізації. Добавка 0,01% Mn до найчистішого алюмінію знижує рухливість границь у 10^{11} разів. Малі добавки магнію різко зменшують швидкість росту зерен в алюмінії, а молібдену і танталу - у нікелі.

Дисперсні включення. Дисперсні частинки інших фаз можуть різко гальмувати ріст зерен, аж до повного його припинення. Гальмування росту зерен (міграції границь зерен) дисперсними частинками викликано тим, що розміщення їх на границях зерна приводить до зменшення енергії системи. Показано також, що чим більша об'ємна частка включень, чим вони дрібніші і чим більша питома зерногранична енергія, тим більший гальмуючий вплив частинок. Субмікроскопічні частинки, які важко піддаються безпосередньому спостереженню, гальмують рух границі ефективніше, ніж великі частинки, що можна спостерігати мікроскопічно. Ефективність впливу дисперсних частинок тим більша, чим менша рушійна сила процесу.

Для гальмування росту зерна не потрібно щоб частинки залягали суцільним бар'єром, достатньо, щоб відстані між ними дорівнювали 50-100 міжатомних. Це дозволяє в тих сплавах, в яких дисперсні частинки схильні до коагуляції, регулювати кінцевий розмір зерна попередньою обробкою, яка забезпечує той або інший ступінь дисперсно-

сті. Із впливом дисперсних частинок доводиться зустрічатися в гетерофазних сплавах, в пересичених твердих розчинах, якщо температура відпалу відповідає двофазній області, в сплавах і сталях, розкислених алюмінієм, в сплавах невакуумної виплавки, які містять елементи, що легко взаємодіють з атмосферними газами та утворюють з ними стійкі сполуки, в тонких плівках і таке ін.

8.4. Вторинна рекристалізація

Вторинна рекристалізація так само, як і збірна, відбувається в матеріалі, в якому вже відбулася первинна рекристалізація, при наступному нагріванні матеріалу до більш високих температур.

Подібність із первинною рекристалізацією полягає у тому, що ріст вторинних «центрів» також починається після певного інкубаційного періоду, а їхній розмір - до початку взаємних зіткнень - лінійно пов'язаний із тривалістю нагрівання.

Відмітною ознакою вторинної рекристалізації є своєрідний характер розподілу зерен за розмірами і його зміна в ході процесу. Криві розподілу площі S_i , що займається зернами даного розміру D_i від їхнього розміру, а також їх зміна в ході вторинної рекристалізації показані на рис.8.6. Для цих кривих характерна наявність двох макси-

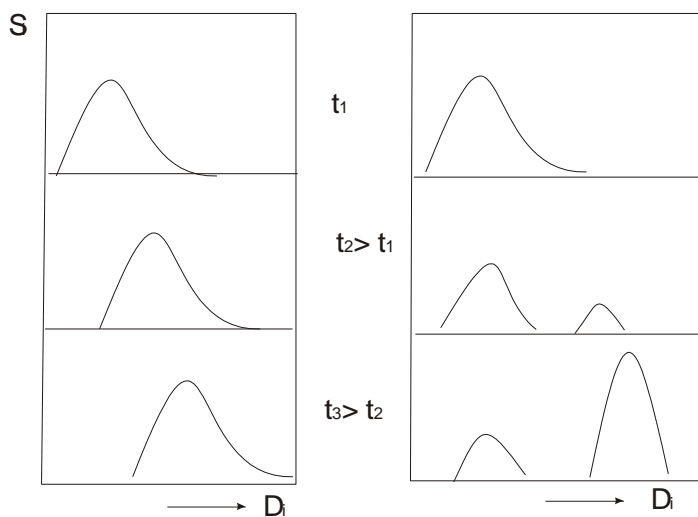


Рис.8.6. Схема зміни розподілу зерен за розмірами в процесі збиральної рекристалізації

мумів, що далеко відстоять один від іншого, тобто залежності свідчать про наявність у металі двох груп зерен, які значно відрізняються за розмірами. У ході процесу рекристалізації різниця в розмірах зростає, тому що розмір зростаючих зерен безперервно збільшується і відповідно, площа яку вони займають те ж зростає, а розмір вихідних зерен залишається практично незмінним, у зв'язку з чим і площа, яку

вони займають, зменшується за рахунок поглинання їх зернами що ростуть. Зі схеми випливає, що процес вторинної рекристалізації обов'язково супроводжується різнозернісністю матеріалу, яка може зни-

кнуті тільки із завершенням цього процесу. Виходячи із розглянутого вище, острівну різнозернистість можна розглядати як характерну ознаку незавершеної вторинної рекристалізації металу (рис. 8.7).

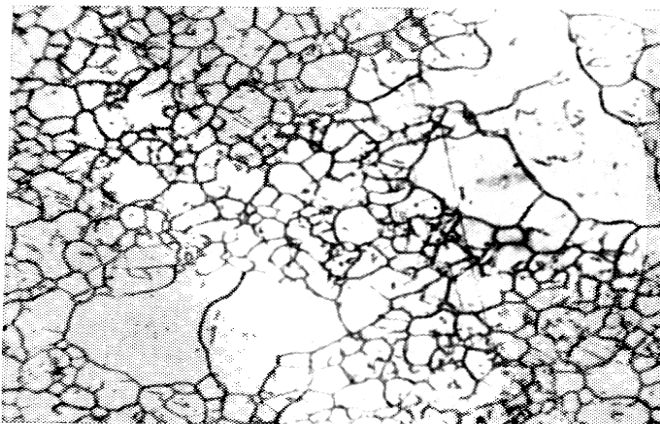


Рис. 8.7. Різнозерниста структура на стадії вторинної рекристалізації

Найбільш великими в цій різнозернистій структурі стають окремі нечисленні зерна, які утворилися при первинній рекристалізації матеріалу. З деяких причин вони мають переваги у рості в порівнянні з основною масою зерен і у зв'язку з цим перетворюються у центри вторинної рекристалізації. Цими причинами можуть бути: 1) менша, ніж в інших зернах, величина об'ємної енергії (менша концентрація де-

фектів); 2) більші їх розміри в порівнянні з іншими зернами; 3) інша, у порівнянні з навколишніми зернами, кристалографічна орієнтація; 4) менша поверхнева енергія (на границі метал - атмосфера) тих кристалографічних граней, якими ці зерна виходять на поверхню зразка.

Відповідно рушійною силою вторинної рекристалізації є зміна вільної енергії - об'ємної, зернограничної, або поверхневої.

Розходження в об'ємній енергії зерен після первинної рекристалізації може бути викликано різною густиною дислокацій в них.

Різниця в розмірах зерен і тим самим у величині зернограничної енергії може викликатися декількома причинами. Одна з них - неоднорідний розподіл і відповідно розчинення дисперсних частинок. Останнє вивільняє границі зерен і забезпечує прискорення їхньої міграції, зменшуючи зернограничну енергію. У більш чистих ділянках металу, природно, виникають більші зерна. При цьому, як правило, зникає текстура первинної рекристалізації.

Інша можлива причина - сприятлива кристалографічна орієнтація зерна, що росте, відносно навколишніх зерен текстурованої матриці. У цьому випадку проявляється залежність рухливості границь від їхнього кута орієнтації та немонотонний характер цієї залежності. Ясно, що, якщо в текстурованій матриці є «вкраплення» деякого числа зерен різних орієнтувань, то зерна, що мають найбільш рухливі

границі, будуть рости з найбільшою швидкістю і незабаром будуть мати розміри значно більші, ніж зерна орієнтовані інакше.

Вторинна рекристалізація, викликана орієнтаційною залежністю рухливості границь зерен, спричиняє в ряді випадків утворення текстур, які можуть мати більшу якість, ніж текстури первинної рекристалізації.

За певних умов поверхнева енергія може відігравати більшу роль у процесі росту розміру зерен, ніж зерногранична. Відомо, що поверхнева енергія в кристалах анізотропна. Її мінімальні значення характерні для атомних площин з максимальними міжплощинними відстанями. Рушійна сила вторинної рекристалізації, яка обумовлена поверхневою енергією, повинна визначатися різницею поверхневих енергій зерен, що граничать.

8.5. Зміна властивостей при поверненні і рекристалізації

Зміна структури деформованого матеріалу при його нагріванні, наближення її до структури недеформованого металу супроводжується відновленням властивостей до значень, які матеріал мав перед пластичною деформацією. Однак вихідні (до деформації) властивості матеріалу зовсім не є тією «межею», до якої прагнуть властивості деформованого матеріалу при його нагріванні. Навіть на стадії завершення первинної рекристалізації і тим більше в результаті вторинної рекристалізації можна одержати структуру, що істотно відрізняється від вихідної за розмірами зерен і за текстурою. Відповідно і властивості рекристалізованого матеріалу будуть істотно відрізнятися від вихідних властивостей матеріалу до деформації.

Властивості, як і структура металу, можуть відновлюватися в кілька стадій. В окремих випадках та або інша властивість може майже повністю досягти вихідних значень ще до повного відновлення структури, тобто на стадії повернення або на стадії не завершеної первинної рекристалізації.

Це пов'язано, по-перше, з різним ступенем впливу різного типу дефектів на ту чи іншу властивість і, по-друге, з різною рухливістю цих дефектів. Так, рухливість вакансій набагато вища рухливості дислокацій. Рухливість дислокацій ковзанням у матеріалі, що попередньо зазнав тільки легке ковзання, значно вища, ніж у матеріалі, що зазнав множинне ковзання. Поперечне ковзання йде легше у матеріалі з великою енергією дефектів пакування і таке ін.

Чим вища механічна і термічна стійкість дислокацій та дислокаційних сплетінь, утворених при деформації, тим важче починається їх перерозподіл на стадії повернення.

Загальні закономірності у зміні властивостей при поверненні та первинній рекристалізації такі.

1. На початкових стадіях повернення, коли відбувається тільки перерозподіл і анігіляція точкових дефектів, частково відновлюються електричний опір та густина матеріалу. Його механічні властивості залишаються практично незмінними.

2. Повернення, пов'язане з перерозподілом і анігіляцією дислокацій, викликає зміну механічних властивостей металу. Якщо деформація була обмежена стадією легкого ковзання, то при поверненні механічні властивості матеріалу можуть відновитися майже повністю.

В окремих випадках повернення пов'язане з перерозподілом дислокацій і утворенням більше стійких дислокаційних конфігурацій. Це може привести до деякого підвищення межі міцності та твердості металу, і до істотного підвищення його опору малим пластичним деформаціям (межі пружності). У технічно чистих металах і особливо у сплавах цей ефект істотно підсилюється закріпленням дислокацій домішками, що взаємодіють з ними.

3. При звичайних умовах деформації монокристалів і тим більше полікристалів в ході повернення відновлюється тільки частина вихідних властивостей матеріалу. Повністю властивості, характерні для недеформованого стану, відновлюються лише при рекристалізації.

4. В металах і сплавах з високою енергією дефектів пакування, у яких безпосередньо при деформації утворюється чітка ноздрювата субструктура, при відпалюванні відбувається сплющення границь субзерен та їх міграція, що супроводжується зменшенням міцності матеріалу. Наклеп у таких випадках може бути в значній мірі, а іноді і повністю, усунутий без рекристалізації.

5. У металах і сплавах з низькою енергією дефектів пакування інтенсивного перерозподілу дислокацій у їхніх скупченнях не відбувається аж до рекристалізації. Особливо стійкі дислокаційні конфігурації утворюються після значних деформацій. В таких матеріалах помітне зменшення міцності настає лише з початком рекристалізації.

6. Первинна рекристалізація, як правило, супроводжується підвищенням пластичності матеріалу. Однак є і виключення. Так, у деяких тугоплавких ОЦК металах, для яких характерна дуже мала роз-

чинність домішок впровадження, - вольфрамі, молібдені та ін. - початкові стадії рекристалізації супроводжуються помітним зниженням пластичності (так звана рекристалізаційна крихкість).

Наступні за первинною - збірна і вторинна рекристалізації приводять до подальшої, хоча і не настільки інтенсивної зміни властивостей матеріалу. У результаті його кінцеві властивості можуть виявитися відмінними від тих, які матеріал мав до деформації. Кінцеві властивості металу залежать від багатьох факторів, наприклад, від однорідності розмірів зерен, їх абсолютної величини, від характеру та ступеня досконалості текстури і таке ін.

Розглянуті закономірності у зміні властивостей матеріалів справедливі для випадку, коли на процеси відпочинку та рекристалізації не накладаються інші процеси, такі, як розпад твердих розчинів, розчинення та коагуляція дисперсних фаз, фазова перекристалізація тощо.

ГЛАВА 9 ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ

9.1. Термодинамічні потенціали та умови рівноваги

Розглянемо систему, що складається з атомів декількох елементів. Якщо склад і властивості в будь-якій області системи однакові, то система називається фізично однорідною. Такі системи являють собою окремий випадок *гомогенних* систем. У гомогенній системі властивості незмінні, або змінюються безперервно при переході від однієї точки системи до іншої. *Гетерогенними* називаються системи, які складаються з декількох гомогенних областей, розділених границями, на яких має місце розрив безперервності в зміні властивостей. Така гомогенна область у гетерогенній системі називається *фазою*.

Вивчення фазового складу, фазової рівноваги і можливих фазових перетворень є актуальною задачею матеріалознавства. Якщо в системі всі параметри постійні в часі і немає стаціонарних потоків за рахунок дії зовнішніх джерел, то такий стан називається *рівноважним*. Термодинамічна рівновага системи характеризується термодинамічними потенціалами. Усі термодинамічні параметри системи – температура (T), тиск (P), об'єм (V),... - можуть бути отримані як часткові похідні від термодинамічних потенціалів.

Вихідною точкою методу термодинамічних потенціалів є основне рівняння термодинаміки, що для рівноважних процесів має вигляд

$$F = U - TS, \quad (9.1)$$

де F – вільна енергія системи; U - її внутрішня енергія; S - ентропія.

Якщо за незалежні змінні прийняти S і V , то для визначення інших величин, що входять у рівняння (9.1) досить знати залежність внутрішньої енергії від ентропії та об'єму $U = U(S, V)$. Із співвідношення $dU = TdS - PdV$ видно, що dU є повним диференціалом і термодинамічні параметри T і P можна знайти як

$$T = \left(\frac{dU}{dS} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{dU}{dV} \right)_S \quad (9.2)$$

Таким чином, для незалежних змінних S і V внутрішня енергія є характеристичною функцією, або термодинамічним потенціалом. Для інших незалежних змінних можна знайти іншу функцію, що буде характеристичною. Найбільш зручно описувати систему за допомогою вимірювальних параметрів, T , V , P . У випадку незалежних змінних T і V характеристичною функцією системи буде вільна енергія

$$F = U - TS, \quad dF = -SdT - PdV, \quad S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (9.3)$$

Для незалежних змінних T і P характеристичною функцією є термодинамічний потенціал Гіббса

$$\Phi = U - TS + PV, \quad d\Phi = -SdT - VdP, \quad S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T \quad (9.4)$$

Для систем з змінним числом частинок основне рівняння термодинаміки приймає вигляд

$$TdS = dU + PdV - \sum_i \mu_i dN_i, \quad dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (9.5)$$

Величина $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{k \neq i}}$ називається хімічним потенціалом i -го сорту частинок. Хімічний потенціал також можна подати через інші термодинамічні функції

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, S, N_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_{k \neq i}} \quad (9.6)$$

Усі термодинамічні потенціали є екстенсивними величинами, тобто величинами, пропорційними кількості речовини. Тому термодинамічний потенціал Гіббса можна подати як

$$\Phi = \sum \mu_i N_i \quad (9.7)$$

Для нерівноважних процесів основне рівняння термодинаміки для систем з постійною кількістю частинок приймає вигляд

$$TdS > dU + PdV . \quad (9.8)$$

В ізольованій системі при рівновазі ентропія системи досягає максимального значення.

Якщо розглядати ізотермічні процеси, які відбуваються при постійному об'ємі, і перейти до незалежних змінних V і T , то основна термодинамічна нерівність приймає вигляд

$$dF < -SdT - PdV, \quad (dF)_{V,T} < 0. \quad (9.9)$$

Отже, у розглянутій системі з заданою загальною кількістю частинок, можуть довільно протікати тільки такі процеси, при яких вільна енергія не зростає. При рівновазі F досягає мінімуму.

Аналогічно можна одержати умови рівноваги для системи, стан якої задається температурою і тиском. У цьому випадку рівноважному стану відповідає мінімум термодинамічного потенціалу Гіббса.

Отже, в залежності від того, у яких умовах знаходиться система, варто користуватися різними термодинамічними потенціалами для одержання умов їх рівноваги в найбільш простій формі.

Приведені вище умови рівноваги застосовні до всієї системи в цілому. Але вони нічого не говорять про можливі внутрішні умови, що визначають рівновагу між частинами (фазами) системи.

Розглянемо систему, що знаходиться при фіксованих температурі і тиску. Тоді рівновага системи, яка складається, наприклад, з двох фаз α і β настає при досягненні термодинамічним потенціалом Гіббса мінімального сталого значення. Отже можна записати

$$d\Phi = d\Phi_\alpha + d\Phi_\beta = 0. \quad (9.10)$$

Оскільки P , T та загальна кількість речовини задані, то зміни можливі тільки у відношенні складів фаз, тобто якась кількість компонента k може перейти з однієї фази в іншу, так що $dN_\alpha^k = -dN_\beta^k$. Тому з урахуванням співвідношення (9.7) маємо

$$d\Phi = \sum_i \left(\frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial N_\alpha^i} - \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial N_\beta^i} \right)_{P,T} dN_\alpha^i = \sum_i (\mu_\alpha - \mu_\beta) dN_\alpha^i = 0, \quad (9.11)$$

Отже $\mu_\alpha^k = \mu_\beta^k$, тобто при рівновазі двох фаз хімічні потенціали компоненти k мають однакову величину в обох фазах.

Якщо система, що складається з r фаз і n компонентів знаходиться в рівноважному стані, то однаковими повинні бути температури і тиски в кожній фазі, а також хімічні потенціали будь якої компоненти у будь якої фазі.

$$\begin{aligned}
 T_i &= const; & P_i &= const \\
 \mu_1^1 &= \mu_2^1 = \dots = \mu_r^1 \\
 \mu_1^2 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_r^2 \\
 &\dots\dots\dots \\
 \mu_1^n &= \mu_2^n = \dots = \mu_r^n
 \end{aligned}
 \tag{9.12}$$

Кількість рівнянь (9.12), що обумовлюють рівноважний стан системи може бути меншим за число параметрів, які визначають стан системи. В цьому разі деякі параметри можна змінювати довільно не порушуючи рівновагу системи. Кількість таких параметрів називається **числом термодинамічних ступенів вільності системи**.

Для повного опису системи необхідно знати концентрації компонентів у фазах, температуру і тиск. Для кожної фази з урахуванням співвідношення $\sum_{k=1}^n C_j^k = 1$ маємо $(n - 1)$ незалежних концентрацій (C_j^k - концентрація компоненти k у фазі j - відношення кількості частинок компоненти k у фазі j до загальної кількості частинок у цій фазі), а для всіх r фаз їхнє число дорівнює $r(n - 1)$. Разом з тиском та температурою повна кількість незалежних параметрів, що визначають стан гетерогенної системи, буде дорівнювати $r(n - 1) + 2$. Кількість параметрів, що визначають рівноважний стан співпадає з кількістю незалежних рівнянь в (9.12). Тут в кожному рядку міститься $r - 1$ незалежних рівнянь, а вся система має $n(r - 1)$ рівнянь. Зрозуміло, що число термодинамічних ступенів вільності системи буде дорівнювати.

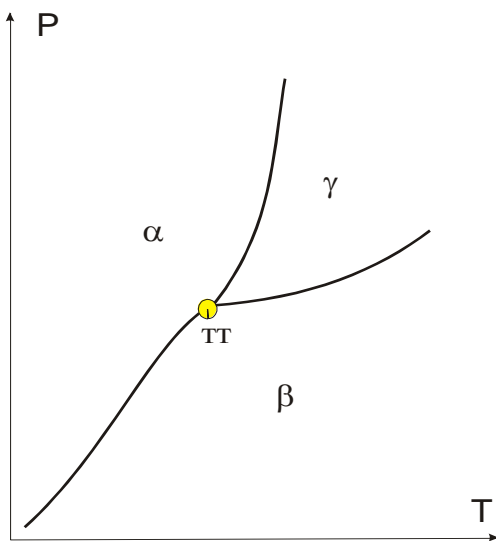
$$f = r(n - 1) + 2 - n(r - 1) = n - r + 2 \tag{9.13}$$

Оскільки $f \geq 0$, то $n - r + 2 \geq 0$ або

$$r \leq n + 2. \tag{9.14}$$

Отже, в рівноважному стані, число фаз в системі не може перевищувати $n + 2$, де n – число компонентів. Ця умова називається **правилом фаз Гіббса**.

Якщо система однокомпонентна, то $r \leq 3$, тобто в рівновазі така система може мати одну, дві або три фази. Наприклад, це можуть бути тверда, рідка і газоподібна фази речовини. При трифазній рівновазі число ступенів вільності $f = 0$, тобто така рівновага можлива тільки при певних значеннях P і T . На фазовій діаграмі (рис. 9.1) стан трифазної рівноваги зображується однією точкою (так звана потрійна точка). Цей висновок легко зрозуміти записавши систему рівнянь (9.12) для стану рівноваги з фазами α, β, γ однокомпонентної системи.



$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}(P, T) &= \mu_{\beta}(P, T) \\ \mu_{\gamma}(P, T) &= \mu_{\beta}(P, T) \end{aligned} \quad (9.15)$$

Система (9.15) має єдиний розв'язок, що і визначає P і T у потрійній точці.

При двофазній рівновазі термодинамічна ступінь вільності системи дорівнює одиниці $f = 1$. Це означає, що одна з величин P або T може змінюватися довільно, а інша буде визначатися рівнянням виду

$$\mu_{\alpha}(P, T) = \mu_{\beta}(P, T). \quad (9.16)$$

Рис. 9.1. Діаграма рівноваги однокомпонентної системи

Зв'язок між P і T при двофазній рівновазі можна зобразити графічно. На рис. 9.1 зображені три лінії двофазної рівноваги. Для однофазної рівноваги $f = 2$, і величини P і T можуть змінюватися в межах визначених областей (області α, β, γ , у кожній з яких, наприклад, може існувати відповідно тверда, газоподібна і рідка фази).

9.2 Класифікація фазових перетворень

При зміні зовнішніх умов система може перейти з одного однофазного стану в інший однофазний стан. Такі перетворення називаються **фазовими перетвореннями або фазовими переходами**.

Усе різноманіття фазових переходів можна розділити на **фазові переходи першого та другого роду**. Така класифікація фазових переходів була запропонована Еренфестом у 1932 р.

1) Фазові переходи I роду являють собою переходи, при яких перші похідні від хімічних потенціалів для двох фаз (μ_α і μ_β) за температурою або за тиском розрізняються.

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha(P, T)_\alpha}{\partial T} \right)_P \neq \left(\frac{\partial \mu_\beta(P, T)}{\partial T} \right)_P, \quad \left(\frac{\partial \mu_\alpha(P, T)_\alpha}{\partial P} \right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_\beta(P, T)}{\partial P} \right)_T.$$

Ці похідні визначають питомі ентропії і питомі об'єми фаз відповідно.

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha(P, T)_\alpha}{\partial T} \right)_P = -s, \quad \left(\frac{\partial \mu_\alpha(P, T)_\alpha}{\partial P} \right)_P = v.$$

Отже, ентропія та об'єм системи в точці фазового переходу стрибкоподібно змінюються. Оскільки термодинамічний потенціал Гіббса в точці фазової рівноваги для двох фаз залишається незмінним, то стрибкоподібно змінюється внутрішня енергія системи. Зі стрибкоподібною зміною ентропії пов'язана наявність теплоти переходу $Q = Tds$, яка виділяється або поглинається при переходах I роду.

Прикладами фазових переходів I роду можуть служити агрегатні перетворення речовини (плавлення, випаровування, сублімація, конденсація, кристалізація), алотропні перетворення у твердому стані, упорядкування атомно-кристалічної структури в деяких сплавах, перехід у надпровідний стан у зовнішньому магнітному полі, тощо.

2) Фазові переходи II роду являють собою такі перетворення, при яких хімічні потенціали μ_α і μ_β в двох фазах і їхні перші похідні за температурою або тиском відповідно однакові, а похідні більш високих порядків розрізняються:

Отже, у точці фазового переходу II роду безперервні не тільки термодинамічний потенціал, а й його перші похідні за температурою та за тиском (ентропія та об'єм), тоді як другі похідні змінюються стрибком. Тому стрибкоподібно будуть змінюватися і термодинамічні величини, які подаються через другі похідні: теплоємність при по-

стійному тиску, коефіцієнт об'ємного розширення і коефіцієнт ізотермічної стискальності. Відзначимо, що теплоємність C_p , може стрибкоподібно змінюватися й у випадку переходів I роду.

Оскільки при фазових переходах II роду ентропія змінюється безперервно, то теплота переходу відсутня.

Особливістю фазових переходів II роду є принципова неможливість перегріву і переохолодження фаз: кожна фаза існує тільки у своєму температурному інтервалі. Для фазових переходів першого роду це не так. Поблизу точок фазового перетворення існують метастабільні стани. Отже систему можна переохолодити або перегріти в тій же фазі.

Прикладами фазового переходу II роду є атомне упорядкування в сплавах типу β -латунь, перехід металу з феромагнітного в парамагнітний стан, перехід твердих тіл у надпровідний стан під час відсутності зовнішнього магнітного поля, перехід рідкого гелію у надтекучий стан.

Фазові переходи у твердому стані супроводжуються: зміною симетрії системи, при цьому у випадку переходів I роду відбувається стрибкоподібна перебудова кристалічної структури і зміна симетрії без обмежень: групи симетрії обох фаз можуть істотно розрізнятися. Зміна симетрії при фазових переходах II роду має важливу властивість: група симетрії однієї з фаз є підгрупою групи симетрії іншої фази. Для переважної більшості фазових переходів другого роду більш симетричною є високотемпературна фаза.

9.3. Діаграми станів

Для однокомпонентної системи однофазні області і лінії двофазної рівноваги можуть бути зображені на двовимірній P - T діаграмі станів. В бінарних системах термодинамічний стан крім температури і тиску характеризується концентрацією компонентів C у фазах, і для зображення областей існування фаз потрібно користуватися тривимірним простором з осями T , P , C . На практиці часто обмежуються розглядом фазової рівноваги при постійному тиску. Тоді стан бінарної системи можна зобразити точкою на діаграмі (T - C), і якщо нанести на неї однофазні області та області двофазної рівноваги, вийде діаграма рівноважних станів даної системи.

В залежності від фізико-хімічних властивостей компонентів бінарної системи, у твердому стані можливе утворення безперервного

ряду твердих розчинів заміщення, обмежених твердих розчинів заміщення або впровадження, хімічних сполук постійного (дальтоніди) або змінного (бертоліди) складу.

Розглянемо найбільш прості типи діаграм стану для бінарних сплавів з компонентами А і В.

9.3.1 Безперервний ряд твердих розчинів

На рис 9.2. зображено діаграму стану для випадку коли компоненти А і В повністю взаємно розчинні в рідкому та твердому станах, не зазнають поліморфних перетворень і не утворюють хімічних сполук. Безперервний ряд твердих розчинів утворюється, наприклад, в системах Au-Cu, Ag-Pd, Mo-Nb, Mo-V, Cu-Ni та ін.

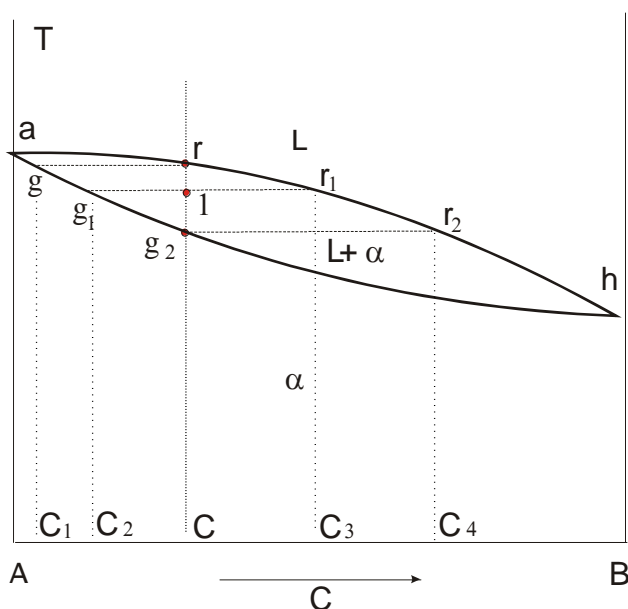


Рис. 9.2. Діаграма рівноважних станів з необмеженою розчинністю компонентів в рідкому і твердому станах

Наприклад, якщо рідкий розчин складу C охолодити до температури, що відповідає точці r , то в рівновазі будуть перебувати рідина складу C і α -твердий розчин складу C_1 . При температурі, що відповідає точці l у рівновазі буде перебувати рідина складу C_3 і α -твердий розчин складу C_2 . При температурі, що відповідає точці g_2 у рівновазі буде перебувати рідина складу C_4 і α -твердий розчин складу C .

З діаграми стану видно, що тверді розчини не мають вираженої точки плавлення, яку мають чисті компоненти; перехід із твердого в рідкий стан відбувається в деякому інтервалі температур.

Температури плавлення чистих компонентів на діаграмі відзначені точками a і h . При температурі вище лінії arh , яка називається лінією *ліквідуса*, існує тільки рідка фаза (L). В області нижче лінії agh , яка називається лінією *солідуса*, стійкий α -твердий розчин. Між лініями ліквідуса і солідуса у рівновазі перебувають рідка фаза та α -твердий розчин.

Криві ліквідуса і солідуса визначають склад твердої та рідкої фаз, які перебувають у рівновазі, при кожній температурі. На-

При кінцевій швидкості охолодження, з рідкої фази спочатку будуть виділятися кристали більш збагачені компонентом А, отже рідина буде збагачуватися компонентом В. Таким чином, після залишкової кристалізації сплаву в точці g_2 , його склад виявляється різним і знаходиться в інтервалі концентрацій від C_1 до C . Однак при досить повільному охолодженні процеси дифузії в рідкій і твердій фазах встигають за процесом кристалізації, тому склад кристалів вирівнюється. У цих умовах сплав після затвердіння буде складатися з однорідних кристалічних зерен твердого розчину, а їх склад буде відповідати вихідному складу сплаву.

За діаграмою стану можна розрахувати кількісне відношення фаз. Міркування проведемо для стану що відповідає точці 1 на рис. 9.2. Виходячи з означення, концентрація компонента В у сплаві (C) може бути представлена як

$$C = \frac{m_B}{m_A + m_B}, \quad (9.17)$$

де m_A і m_B - відповідно маси компонентів А и В у сплаві.

Компоненти перебувають у рідкій і твердій фазах так, що $m_A + m_B = m_p + m_m$, де m_p і m_m маси відповідно рідкої та твердої фаз. Маса компонента В для концентрації C може бути представлена через маси компонента В у твердій фазі ($m_m C_2$) і масу компонента В у рідкій фазі ($m_p C_3$). З огляду на викладене, одержуємо:

$$C = \frac{m_r C_2 + m_{\text{жс}} C_3}{m_r + m_{\text{жс}}}, \quad (9.18)$$

звідки

$$\frac{m_r}{m_{\text{жс}}} = \frac{C_3 - C}{C - C_2}. \quad (9.20)$$

Останнє співвідношення називається **правилом важеля**.

9.3.2 Евтектика з відсутністю розчинності у твердому стані

Нехай компоненти А и В необмежено розчинні в рідкому стані і зовсім не розчинні у твердому стані, не утворюють хімічних сполук, не мають поліморфних перетворень, а їхні температури плавлення

порівняно близькі. У цьому випадку діаграма стану має вигляд, представлений на рис. 9.3.

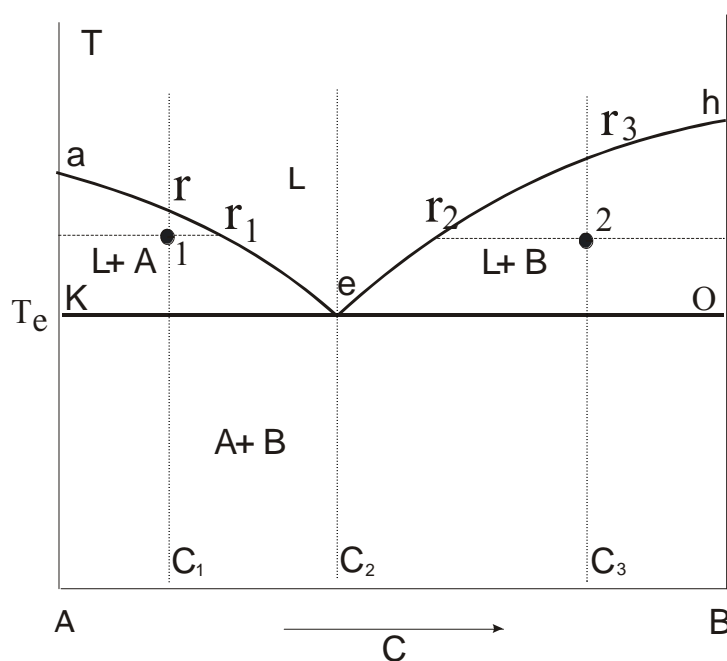


Рис. 9.3 . Діаграма станів типу евтектики з відсутністю розчинності в твердому стані

На діаграмі є єдина однофазна область рідких розчинів L . Інші області двофазні: $L+A$ і $L+B$ - області рідкого розчину і кристалів чистих компонентів A і B ; $A+B$ - область кристалічної суміші чистих компонентів A і B . Лінія ліквідуса має дві гілки ae та eh , лінія солідуса являє собою горизонтальну пряму ko . Лінії ліквідуса та солідуса сходяться в точці e , яка називається **евтектичною точкою**. В евтектичній точці у рівновазі перебувають

три фази: рідина складу C_2 , кристали компонента A і кристали компонента B . Рідина складу C_2 цілком кристалізується при температурі T_e , з утворенням характерної структури дрібних кристалів елементів A і B , що називається **евтектикою**.

При охолодженні рідкого розчину з концентрацією $C_1 < C_2$ до температури, що відповідає точці 1, з нього випадають кристали чистого елемента A , які перебувають у рівновазі з рідиною, склад якої визначається абсцисою точки r_1 . У міру зниження температури до T_e склад рідини буде змінюватися за лінією re і концентрація елемента B досягає при $T = T_e$ значення C_2 (збільшення концентрації елемента B у рідині пов'язане з випаданням кристалів елемента A).

Подальше охолодження приводить до кристалізації рідини евтектичного складу. Якщо концентрація C_3 рідини більша за евтектичну C_2 , то при зниженні температури з неї випадуть кристали елемента B . Концентрація цього елемента в рідині при подальшому охолодженні змінюється за кривою r_3e і досягає значення C_2 при T_e .

9.3.3 Евтектика з обмеженою розчинністю

На рис. 9.4 зображена діаграма стану для випадку коли компоненти A та B необмежено розчинні в рідкому стані і обмежено роз-

чинні у твердому стані, не зазнають поліморфних перетворень і не утворюють хімічних сполук. Ряд твердих розчинів з обмеженою

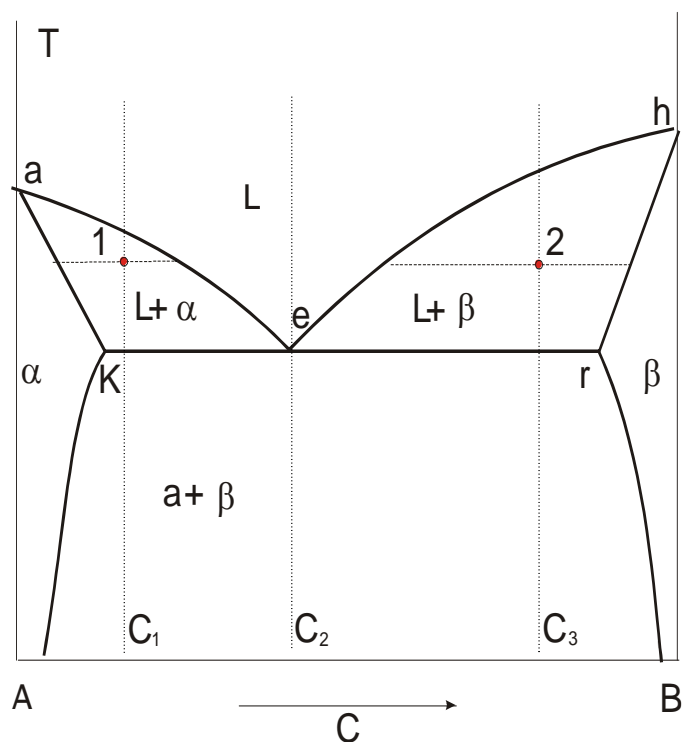


Рис. 9.4. Діаграма станів типу евтектики з неповною розчинністю компонентів в твердому стані

розчинністю у твердому стані утворюються в системах Ag-Cu, Pb-Sn, Cr-Ni, Al-Si та інших.

Діаграма станів відрізняється від розглянутої вище наявністю двох додаткових однофазних областей α і β обмежених твердих розчинів, безпосередньо прилягаючих до чистих елементів А і В. Фази α і β представляють тверді розчини відповідно елемента В в елементі А і А у В. Області $L+\alpha$, $L+\beta$ та $\alpha+\beta$ - двофазні, в яких у рівновазі перебувають рідина і твердий розчин α , рідина і твердий розчин β , тверді розчини α і β .

9.3.4 Перитектика

Коли температури плавлення компонентів А та В істотно розрізняються, а розчинність компонентів у твердому стані обмежена, діаграма стану сплавів набуває вигляд наведений на рис. 9.5. Лінія T_ACT_B на діаграмі відповідає лінії ліквідуса, а лінія T_AdeT_B - лінії солідуса. Точка d характеризує максимальну розчинність компоненти В у А, а точка e - граничну розчинність А в В. Лінія cde називається лінією **перитектичного перетворення**. Перитектичне перетворення відрізняється від евтектичного. Якщо при евтектичному перетворенні з рідкої фази одночасно кристалізуються дві тверді фази, то при перитектичному перетворенні кристалізується лише одна фаза, що утворюється за рахунок твердої фази, яка виділилася раніше, і рідкої частини сплаву певного складу (точка С).

Розглянемо механізм перитектичного перетворення. При кристалізації сплавів, склад яких лежить праворуч точки d , з рідкого стану спочатку виділяються кристали β -твердого розчину. По досягненні

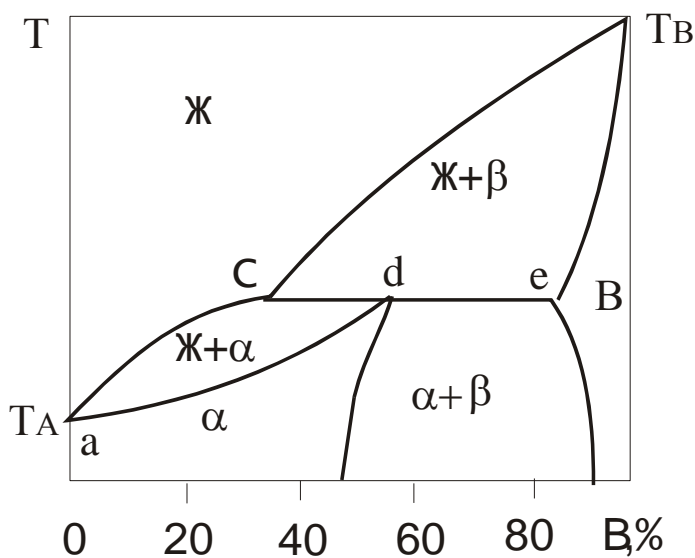
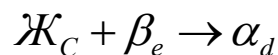


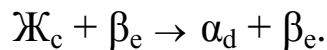
Рис. 9.5. Діаграма станів типу перитектики

температури T_n (T_n - перитектична температура) у рівновазі перебуває рідка фаза складу, що характеризується точкою C , і β -кристали складу точки e . α -кристали утворюються в результаті перитектичної реакції, яка зводиться до взаємодії β_e кристалів, що виділилися раніше, та рідкої фази:

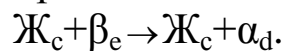


Перитектична реакція, що відбувається при участі трьох фаз постійного складу ($Ж_c$, β_e та α_d), відповідає нонінваріантній рівновазі ($f = 0$, f - кількість термодинамічних ступенів вільності), тобто процес протікає при постійній температурі.

Для сплавів, концентрація яких лежить в інтервалі de , співвідношення реагуючих фаз характеризується надлишковою кількістю β -кристалів, тому в результаті перитектичного перетворення частина фази залишиться невитраченою:



Структура цих сплавів після закінчення процесу кристалізації складається з перитектичної суміші кристалів α і β . Кристалізація сплавів, склад яких відповідає лінії cd , починається з виділення з рідкої фази кристалів β -твердого розчину. По досягненні температури T_n відбувається перитектичне перетворення:



В цих сплавах після перитектичного перетворення в надлишку залишається рідка фаза. При подальшому зниженні температури з рідкого сплаву кристалізується α -твердий розчин. Після затвердіння сплави складаються тільки з кристалів α -твердого розчину.

У сплавах, розташованих ліворуч точки C , при кристалізації з рідкої фази виділяється α -твердий розчин. Після затвердіння вони складаються тільки із кристалів α -твердого розчину. Перитектична діаграма стану має місце, наприклад, у сплавах Hg-Cd, Pt-Ag.

9.3.5 Система з куполом розпаду

У ряді систем умови розчинності відрізняються від розглянутих вище: у твердому стані при низьких температурах компоненти мають обмежену взаємну розчинність, яка збільшується при підвищенні температури і для досить високих температур стає необмеженою. Діаграма стану для цього випадку має вигляд, зображений на рис. 9.6.

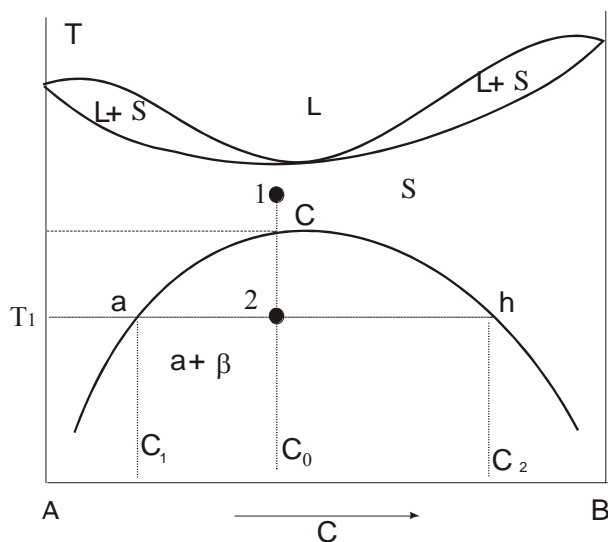


Рис.9.6. Діаграма станів с куполом распаду

Безпосередньо під лінією солідусу розташована область однофазного твердого розчину. Якщо такий розчин складу C_0 охолодити до температури T_1 то він розпадається на дві фази: тверді розчини концентрацій C_1 і C_2 , збагачені і збіднені елементом В відповідно. Крива ach зображує залежність граничної розчинності елементів від температури.

9.3.6 Система із проміжною фазою

Проміжною називається фаза, область гомогенності якої не досягає чистих компонентів. Нехай компоненти А та В необмежено розчинні у рідкому стані, нерозчинні у твердому стані та утворюють хімічну сполуку A_nB_m , яка не розпадається аж до температури плавлення. У цьому випадку діаграма станів А-В складається із двох евтектик: діаграми А- A_nB_m і діаграми A_nB_m -В (рис.9.7).

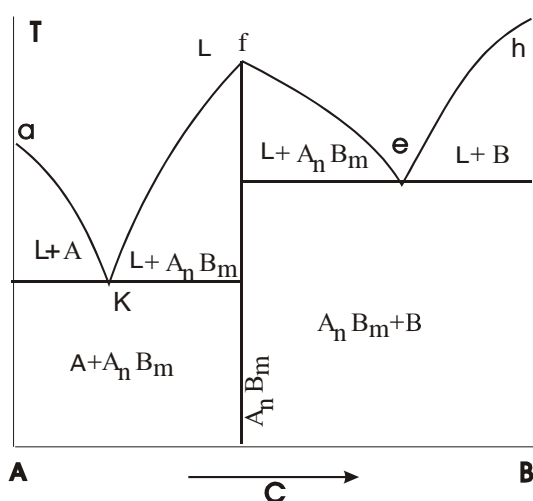


Рис.9.7 Діаграма станів з проміжною фазой (дальтонід)

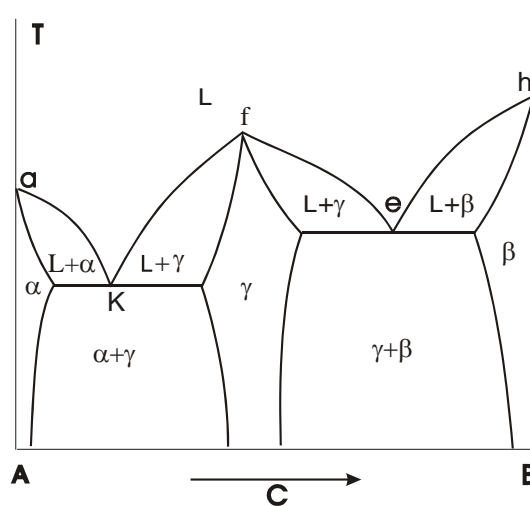


Рис.9.8 Діаграма станів з проміжною фазой (бертолід)

Відомо, що існують сполуки змінного складу, так звані бертоліди, тому на діаграмі станів системи із проміжною фазою може бути однофазна область твердих розчинів на основі хімічної сполуки. (рис.9.8).

Відзначимо, що діаграма станів із проміжною фазою може містити не тільки евтектики, але й перитектичні частини.

9.3.7 Діаграми станів систем з перетворенням у твердому стані

Якщо хоча б один з компонентів сплаву зазнає поліморфне перетворення, то спостерігається вторинна кристалізація у твердому стані. Конкретний вигляд діаграми стану знову таки значною мірою залежить від взаємної розчинності компонентів, яка може істотно розрізнятися в різних кристалічних модифікаціях.

На діаграмах з поліморфними перетвореннями верхня частина характеризує первинну кристалізацію з рідкої фази, а нижня - вторинну. Розглянемо найбільш типові діаграми стану цього типу. На рис. 9.9, а зображена діаграма стану для випадку коли компонента А має дві модифікації A_α і A_β . Перша - низькотемпературна модифікація

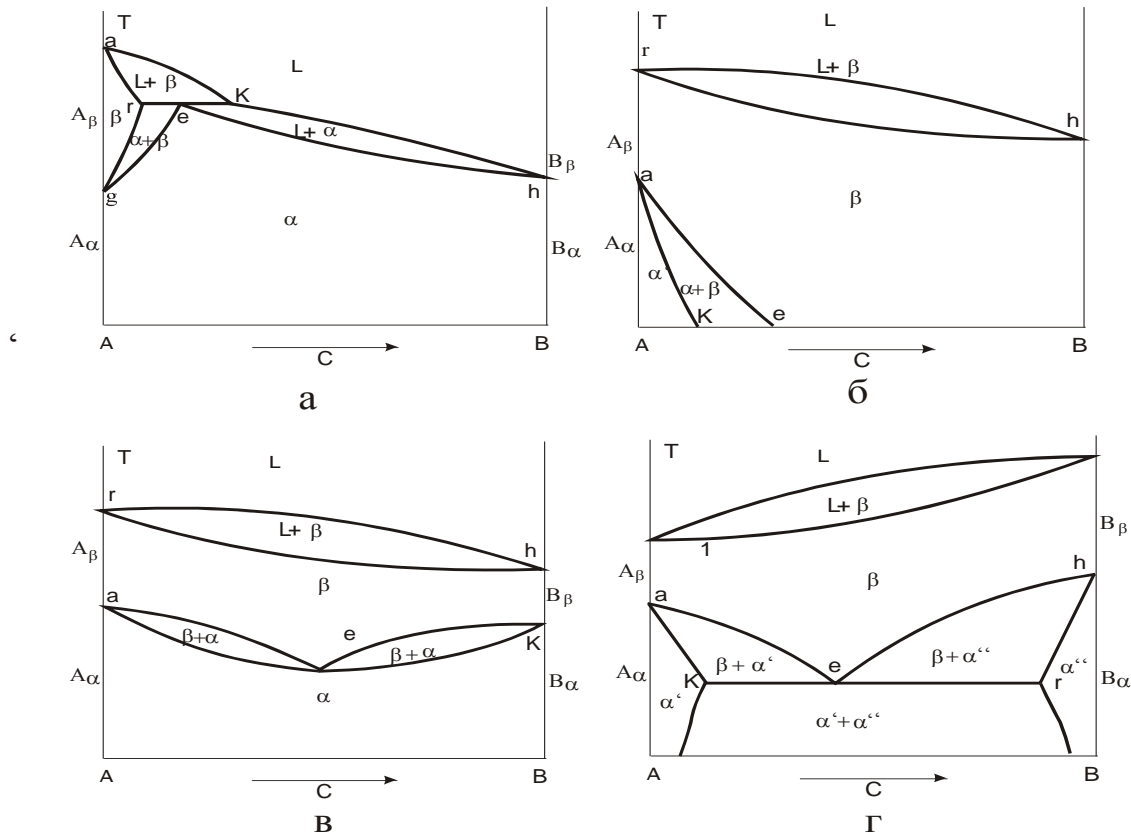


Рис.9.9. Діаграма станів систем з алотропічними перетвореннями в твердому стані

може утворювати з компонентом В безперервний ряд твердих розчинів. Лінія *rek* є лінією перитектичного утворення α -твердого розчину. *gre* - область існування двох твердих розчинів α і β , концентрація яких визначається кривими *rg* і *eg*.

Якщо кристали компоненти В утворюють неперервний ряд твердих розчинів з високотемпературною модифікацією компоненти А, то діаграма приймає вигляд зображений на рис. 9.9, б.

Якщо А и В мають по дві модифікації, причому A_α і V_α , також як і A_β і V_β , ізоморфні та утворюють необмежений ряд твердих розчинів, то діаграма приймає вигляд зображений на рис.9.9, в.

Якщо низькотемпературні модифікації мають обмежену розчинність, а високотемпературні - необмежену, тоді одержимо діаграму зображену на рис. 9.9, г.

При температурі, що відповідає лінії *ker* відбувається розпад β -твердого розчину з одночасним виділенням α' - і α'' -твердих розчинів. Перетворення протікає аналогічно кристалізації евтектики, але вихідним розчином є не рідина, а твердий розчин. На відміну від кристалізації евтектики з рідини, подібне перетворення називається не евтектичним, а *евтектоїдним*, а суміш отриманих кристалів - *евтектоїдом*.

9.4. Кристалізація сплавів при нерівноважних умовах

9.4.1 Нерівноважна кристалізація

Рівноважну діаграму стану варто розглядати як той граничний випадок, коли при нескінченно малих швидкостях нагрівання перетворення відбувається з нескінченно малою швидкістю. Якщо нагрівання здійснюється з якоюсь кінцевою швидкістю, то температури перетворення при нагріванні лежать завжди вище рівноважних, а для випадку охолодження завжди нижче. Процес дифузії протікає повільно, тому в реальних умовах охолодження склад в межах кожного кристала та різних кристалів не встигає вирівнюватися і буде неоднаковим.

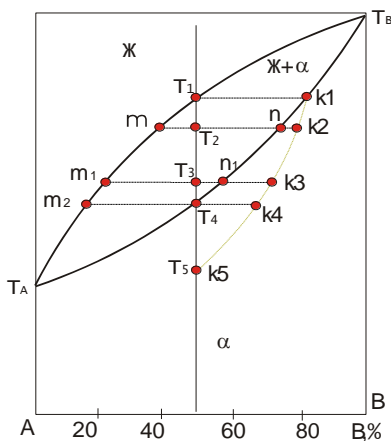


Рис. 9.10. Нерівноважна кристалізація

Розглянемо сплав, що містить 50 % компоненти В (рис.9.10). Сплав починає твердіти при температурі T_1 , при якій утворюються кристали α -фази; склад їх відповідає точці k_1 . При температурі T_2 склад рідкої фази буде відповідати точці m , а α -фази - точці n . Але окремі частини кристалів α -фази, які утворилися при температурах більших T_2 , не змінили свого початкового складу, і середній склад кристалів буде відповідати точці k_2 . При зниженні температури середній склад кристалів α -твердого розчину все більше відхиляється від рівноважного. При температурі T_3 він буде відповідати не точці n_1 , а точці k_3 . Якщо через точки $k_1 - k_5$ провести криву, то вона буде характеризувати середній склад кристалів α -фази при даній швидкості охолодження. При температурі T_4 в умовах рівноваги фаз обраний сплав повинен затвердіти. У нерівноважних умовах цього не відбудеться, (оскільки у сплаві залишиться рідка

фаза, кількість якої визначається із співвідношення $[T_4k_4/(m_2k_4)]100\%$. Сплав остаточно затвердіє тоді, коли середній склад α -фази буде відповідати складу взятого сплаву. Це відбудеться при температурі T_5 (точка k_5), при якій периферійні зони кристалів будуть мати склад, що відповідає 50 % компоненти В (рис. 9.10). Отже, у нерівноважних умовах сплав затвердіє при температурі, яка нижча рівноважної температури затвердіння. Лінію $k_1 - k_5$ називають **нерівноважним солідусом**. Кожний сплав при заданій швидкості охолодження характеризується своїм нерівноважним солідусом.

9.4.2 Дендритна (внутрішньо кристалітна) ліквіація

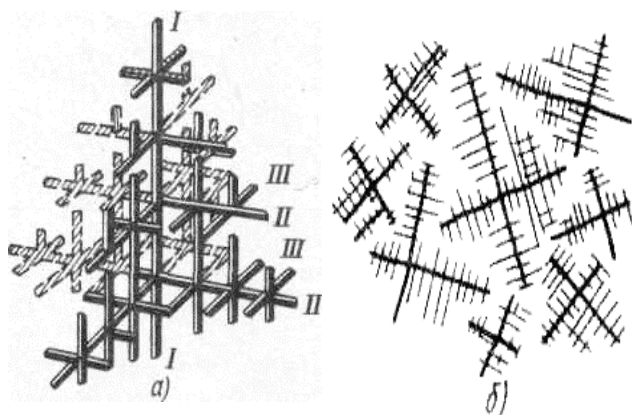


Рис.9.11. Схема дендритного кристалу (а) та росту дендритів (б)

У результаті нерівноважної кристалізації хімічний склад кристалів α -твердого розчину за перерізом виявляється змінним. У процесі кристалізації як правило утворюються кристали твердого розчину дендритного типу (рис. 9.11), тому осі першого порядку, що виникають у початковий момент кристалізації, збагачені більш тугоплавкою компонентою В. Периферійні шари кристала та

міждендритний простір, де кристалізація йде в останню чергу, будуть збагачені компонентою А, що знижує температуру плавлення сплаву, а їх склад близький до концентрації, що відповідає вихідній концентрації сплаву. Таку неоднорідність складу сплаву усередині окремих кристалів називають внутрішньокристалітною, або дендритною, ліквіацією. Чим більша різниця температур між солідусом і ліквідусом, тим більша диференціація за складом між рідкою та твердою фазами і тим сильніше проявляється цей вид ліквіації. Швидке охолодження сприяє розвитку дендритної ліквіації. Внаслідок різної швидкості травлення ділянок твердого розчину, які мають неоднаковий склад, неоднорідність усередині кожного кристала може бути легко виявлена при мікроаналізі. Дендритна ліквіація погіршує технологічні та механічні властивості сплавів.

Дендритна ліквіація може бути ослаблена тривалим нагріванням сплаву, що затвердів, при температурах, які забезпечують достатню

швидкість дифузії (трохи нижче лінії солідус). Після такої *гомогенізації*, дендритна структура литого сплаву вже не виявляється і сплав складається з однорідних кристалів твердого розчину.

9.5. Експериментальна побудова фазових діаграм

Експериментальна побудова діаграм стану є трудомістким заняттям. Для того, щоб точніше визначити ті або інші точки фазової рівноваги часто необхідно використовувати декілька методів. Нижче загалом описані основи деяких експериментальних методів побудови діаграм стану.

9.5.1. Метод термічного аналізу

Побудова кривих ліквідусу. Якщо чистий метал охолодити з рідкого стану до його точки кристалізації, то при цій температурі буде виділятися схована теплота кристалізації. Температура зразка протягом певного відрізка часу буде сталою і рівною температурі кристалізації.

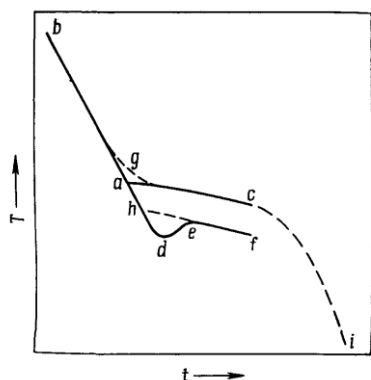


Рис. 9.12. Крива охолодження сплаву

У сплаві (наприклад, доевтектичного складу) схована теплота кристалізації виділяється в деякому температурному інтервалі і кристалізація сплаву йде не при постійній температурі, а при T яка поступово знижується. Якщо побудувати криву охолодження сплаву в координатах температура - час, то на цій кривій спостерігається різка зміна її ходу. Точка перегину відповідає температурі початку кристалізації сплаву (точка a на суцільній кривій bac , рис. 9.12). Тому для побудови кривих ліквідус необхідно лише одержати криві охолодження ряду сплавів різного складу.

При одержанні кривих охолодження намагаються з максимальною точністю контролювати хімічний склад сплавів та їх температуру. Для вимірювання температури зразка зручно використовувати термопару або радіаційний пірометр.

Зразки сплавів готують сплавкою найчистіших металів, які є в розпорядженні, пам'ятаючи при цьому, що вплив домішок на критичні точки може виявитися досить значним. По цій же причині вживають заходи захисту сплавів від окислення і забруднення. Важливу роль грає ретельне перемішування рідкого сплаву перед тим, як починається охолодження. Охолодження проводять зі швидкістю, що звичайно не перевищує 1-1,5 град/хв. Однак на практиці при повільному охолодженні розплави часто переохолоджуються, у зв'язку з чим криві охолодження приймають вид лінії *bahde* на рис. 9.13. В такому випадку немає ніякої гарантії, що максимальна температура, що

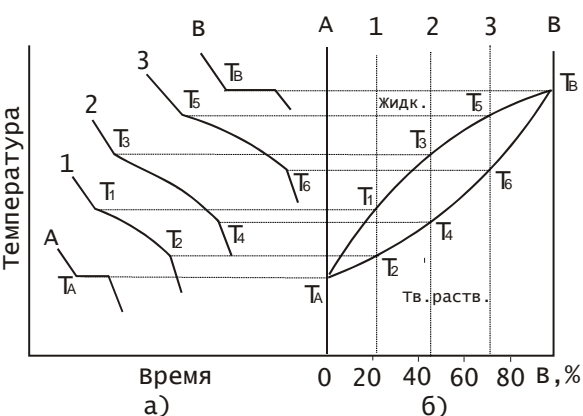


Рис.9.13. До побудови фазової діаграми за кривими охолодження

досягається у процесі саморозігрівання, є дійсною температурою початку кристалізації. Спроби визначити температуру початку кристалізації екстраполяцією ділянки *eh* до перетину з кривою охолодження розплаву, наприклад у точці *h*, дають однаково невизначені результати. Для виключення або зменшення до мінімуму переохолодження необхідно безупинно перемішувати розплав доти, поки не буде правильно встановлена температура початку його кристалізації.

Крива охолодження буде містити ділянку *g*, якщо у зразку є перепад температур, або термопара викликає значний місцевий відвід теплоти. Усе це не дозволить точно визначити температуру критичної точки. Якщо експеримент поставлений правильно, то температура кристалізації даного сплаву точно відтворюється методом термічного аналізу, за умови, що сплав не змінює свого складу за рахунок окислення або випаровування в процесі повторного плавлення. При температурах нижчих 1473 К метод термічного аналізу дозволяє визначати точку кристалізації з точністю 1-1,5 К. З підвищенням температури точність методу зменшується.

Труднощі іншого порядку виникають через неможливість встановити склад зразка з точністю, порівнянною з точністю вимірювання температури, через можливе селективне випаровування або окислення компонентів сплаву.

Спосіб побудови фазової діаграми за експериментально отриманими кривими охолодження легко зрозуміти з розгляду рис. 9.12.

Побудова кривих солідусу. Як правило, температура солідуса сплаву не зовсім точно фіксується за кривими охолодження. Тому криві солідуса краще будувати, аналізуючи криві нагрівання сплавів.

Хоча середній склад повільно охолодженого сплаву, як відзначалося вище, відповідає складу вихідного розплаву, у нерівноважних умовах в ньому можливі ділянки з різним хімічним складом. Тому, перед зняттям кривої нагрівання зразок відпалюють при максимально можливій температурі, при якій ще не відбувається оплавлення, щоб досягти найбільшої однорідності складу зразка.

Зразок нагрівають зі швидкістю 1-1,5 град/хв, і якщо в ньому відсутня ліквация, то різка зміна в ході кривої нагрівання (перегин) спостерігається при температурі солідуса, яку можна точно визначити. Будь-які сліди ліквации приводять до згладжування різких перегинів між різними ділянками кривої нагрівання, що веде до невизначеності у встановленні температури солідуса.

Якщо криві солідус і ліквідус можна будувати методом термічного аналізу, то інші перетворення, що протікають у твердому стані, звичайно занадто уповільнені, для того щоб їх можна було точно зафіксувати цим методом.

Побудова кривих обмеженої розчинності і границь областей гомогенності проміжних фаз у твердому стані. Загальноприйнятий метод побудови границь між різними фазовими областями у твердому стані полягає в приготуванні зразків сплавів відповідних складів (рис.9.14.), їх гомогенізації і подальшому їх загартуванні з метою фіксації високотемпературного стану. Температура гомогенізуючого відпалу у випадку зображеному на рисунку, дорівнює T_n . При цьому обирають найвищу температуру, при якій дифузія йде у відсутності

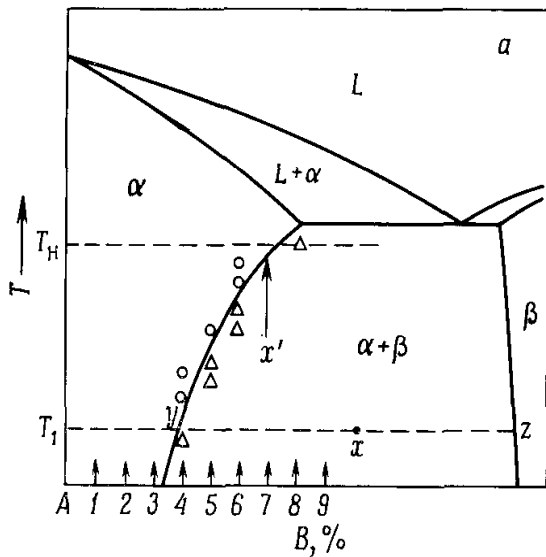


Рис.9.14. Діаграма стану, що ілюструє побудову кривих обмеженої розчинності компонентів в твердому стані за допомогою мікроскопічного аналізу

рідкої фази і забезпечується перехід у α -стан твердого розчину максимально можливого числа сплавів.

Наступні експерименти полягають у відпалюванні зразків кожного сплаву при температурах, що поступово знижуються, і їх загартуванні з цих температур доти, поки в структурі полірованих і травлених зразків не буде спостерігатися перехід від однофазних α -сплавів до двофазних $\alpha+\beta$ -сплавів. Поява другої фази однозначно вказує на перехід через границю між фазовими областями.

9.5.2. Кількісна металографія

Інший метод побудови границь між фазовими областями у твердому стані в подвійних системах заснований на можливості вимірювання відносних кількостей окремих фаз у двофазному сплаві шляхом кількісного аналізу мікроструктур.

Припустимо, що нам відоме положення границі області первинного α -твердого розчину на діаграмі стану і що з деякої причини не можна приготувати а ні чисті зразки β -фази, а ні сплави, близькі за складом до цієї фази. Разом з тим потрібно визначити положення точки z (рис. 9.14). Якщо відношення об'ємів α - і β -фаз у сплаві x дорівнює V_α/V_β , то відношення мас цих фаз дорівнює $V_\alpha \rho_\alpha / V_\beta \rho_\beta$, де ρ_α - відома густина α -фази складу y , а ρ_β - невідома густина β -фази складу z . Відносна кількість α -фази виражається як частка від маси всього зразка, так що можна записати наступне відношення мас:

$$m = \frac{V_\alpha \rho_\alpha}{(V_\alpha + V_\beta) \rho_s},$$

де ρ_s - густина досліджуваного сплаву x , яка визначається експериментально. Відносна кількість β -фази невідомого складу повинна дорівнювати $(1 - m)$, і з рис. 9.14 випливає, що

$$\frac{m}{1-m} = \frac{xz}{yx}$$

Таким чином, можна визначити склад сплаву z , а повторення експериментів і розрахунків при інших температурах дозволяє одержати інші точки на границі між фазовими областями $\alpha + \beta$ і β .

9.5.3 Методи рентгенівського аналізу

У деяких випадках при побудові діаграм стану описаний вище мікроскопічний метод може стати неприйнятним (нерозрізненість фаз, дрібнодисперсність фаз, дуже малі кількості матеріалу, і таке ін.). У таких випадках можна скористатися фізичними методами дослідження і найбільш важливим з них є метод рентгенівського аналізу.

Для ідентифікації фаз з різною кристалічною структурою можна використовувати якісні методи рентгенівського аналізу а для встановлення положення границь між фазовими областями кількісні.

Використання рентгенівського методу для побудови кривої обмеженої розчинності компонентів у твердому стані (рис. 9.15) полягає у визначенні періодів кристалічної ґратки ряду сплавів зі структурою α -твердого розчину, гомогенізованих при температурі T_1 і загартованих з цієї температури.

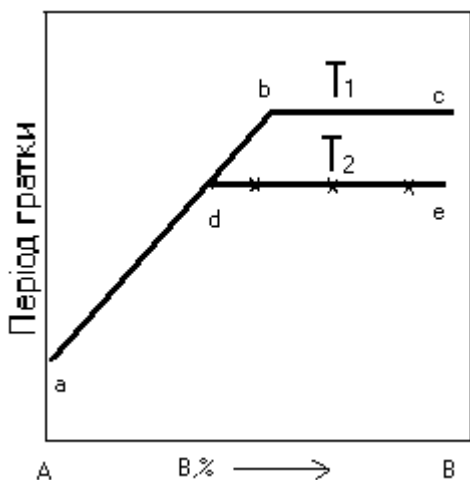


Рис.9.15. Залежність періоду ґратки від складу сплаву

Передбачається, що при гартуванні з такої температури в сплавах не відбувається розпад пересиченого α -твердого розчину. За даними вимірювань будують криву залежності періоду ґратки α -твердого розчину від складу сплавів. В межах області α -твердого розчину період ґратки змінюється безперервно, як це показано на рис. 9.15. У сплавах, розташованих у двофазній області $\alpha + \beta$, склад α -твердого розчину при температурі T_n та його період ґратки залишаються незмінними. Тому, про

граничну розчинність при температурі T_n можна судити за різкою зміною ходу кривої залежності періоду ґратки від складу в точці b , як показано на рис.9.15. Точність цього методу залежить від точності, з якою можна побудувати криву abc .

Рентгенівський метод можна також використовувати для одержання інформації про фазовий склад сплавів, наприклад, при ідентифікації різних фаз у сплавах, за характером їхніх рентгенограм. Цей метод менш чуттєвий, ніж метод оптичної мікроскопії, оскільки дифракційні лінії другої фази можна знайти тільки в тому випадку, коли ця фаза присутня в досліджуваному сплаві в помітних кількостях. У таких випадках більш точні дані про число фаз і їх кристалічну структуру дає звичайна мікроскопія в сполученні з рентгенівським методом.

У ряді випадків використовують метод високотемпературного рентгенівського аналізу. У цьому методі зйомка рентгенограм проводиться поступово при все більших температурах. Визначається температура, при якій фазовий склад сплаву змінюється, що говорить про перехід через лінію рівноваги фаз. Ця методика вимагає спеціального складного устаткування і стикається з рядом труднощів.

9.5.4 Методи вимірювання електропровідності

Дослідження електропровідності можна використовувати для одержання даних про фазову рівновагу в різних системах.

При легуванні електропровідність розчинника зменшується спочатку різко, а потім повільніше у міру подальшого збільшення концентрації добавки. У випадку безперервних рядів ідеальних неупорядкованих твердих розчинів, утворених двома компонентами з однаковою валентністю, крива залежності питомої електропровідності від складу являє собою безперервну криву з плоским мінімумом, що відповідає приблизно 50 ат. % добавки. У загальному випадку ця крива, як правило, несиметрична відносно еквіатомного складу.

Якщо в системі існує двохфазна область, то залежність питомої електропровідності від складу при заданій температурі приймає трохи іншу форму (рис. 9.16, а). За зламами на цій залежності

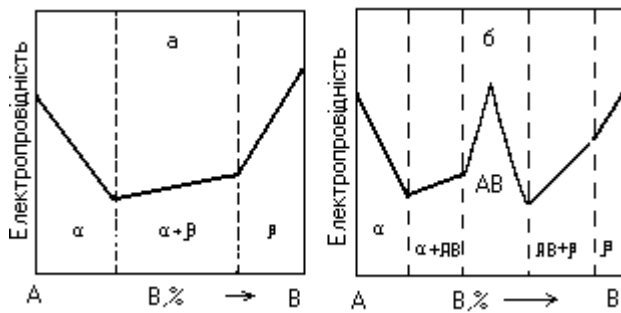


Рис.9.16. Залежності електропровідності сплавів від складу в бінарних системах при заданій температурі. а - в рівновазі знаходяться α - і β -тверді розчини на основі компонентів А і В; б - в системі існує проміжна фаза АВ

можна знайти точки граничної розчинності компонентів у твердому стані. Для побудови таких ізотерм електропровідності зразки можна загартовувати з однієї з температур або досліджувати їх безпосередньо при високій температурі. Залежність електропровідності від складу в двофазній області діаграми стану не обов'язково носить лінійний характер.

Аналогічні точки зламу на кривих електропровідності в залежності від складу спостерігаються при переході через границі областей гомогенності проміжних фаз, хоча характер зміни питомої електропровідності в залежності від складу в межах цієї області може бути будь-яким. Сполуки з іонним і ковалентним типами зв'язку і проміжні фази, що відповідають заповненим зонам Брилюена, мають дуже низькі значення питомої електропровідності. Фази із широкими областями гомогенності часто дають максимуми на ізотермах електропровідності, але відомі також зворотні випадки коли проміжні фази типу Mg_2Sn викликають появу різких піків на цих ізотермах. У найпростіших випадках ізотерми електропровідності для системи з одною проміжною фазою АВ можуть мати вигляд, показаний на рис. 9.15, б.

Часто будують не ізотерми електропровідності в залежності від складу, а криві електропровідності в залежності від температури для ряду сплавів заданого складу. Зразки повільно нагрівають до певної температури і витримують при цій температурі до досягнення рівноважного стану, на що вказує сталість значення електропровідності що вимірюється. Ці вимірювання повторюються при більш високих температурах; коли перетинається границя між фазовими областями, звичайно відбувається зміна в ході кривої.

9.5.5 Метод вимірювання твердості

Метод вимірювання мікротвердості останнім часом знайшов широке застосування при дослідженні діаграм стану подвійних і

багатокомпонентних систем. Крива твердості в залежності від складу для твердих розчинів носить монотонний характер, і зміна в нахилі цієї кривої звичайно спостерігається у випадку переходу в сусідню двохфазну область. Однак при використанні методу твердості дослідники зіштовхуються з багатьма труднощами. Наприклад, необхідно, щоб структура двохфазного сплаву була дуже дрібною в порівнянні з розмірами індентора, що використовується для вимірювання твердості. Якщо двохфазна структура занадто груба, то одержують помилкові результати. Застосування методу мікротвердості, у якому використовується дуже невеликий індентор з малими навантаженнями, може виявитися більш корисним. За допомогою цього методу можна вимірювати мікротвердість окремих зерен, а в двохфазних сплавах часто виявляти різницю у твердості окремих фаз, які не відрізняються одна від одної під мікроскопом при металографічному дослідженні.

9.5.6 Метод вимірювання термоелектрорушійної сили

Вимір термо-е.р.с. можна згадати як приклад використання структурнозалежної фізичної властивості при металографічному дослідженні. Цей метод застосовується головним чином для розрізнення фаз у мікроструктурі, які важко відрізнити за допомогою інших методів. Устаткування складається зі спеціально пристосованого мікроскопа, об'єктив якого можна замінити датчиком у вигляді тонкого дротика з еталонного матеріалу (наприклад, міді) так, що кінець цього датчика попадає точно в невелику область зразка під об'єктивом. Предметний столик мікроскопа обладнується нагрівачем, що дозволяє нагрівати зразок до заданої температури. Експеримент полягає у виборі ділянки мікроструктури, заміні об'єктива мікроскопа на датчик і вимірюванні термо-е.р.с., яка виникає між обраними ділянками зразка і матеріалом датчика. Термо-е.р.с. вимірюється потенціометричним методом з високою точністю. Для різних фаз термо-е.р.с. різко відрізняється. Зразок для цього методу повинний мати порівняно велике зерно.

9.5.7 Дилатометричний метод

При фазовому перетворенні майже завжди спостерігається зміна об'єму матеріалу, що і використовують для дослідження бу-

дови сплавів. Зразок з однорідним хімічним складом, піддають нагріванню або охолодженню в пристрої, що передає зміну довжини зразку на записуючий пристрій.

Цей метод застосовують для дослідження фазових перетворень у твердому стані, що мають невеликий тепловий ефект або відбуваються занадто повільно, щоб їх можна було знайти методом термічного аналізу. Можливість підтримки температури на заданому рівні доти, поки зразок не досягне рівноважного стану виключає явище гістерезису, яке спостерігається при дослідженні деяких перетворень у твердому стані за допомогою термічного аналізу. Дилатометричний аналіз проводиться при дуже низьких швидкостях нагрівання або охолодження з метою звести температурний гістерезис до мінімуму.

В одному з найпростіших типів дилатометра зразок у формі циліндра спирається своїм нижнім кінцем на кварцову підставку усередині труби з кварцу, яка знизу не має отвору. Усі ці деталі розміщені у пічці. У зразок упирається кварцовий стрижень, що висувається з відкритого кінця труби і зв'язаний з індикатором, закріпленим на нерухомій підставці. Таким чином, будь-яка зміна довжини зразка передається індикатору. У більш складних типах дилатометрів застосовуються інші, більш чутливі методи виявлення і вимірювання змін довжини зразка. Наприклад, індикатор із круговою шкалою можна замінити конденсатором, у якому одна пластина жорстко закріплена, а інша прикріплена до стрижня, що упирається в зразок. Змінам довжини зразка відповідає зміна ємності конденсатора.

Розширення або стискання зразка може збільшувати або зменшувати відстань між двома оптичними плоскими прозорими кварцевими призмами, що знаходяться одна відносно одної під дуже невеликим кутом, викликаючи, таким чином, зміну інтерференційної картини, яка спостерігається за допомогою нормально падаючого пучка монохроматичного світла.

9.5.8 Методи вимірювання магнітних властивостей

Ці методи можуть застосовуватися до сплавів, у яких окремі або усі фази мають феромагнітні властивості.

Відомо, що намагніченість металів при насиченні в сильних полях і точка Кюрі змінюються в залежності від складу сис-

теми. Звичайно метод що використовується полягає в побудові кривої намагніченості насичення в залежності від температури для ряду сплавів, загартованих з даної температури гомогенізуючого відпалу, або в визначенні намагніченості насичення для сплавів, витриманих при різних температурах доти, поки в них не установиться рівновага.

Як приклад, розглянемо частину діаграми стану наведеної на рис. 9.17, а. Крива намагніченості насичення для сплаву концентрації C в залежності від температури при нагріванні показана на рис. 9.17, б.

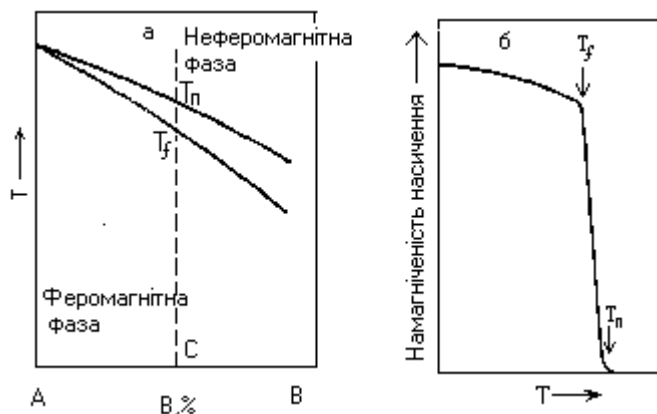


Рис. 9.17. а - діаграма стану, що ілюструє рівновагу двох твердих розчинів, один з яких має феромагнітні властивості; б - температурна крива намагніченості насичення сплаву x

У рівноважних умовах різка зміна у нахилі кривої відповідає температурі T_f , а температура, при якій намагніченість насичення падає до нуля, дорівнює T_n . Аналогічний підхід застосуємо до залежностей намагніченості насичення від температури для двохфазних сплавів. Якщо одна з фаз є феромагнітною, а інша - не феромагнітною, то насичення при намагнічуванні при даній температурі пропорційне кількості наявної в сплаві феромагнітної фази, у той час як температура Кюрі цієї фази (тобто температура, при якій феромагнетизм швидко падає до нуля) залишається постійною. Якщо обидві фази феромагнітні, то намагніченість насичення, що спостерігається, є сумою величин, від окремих фаз в частках, які пропорційні їх кількостям. У цьому випадку спостерігаються дві точки Кюрі, а крива залежності намагніченості насичення від температури для двохфазного сплаву з двома феромагнітними фазами буде такою, як показано на рис.9.18. По характерних рисах кривої можна ідентифікувати в сплаві фази, що присутні, та оцінити їх відносні кількості, якщо відомі дані про властивості чистих фаз. Для однофазного феромагнітного сплаву виявляється тільки одна точка Кюрі.

гнічуванні при даній температурі пропорційне кількості наявної в сплаві феромагнітної фази, у той час як температура Кюрі цієї фази (тобто температура, при якій феромагнетизм швидко падає до нуля) залишається постійною. Якщо обидві фази феромагнітні, то намагніченість насичення, що спостерігається, є сумою величин, від окремих фаз в частках, які пропорційні їх кількостям. У цьому випадку спостерігаються дві точки Кюрі, а крива залежності намагніченості насичення від температури для двохфазного сплаву з двома феромагнітними фазами буде такою, як показано на рис.9.18. По характерних рисах кривої можна ідентифікувати в сплаві фази, що присутні, та оцінити їх відносні кількості, якщо відомі дані про властивості чистих фаз. Для однофазного феромагнітного сплаву виявляється тільки одна точка Кюрі.

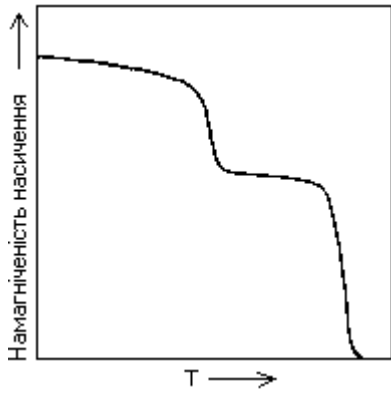


Рис.9.18. Температурна крива намагніченості насичення для двофазного сплаву. Кожна фаза має свою точку Кюрі

9.6. Теоретична побудова фазових діаграм

Знаючи явний вигляд залежності молярного термодинамічного потенціалу Гіббса від концентрації C та температури T , $\xi(x,T)$ для всіх можливих фаз даної системи, можна встановити, які фази в кожному окремому випадку відповідають стану рівноваги, і побудувати діаграму стану.

Покажемо, як можна побудувати діаграму рівноваги для простих випадків. Спочатку з'ясуємо, який вигляд має залежність термодинамічного потенціалу від концентрації для найпростішої бінарної системи, коли

компоненти А і В повністю розчинні у всьому діапазоні концентрацій. Для цього розглянемо хімічний потенціал одного з компонентів у такій системі.

Хімічний потенціал компоненти k залежить від складу фази, наприклад, значення μ_{Cu} у сплавах міді та у чистій міді μ^{Cu} різні. Оскільки всі термодинамічні потенціали визначаються з точністю до адитивної сталої, то можна розглядати тільки зміну хімічного потенціалу зі зміною хімічного складу, тобто величину

$$\mu_k - \mu^k, \quad (9.21)$$

де верхнім індексом k позначений хімічний потенціал компоненти k в однокомпонентній системі.

У тому випадку, коли компоненти А і В утворюють ідеальний розчин, тобто коли їхньою взаємодією можна нехтувати, залежність різниці (9.21) від концентрації C_k можна подати простим осмотичним виразом

$$\mu_k - \mu^k = RT \ln C_k. \quad (9.22)$$

Якщо не можна нехтувати взаємодією, як це здебільшого має місце при розгляді твердого стану, то замість концентрації (молярної частки) C_k варто використовувати активність

$$a_k = f_k C_k. \quad (9.23)$$

Тут коефіцієнт активності f_k може бути більшим або меншим одиниці ($f_k < 1$ означає, що в середньому притягання між різнорідними атомами більше, ніж між однаковими, і, отже, ефективна молярна концентрація x_k менша; при $f_k > 1$ має місце зворотне положення). Таким чином, замість співвідношення (9.22) ми одержуємо більш загальне співвідношення, справедливе для будь-яких сумішей:

$$\mu_k - \mu^k = RT \ln a_k \quad (9.24)$$

Активність можна визначити з вимірювань тиску пари, користуючись формулою

$$a_k = \frac{\pi_k}{\pi^k}, \quad (9.25)$$

де π_k - тиск пари компоненти k над розглянутою фазою, а π^k - його тиск над чистою компонентою k при однакових температурах.

Нехай у системі має місце повна взаємна розчинність обох компонентів, як у рідкому, так і у твердому станах. Виходячи зі співвідношень (9.7) і (9.22), можна записати вираз для молярного термодинамічного потенціалу Гіббса фази, де концентрація компоненти В дорівнює x

$$\xi = (1 - C)\mu_A + x\mu_B = (1 - C)[\mu^A + RT \ln(1 - C)] + C[\mu^B + RT \ln C]. \quad (9.26)$$

Знайдемо першу та другу похідні від термодинамічного потенціала Гіббса за концентрацією

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi(C)}{\partial C} &= \mu^B - \mu^A - RT \ln\left(\frac{C}{1 - C}\right), \\ \frac{\partial^2 \xi(C)}{\partial C^2} &= \frac{RT}{C(1 - C)}. \end{aligned} \quad (9.27)$$

Одержимо значення першої похідної в точках $C = 0$ і $C = 1$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial C}\right)_{C=0} = -\infty, \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial C}\right)_{C=1} = +\infty. \quad (9.28)$$

З виразу для другої похідної видно, що вона додатна у всьому діапазоні концентрацій

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial C^2} > 0. \quad (9.29)$$

Із проведеного аналізу видно, що при фіксованій температурі графік функції має вигляд ланцюгової лінії зображеної на рис. 9.19. Такий вигляд графік функції буде мати і для рідкого і для твердого станів.

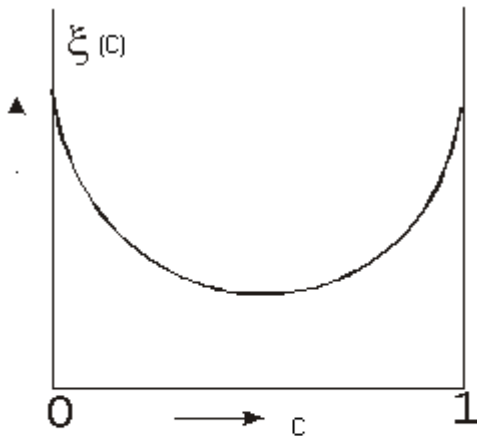


Рис. 9.18. Концентраційна залежність термодинамічного потенціалу Гіббса для необмеженої розчинності компонентів.

Наступним завданням є знаходження способу визначення рівноважних концентрацій компонент при даній температурі. Запишемо термодинамічні потенціали Гіббса для рідкої та для твердої фаз.

$$\begin{aligned} \xi_{\text{рідк}}' &= (1 - C')\mu_A'(1 - C') + C\mu_B'(C'), \\ \xi_{\text{тв}}'' &= (1 - C'')\mu_A''(1 - C'') + C\mu_B''(C''). \end{aligned} \quad (9.30)$$

Для того щоб ці дві фази при заданих значеннях P і T були в рівновазі, повинні виконуватися умови

$$\mu_A'(C_0') = \mu_A''(C_0''); \quad \mu_B'(C_0') = \mu_B''(C_0''), \quad (9.31)$$

тобто хімічний потенціал компоненти А в рідкій фазі повинен бути рівним потенціалу компоненти А в твердій фазі, а хімічний потенціал компоненти В у рідкій фазі повинен бути рівним потенціалу компоненти В у твердій фазі. У цих рівняннях C_0' - рівноважна концентрація рідкої фази, а C_0'' - рівноважна концентрація твердої фази. Саме ці значення і варто знайти. Дана задача може бути розв'язана графічно. Для цього знайдемо диференціал термодинамічного потенціалу рідкої фази

$$d\xi_{\text{рідк}}' = d(1-C')\mu_{A(1-C')} + (1-C')d\mu_{A(1-C')} + dC\mu_{B(C')} + Cd\mu_{B(C')}, \quad (9.32)$$

Використовуючи рівняння Гіббса-Дюгема $\sum C_i d\mu_i = 0$, одержимо

$$d\xi_{\text{рідк}}' = d(1-C')\mu_{A(1-C')} + dC\mu_{B(C')},$$

або

$$\frac{d\xi_{\text{рідк}}'}{dC'} = -\mu_{A(1-C')} + \mu_{B(C')}. \quad (9.33)$$

Виразивши звідси $\mu_{B(C')}$, підставимо його в рівняння для термодинамічного потенціалу рідкої фази і після простих перетворень одержимо

$$\xi_{\text{рідк}}' = \mu_{A(1-C')} - C' \frac{d\xi_{\text{рідк}}'}{dC'}, \quad (9.33)$$

звідси

$$\mu_{A(1-C')} = \xi_{\text{рідк}}' + C' \frac{d\xi_{\text{рідк}}'}{dC'}. \quad (9.34)$$

Ми одержали рівняння дотичної до кривої термодинамічного потенціалу Гіббса для рідкої фази в довільній точці C' . Зробивши аналогічні операції з виразом для термодинамічного потенціалу Гіббса для твердої фази, одержимо рівняння для хімічного потенціалу компоненти А в твердій фазі

$$\mu_A''(1-C'') = \xi_{\text{мс}}'' + C'' \frac{\xi_{\text{мс}}''}{dC''}. \quad (9.35)$$

Використовуючи умову рівноваги (9.31) одержимо

$$\xi_{\text{рідк}}' + C_0' \frac{d\xi_{\text{рідк}}'}{dC_0'} = \xi_{\text{мс}}'' + C_0'' \frac{\xi_{\text{мс}}''}{dC_0''}. \quad (9.36)$$

Остання рівність означає, що дотична до кривої термодинамічного потенціалу рідкої фази в точці, що відповідає рівноважній кон-

центрації рідкої фази, збігається з дотичною до кривої термодинамічного потенціалу твердої фази у точці, що відповідає рівноважній концентрації твердої фази (рис. 9.20).

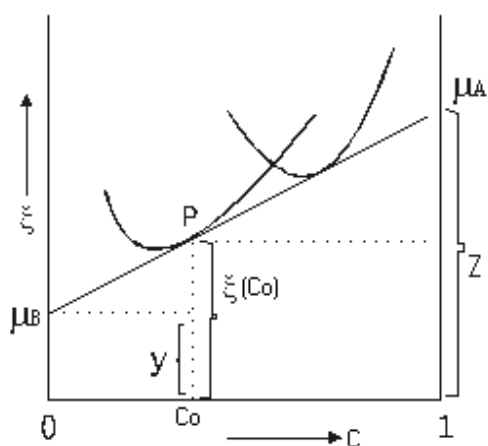


Рис.9.20. Спільна дотична до кривих термодинамічних потенціалів фаз

З аналізу рисунку і виразу (9.36) видно, що загальна дотична відсікає на вертикальних осях відрізки, що дорівнюють хімічним потенціалам компоненти А і компоненти В при рівновазі рідкої та твердої фаз.

Із викладеного вище випливає, що для знаходження рівноважних концентрацій компонент треба провести загальну дотичну до кривих термодинамічних потенціалів Гіббса для рідкої та твердої фаз. Точкам дотику і будуть відповідати рівноважні концентрації при даній температурі.

При досить високій температурі, наприклад, $T = T_1$ (рис. 9.21, а) величина $\xi_{кр}$ завжди більша $\xi_{рід}$, тому що для всіх концентрацій у цьому випадку рідкий стан більш стійкий. Очевидно, при досить низьких температурах ($T < T_5$) величина $\xi_{кр}$ повинна стати меншою $\xi_{рід}$, тому що тоді при будь-якому складі більш стійким виявляється твердий стан. Таким чином, зі зниженням температури від T_1 і нижче різниця $\xi_{кр} - \xi_{рід}$ повинна зменшуватися. Звичайно зазначене зменшення різниці при зниженні температури зв'язують із величиною $\xi_{кр}$, а величину $\xi_{рід}$ вважають незалежною від температури.

Відповідно до цього для $T_2 < T_1$ положення кривої $\xi_{рід}$ не змінюється, а крива $\xi_{кр}$ зміщується нижче. Оскільки в нашому випадку як T_2 обрана температура плавлення більш тугоплавкої компоненти А, то обидві криві стикаються в точці $C = 0$; для всіх інших концентрацій залишається більшим $\xi_{кр}$, тобто рідкий стан продовжує бути більш стійким (рис. 9.21, б).

При подальшому зниженні температури до T_3 криві перетинаються та мають одну загальну дотичну. Це означає, що при температурі T_3 кристали складу C_1 перебувають у рівновазі з розплавом складу C_2 . Криві для ще більш низької температури T_4 представлені на (рис. 9.21, в); при температурі T_5 досягається точка плавлення чистої компоненти В (рис.9.21, д).

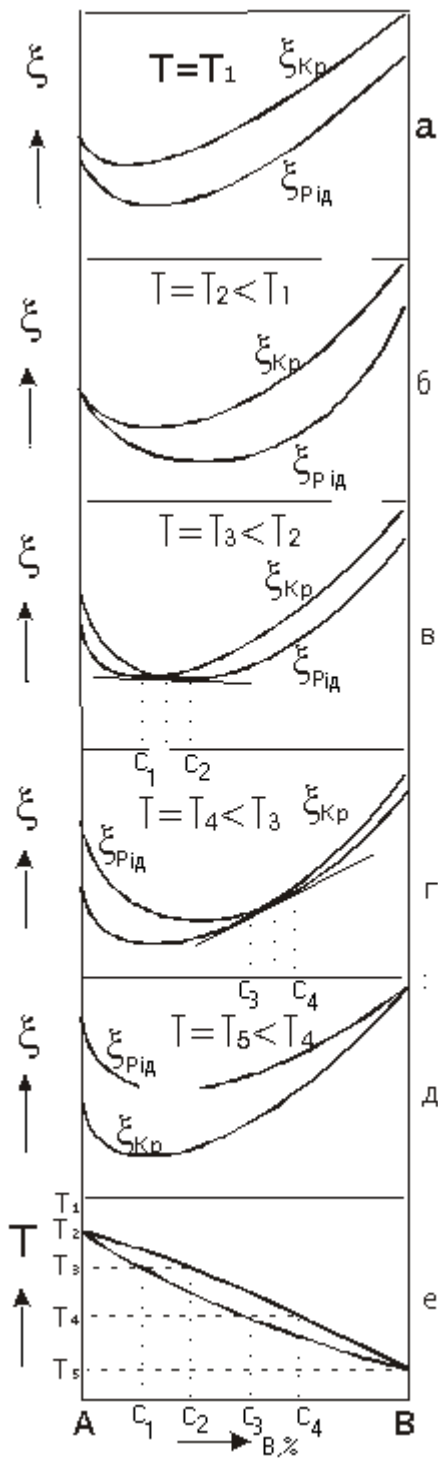


Рис.9.21. До побудови діаграм рівноваги системи з неогмеженою розчинністю компонент А і В

Наносячи значення складів для яких при температурах $T_1...T_5$ утворюються стабільні фази, одержуємо діаграму стану (рис. 9.21, е), характерну для бінарної системи з безперервним рядом твердих розчинів.

Діаграми стану сплавів, що утворюють обмежені тверді розчини евтектичного та перитектичного типів також легко одержати виходячи із принципів викладених вище. Однак тут необхідно прийняти більш складну залежність термодинамічного потенціалу Гіббса для твердої фази, ніж у випадку необмеженої розчинності. Хоча б на окремих ділянках вона повинна характеризуватися від'ємними значенням другої похідної

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial C^2} < 0. \quad (9.37)$$

На рис. 9.22, б термодинамічний потенціал твердої фази представлений W-подібною лінією.

Як видно з рис. 9.22, а, б при температурі T_1 енергія Гіббса рідкої фази для всіх концентрацій менша за енергію Гіббса твердої фази, тому тут стійка лише рідка фаза. При температурі T_2 можна провести дві дотичні до кривих термодинамічного потенціалу, за допомогою яких визначаються рівноважні концентрації рідкої та двох твердих фаз α і β .

На рис.9.22, в показане взаємне розташування кривих при температурі яка відповідає евтектичній T_3 .

При температурах нижчих евтектичної рис. 9.21, г існують тільки тверді фази. Рівноважні концентрації α і β фаз визначаються точками C_5 і C_6 .

Таким чином, знання залежності термодинамічного потенціалу Гіббса від температури і концентрації для різних фаз дозволяє легко будувати фазові діаграми систем.

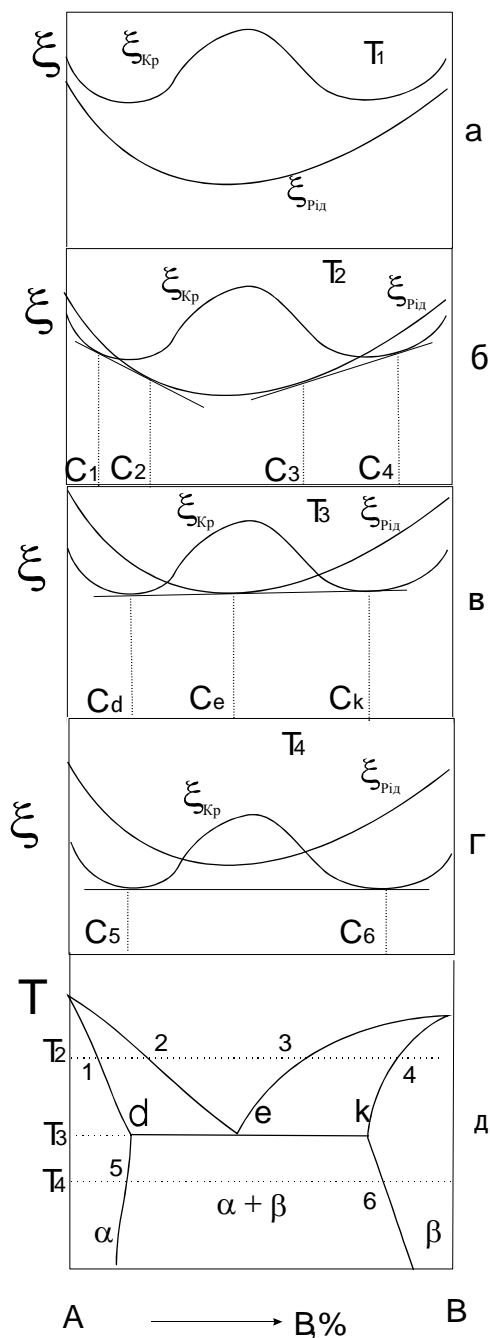


Рис.9.22. До побудови евтектичної діаграми стану

ГЛАВА 10. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ТВЕРДОМУ СТАНІ

10.1. Стабільність фаз і механізм фазових перетворень у твердому стані

Основними питаннями теорії фазових перетворень є встановлення причин зміни фазового складу та вивчення механізмів фазових перетворень. З точки зору термодинаміки, причиною фазових перетворень є зміна стабільності фаз залежно від зовнішніх умов. Для визначення стабільності фаз досліджуються термодинамічні потенціали речовини, конкретний вид яких визначається властивостями структурних одиниць системи. Точний розв'язок такої задачі неможливий, а наближені методи не дають можливості прогнозувати навіть відносну стабільність кристалічних структур, тому що теплота фазових переходів становить величину порядку 1% енергії зв'язку твердого тіла. Як правило, важко зрозуміти, чи є висновки наближеного розв'язку рівнянь наслідком математичних спрощень чи вони відбивають особливості обраної фізичної моделі.

Теоретичне дослідження механізму фазового перетворення також засновано на використанні певних моделей, в яких потрібно враховувати структурні дефекти. На механізм перетворень значною мірою можуть впливати присутність вакансій, атомів впровадження, дефектів пакування, границь зерен, дислокацій.

Розглянемо випадок, коли термодинамічний потенціал має більше двох мінімумів при постійних P і T (рис.10.1). Найбільш стійкими є стани 1 і 3, що відповідають двом глибоким мінімумам на кривій. Стан 2, що відповідає найбільш мілкому мінімуму, є метастабільним. Однак, метастабільні стани реалізуються на практиці так само часто, як і рівноважні, і можуть існувати необмежено довго, особливо при низьких температурах. Ці стани руйнуються спонтанно або в результаті зовнішнього впливу, і система переходить у рівноважний стан з меншим значенням термодинамічного потенціалу.

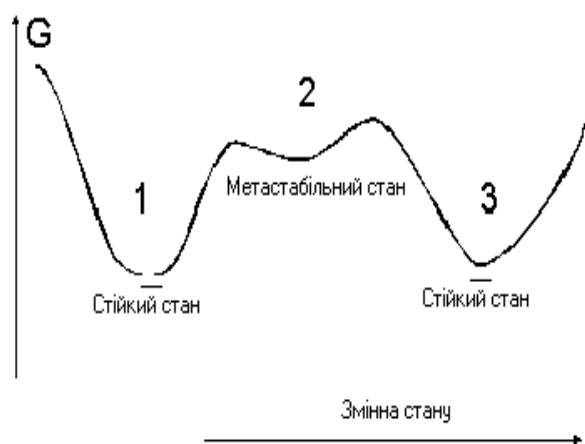


Рис.10.1. Крива термодинамічного потенціалу Гіббса системи з метастабільною фазою

Стойкими є стани 1 і 3, що відповідають двом глибоким мінімумам на кривій. Стан 2, що відповідає найбільш мілкому мінімуму, є метастабільним. Однак, метастабільні стани реалізуються на практиці так само часто, як і рівноважні, і можуть існувати необмежено довго, особливо при низьких температурах. Ці стани руйнуються спонтанно або в результаті зовнішнього впливу, і система переходить у рівноважний стан з меншим значенням термодинамічного потенціалу.

Малі флуктуації складу матеріалу відносно початкового стану істотно впливають на механізм перетворення. Метастабільна система може бути стійкою відносно малих флуктуацій, тому що перехід у рівноважний стан пов'язаний з подоланням потенціального бар'єру. Стан є абсолютно нестійким або лабільним, якщо будь-яка нескінченно мала флуктуація знижує термодинамічний потенціал і енергетичний бар'єр у напрямі цієї флуктуації відсутній. Лабільний стан існує тільки тимчасово і розпадається зі швидкістю, що визначається дифузією або зсувними атомними переміщеннями. Прикладом абсолютної втрати стійкості може служити будь-який фазовий перехід другого роду.

Розглядаючи стабільність фаз, Гіббс розрізняє два види флуктуацій: флуктуації, що відповідають радикальним атомним перебудовам кристалічної ґратки у межах малих локальних областей і флуктуації, які відповідають незначним атомним перебудовам у великих об'ємах. Більшість фазових перетворень - розпад твердого розчину, евтектоїдне, мартенситне перетворення - обумовлені нестійкістю системи до флуктуацій першого типу і починаються з утворення фізично помітних центрів нової фази, а продовжуються їх ростом у навколишню метастабільну фазу (гетерогенне перетворення). Ці перетворення є гетерогенними в тому розумінні, що під час перетворення в системах існують макроскопічні області різної структури або сполуки, навіть якщо початковий і кінцевий стани речовини однофазні.

Коли система нестійка відносно флуктуацій другого типу, відбувається гомогенне перетворення одночасне в усьому об'ємі матеріалу. Необхідні для гомогенних перетворень умови виконуються при спінодальному розпаді, і деяких переходах типу «порядок-безлад».

10.2. Роль міжфазної границі при фазових перетвореннях

Розглянемо спонтанне утворення зародку рівноважної або метастабільної фази у кристалічній матриці. Для сферичного зародка радіуса R змінення термодинамічного потенціалу складається із трьох складових пов'язаних зі зміною об'ємної (ΔG_v), поверхневої (ΔG_s) і пружної енергій (ΔG_g).

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_g = -\frac{4}{3}\pi R^3 g_v + 4\pi R^2 \sigma_s + \frac{4}{3}\pi R^3 \varepsilon_v, \quad (10.1)$$

де g_v - зміна об'ємного термодинамічного потенціалу фази виділення відносно матриці; σ_s - поверхнева енергія; ε_v - питома об'ємна пружна енергія.

На рис.10.2 наведена залежність ΔG від радіуса зародка для ви-

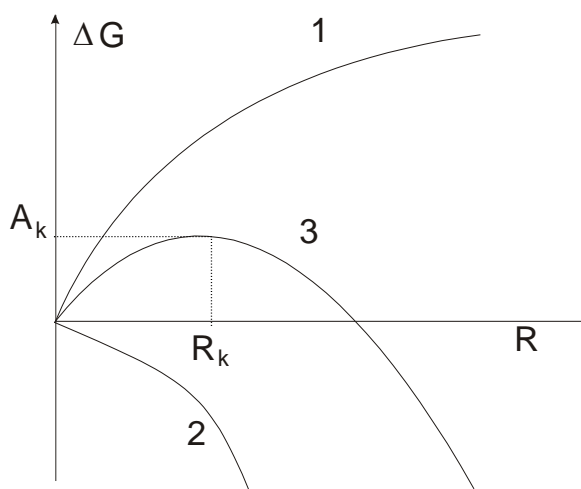


Рис 10.2. Зміна термодинамічного потенціалу в залежності від розміру частинок нової фази в кристалічній матриці

падку $g_v > 0$, $\varepsilon_v = 0$. Крива 1 показує збільшення термодинамічного потенціалу системи внаслідок збільшення площі міжфазної границі. Крива 2 описує зниження термодинамічного потенціалу за рахунок утворення більш стабільної, в порівнянні з матрицею, фази. Сумарна крива 3 дає залежність зміни термодинамічного потенціалу системи від розміру зародка R . Максимуму цієї залежності відповідає значення R_k при перевищенні якого стає вигідним ріст частинки нової фази.

Зародок критичного розміру перебуває в хиткій рівновазі з матрицею: збільшення та зменшення його радіусу енергетично вигідно. Радіус критичного зародку можна знайти з умови максимуму ΔG .

$$\frac{d\Delta G}{dR} = -4\pi R^2 g_v + 8\pi R \sigma_s + 4\pi R^2 \varepsilon_v = 0 \quad R_k = \frac{2\sigma_s}{g_v - \varepsilon_v} \quad (10.2)$$

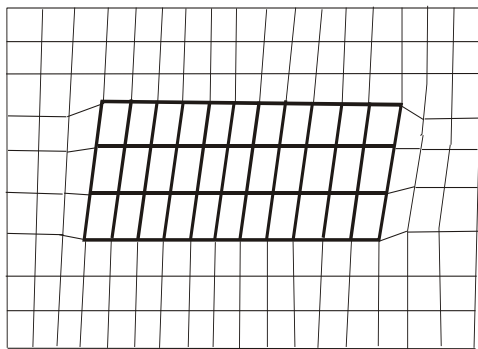
Величина енергетичного бар'єра A_k визначається виразом

$$A_k = \frac{16\pi\sigma_s^3}{3(g_v - \varepsilon_v)^2} \quad (10.3)$$

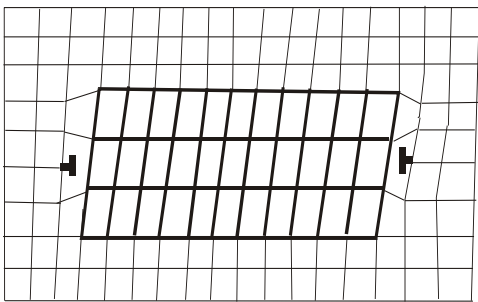
Критичний радіус і енергетичний бар'єр ростуть зі збільшенням поверхневої і пружної енергій, тобто вони стабілізують однофазний стан, і навпаки - зменшення поверхневої енергії спричиняє відповідне зменшення розміру критичного зародку і енергетичного бар'єру. Бар'єр зникає, коли поверхнева енергія дуже мала, перетворення при цьому стає гомогенним.

Розглянемо структуру міжфазної границі на атомному рівні. У результаті концентраційних флуктуацій у локальних областях твердого розчину виникають кластери - області з розташуванням атомів, що

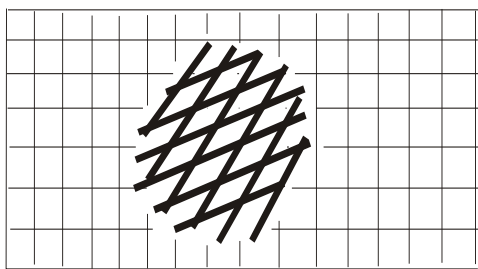
відрізняється від матричного. Оскільки кристалічна ґратка кластера і матриці ізоморфні, то чіткої границі між ними фактично не існує. Тут має місце повністю когерентне сполучення кристалічних ґраток матриці і кластера. Кластер відділений від матриці когерентною міжфазною границею - поверхнею, на якій розташування атомів і відстані між ними близькі для обох кристалічних структур. Склад кластера і матриці різний, тому у випадку розходження в атомних радіусах компонентів навколо кластера виникають пружні (когерентні) спотворення ґратки (рис.10.3, а).



А



Б



В

Рис. 10.3. Система структури міжфазних границь: а - когерентна; б - частково когерентна; в - не когерентна

При збільшенні розміру кластера підсилюються пружні спотворення і спостерігається різке зростання енергії когерентної границі. Релаксація пружних напружень на міжфазній границі приводить до формування дислокацій невідповідності або епітаксійних дислокацій. Границя при цьому розбивається на окремі когерентно сполучені області, розділені дислокаціями. Така границя одержала назву *напівкогерентної*. (рис.10.3, б).

Повністю когерентне сполучення ґраток не обов'язково пов'язане із кластерами, воно може мати місце, наприклад, при утворенні у твердому розчині доменів упорядкованої фази, а також при ізоморфному розпаді твердого розчину. В однофазному кристалі прикладом когерентної границі є площина двійникування. Когерентність сполучення ґраток або часткова когерентність, при якій когерентна хоча б одна з поверхонь розділу, може існувати не тільки у випадку ізоморфізму ґраток матриці та виділення. Наприклад, ГЦК і

ГЦУ структури мають однакове розташування атомів у щільно упакованих площинах. Когерентне сполучення за щільно упакованими площинами має місце при алотропному перетворенні в кобальті $\alpha(\text{ГЦУ}) - \beta(\text{ГЦК}) (0001)_{\text{ГЦУ}} \parallel (111)_{\text{ГЦУ}}$

В ОЦК структурі площиною, яка найбільш близька за розташуванням атомів до щільної упаковки є (110), що і визначає сполучення кристалічних ґраток при перетвореннях ОЦК - ГЦУ, ОЦК - ГЦК. Наприклад, для алотропного перетворення в титані і цирконії β (ОЦК) - α (ГЦУ) кристалічні ґратки сполучені так, що $(110)_{\text{ОЦК}} \parallel (1000)_{\text{ГЦУ}}$.

Таким чином, когерентність сполучення кристалічних ґраток має важливе значення для правильного розуміння механізму поліморфних перетворень. Когерентність сполучення визначає взаємну орієнтацію кристалічних ґраток матриці і виділення, і у багатьох випадках проявляється в мікроструктурі. Форма, характерні розміри, габітусні площини, регулярність у розташуванні частинок виділення у матриці - всі ці параметри багато в чому залежать від природи міжфазних границь.

Найбільш ефективним методом вивчення міжфазної границі є електронна мікроскопія. Дислокації невідповідності на міжфазній границі безпосередньо фіксуються на екрані мікроскопа, а взаємна орієнтація кристалічних ґраток матриці і виділення розраховується з картин мікродифракції.

10.3 Розпад твердого розчину

Подальша класифікація фазових перетворень проводиться на підставі порівняння фазового складу системи в початковому і кінцевому станах. Продукт фазового перетворення може відрізнитися від вихідної (матричної) фази:

1) складом при збереженні координації атомів у ґратці (ізоструктурний розпад твердого розчину);

2) структурою і складом (евтектоїдний розпад, виділення надлишкової фази);

3) кристалічною структурою, тобто координацією атомів у ґратці (мартенситне і масивне перетворення, упорядкування атомно-кристалічної структури).

Перші дві групи фазових перетворень характеризуються утворенням фаз зі складом, що відрізняється від складу матричної фази. Такі перетворення вимагають перерозподілу компонентів у масштабах системи з утворенням областей різного складу, тобто здійснюються за дифузійним механізмом. Третя група фазових перетворень не вимагає перерозподілу компонентів у масштабах системи і здійс-

нюється за бездифузійним механізмом, наприклад, за рахунок кооперативного зсувного руху атомів при мартенситних перетвореннях.

У багатьох системах в області високих температур стабільним станом є однофазний твердий розчин, а в області низьких температур рівновазі відповідає двофазний стан. При різкому охолодженні сплаву твердий розчин переноситься в область температур, де цей розчин виявляється перенасиченим. Наприклад, у системі з евтектоїдним перетворенням стабільна в області високих температур β -фаза, шляхом загартування (вертикальні лінії 1, 2, 3 на рис. 10.4), може бути зафіксована в метастабільному стані $\beta_{мет}$ в області низьких температур з наступним розпадом за схемами: 1. $\beta_{мет} \rightarrow \beta_{рав} + \alpha_{рав}$; 2. $\beta_{мет} \rightarrow \alpha_{рав} + \gamma_{рав}$; 3. $\beta_{мет} \rightarrow \alpha_{рав} + \gamma_{рав}$.

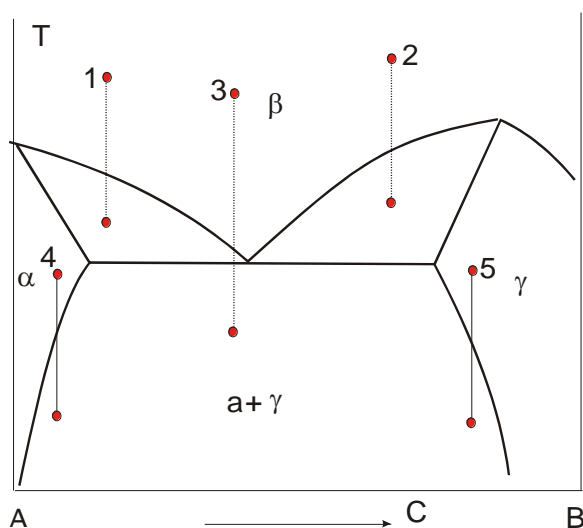
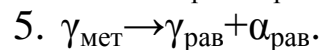
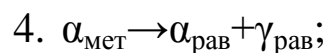


Рис.10.4. Метастабільні пересичені тверді розчини в системі з евтектоїдним перетворенням, що одержуються гартуванням з однофазних областей

Крім того, можна одержати метастабільні перенасичені тверді розчини на основі компонентів А (α -фаза) і інтерметалічні сполуки A_nB_m (γ -фаза) гартуванням з однофазних областей α і γ (вертикальні відрізки 4 і 5 на рис.10.4.). Наступний розпад буде відбуватися за схемою:



Найбільш інтенсивно відбувається розпад твердого розчину в області температур, які відповідають двофазному рівноважному стану і забезпечують одночасно

досить високу дифузійну рухливість атомів. Такі умови в одних системах можуть досягатися при підвищених температурах (ізотермічний відпал), в інших - при кімнатних температурах (природне старіння).

Для розпаду перенасиченого твердого розчину характерна наявність трьох послідовних стадій: зародження, зростання, коалесценція. Зародження частинок фази було описано вище. Відзначимо тільки, що для виникнення зародку критичного розміру в системі повинна виникнути досить велика флуктуація складу. Малі флуктуації відповідають докритичним зародкам, які безупинно виникають, але не ростуть, а знову розчиняються.

Ріст центрів нової фази, склад якої відрізняється від складу матриці, визначається дифузією, і на початкових стадіях, безпосередньо після зародження, швидкість росту обумовлюється процесами на міжфазній границі. На більш пізніх стадіях росту перенасичення поблизу границі стає вкрай малим і подальше зростання частинок фази виділення відбувається за рахунок дифузії з об'єму матриці. У процесі росту перенасичення в матриці спадає і для малих перенасичень ріст частинок вже не може здійснюватися за рахунок дифузії з об'єму. Однак і на цій стадії дифузійне зростання частинок не припиняється: найбільш великі частинки продовжують рости за рахунок розчинення дрібних частинок фази, що виділяється. Це явище одержало назву **коалесценції**.

Коалесценція обумовлена наступними причинами: рівноважні концентрації елементів у матриці та фазі, яка виділяється, за рахунок поверхневих ефектів залежать від розміру частинки. Коли перенасичення у середньому стає рівним нулю, то відносно великих частинок матриця буде трохи перенасичена і ці частинки будуть повільно рости, збіднюючи матрицю та роблячи її ненасиченою відносно дрібних частинок. Останні почнуть розчинятися, аж до повного зникнення.

В літературі, присвяченій розпаду твердих розчинів, відсутня єдина термінологія. Приведемо суть деяких понять.

Гомогенний і гетерогенний розпад. Гомогенний розпад означає, що фаза виділення зароджується без участі дефектів кристалічної структури (дислокацій, дефектів пакування, границь зерен). Гетерогенний розпад передбачає наявність дефектів, які полегшують зародження. Слід зазначити, що вакансії тут не включені у перелік дефектів. Якщо враховувати і їх, то зародження завжди буде гетерогенним, тому що вакансії відіграють активну роль в утворенні кластерів - центрів зародження фази виділення.

Переривчастий і безперервний розпад. При розпаді сплаву на дві фази параметр ґратки може змінюватися стрибком, тому такий тип розпаду називають переривчастим. На відміну від безперервного, при якому параметр ґратки матриці за рахунок зміни складу змінюється безперервно. Переривчастий розпад має характерну морфологію: він починається від границь зерен, а область розпаду являє собою колонії, що ростуть у міру просування міжфазної границі. Такі колонії мають вигляд осередків, що складаються з фази виділення та збідненої матриці, які чергуються. Переривчастий розпад називають іноді комірковим. Однофазний твердий розчин, розпадаючись по пе-

переривчастому або безперервному типу, переходить у рівноважний двофазний стан. Однак у процесі переривчастого перетворення співіснують три фази: вихідний перенасичений твердий розчин, збіднений рівноважний твердий розчин і фаза виділення, а в процесі безперервного перетворення співіснують дві фази: фаза виділення та матриця, склад якої змінюється безперервно.

Зонна стадія розпаду. На початкових стадіях старіння в ряді сплавів, наприклад Al-Zn, Al-Ag, Al-Cu, Cu-Be, виникають зони Гіньє-Престона. Зона Гіньє-Престона являє собою локальну область порушення кристалічної структури, що виникає за рахунок зміни концентрації та за рахунок зсуву атомів відносно вузлів кристалічної ґратки. Істотною особливістю зони є відсутність границі розділу з матрицею. Це дозволяє виділити зони в особливу категорію, яка не підлягає означенню фази, тому що для останньої наявність границі розділу є необхідною умовою.

Існують зони Гіньє-Престона, які не викликають спотворення матриці і такі, що викликають спотворення. Спотворення виникають за рахунок розходження в атомних радіусах компонентів. Як правило, зони без спотворень мають сферичну форму, а зони з спотвореннями, внаслідок анізотропії пружних властивостей, - пластинчасту (дископодібну). Наявність зон Гіньє-Престона викликає появу аномального розсіювання рентгенівських променів і електронів.

При низькотемпературному розпаді твердого розчину істотні зміни фізичних і механічних властивостей не супроводжуються появою видимих під оптичним мікроскопом виділень другої фази і пов'язані з утворенням кластерів, зон Гіньє-Престона, дрібних частинок фази виділення. Різке підвищення твердості сплаву на ранніх стадіях низькотемпературного старіння одержало назву **дисперсійного твердіння**.

10.4. Мартенситні і масивні перетворення

Фазові перетворення в системах можуть протікати не тільки за допомогою дифузійного механізму, але і бездифузійно. До таких перетворень відносяться мартенситні та масивні перетворення. В результаті цих перетворень змінюється тип кристалічної ґратки без перерозподілу компонентів між вихідною та кінцевою фазами.

Мартенситне перетворення. При мартенситних перетвореннях перебудова кристалічної структури здійснюється колективним зрушенням атомів на відстані порядку міжатомних. Обов'язковою умовою протікання мартенситного перетворення є когерентність сполучення кристалічних ґраток матриці та мартенситної фази.

Найважливішою особливістю мартенситного перетворення є слабка залежність рухливості міжфазної границі від температури: у деяких сплавах перетворення має місце при досить низьких температурах – 100 К і нижчих. Швидкість руху міжфазної границі досягає в ряді випадків дуже високих значень, близьких до швидкості звуку у твердих тілах. Мартенситні перетворення протікають у багатьох сплавах впровадження і заміщення.

Причиною мартенситних перетворень є втрата стійкості кристалічних структур високотемпературної фази до зсувних хвиль певного типу. Прояв нестійкості відчувається в передмартенситній області температур - безпосередньо вище точки початку мартенситного перетворення. У передмартенситних станах сплави проявляють аномальні фізичні властивості: від'ємний коефіцієнт температурної залежності електроопору; знижене значення пружних модулів другого порядку; дифузійне розсіювання рентгенівських променів і електронів; формування проміжних структурних станів - локалізованих областей, що є центрами зародження мартенситних кристалів (проміжні структури зсуву).

Масивні перетворення. У деяких твердих розчинах при охолодженні спостерігається дуже швидке перетворення з однієї структури в іншу однофазну структуру того ж складу, що і вихідна фаза. Перетворення цього типу відбуваються не за мартенситним механізмом, а мають ознаки, характерні для перетворень, що йдуть шляхом утворення зародків з їх подальшим ростом. Їх називають *масивними перетвореннями*, або *нормальними поліморфними перетвореннями*. Масивні перетворення відбуваються в чистих елементах, твердих розчинах, сполуках стехіометричного складу.

Перетворення при постійному складі. Поліморфні перетворення однієї однофазної структури в іншу виявлені приблизно в 20 металевих елементах, а також у великій кількості проміжних фаз і інтерметалевих сполуках. Дуже часто при температурах, близьких до температури рівноваги фаз, перетворення протікає за механізмом утворення зародків з їхнім наступним ростом, а при більш низьких температурах, що досягаються шляхом шви-

дкого охолодження, за мартенситним механізмом. У міру збільшення швидкості охолодження зупинка на температурній кривій, що виявляється при швидкісному термічному аналізі, зміщується в область більш низьких температур до деякого граничного її положення. Тому в більшості чистих металів не можна зафіксувати високотемпературну структуру шляхом різкого гартування; виключеннями є перетворення в олові та марганці, у яких внаслідок складної кристалічної структури мартенситне перетворення неможливе. У ряді металів (літій, натрій, кобальт) температура перетворень настільки низька, що вони завжди носять мартенситний характер.

10.5. Явища впорядкування в сплавах

10.5.1 Експериментальні дослідження процесу упорядкування

Явище впорядкування було відкрито Н. Курнаковим у 1914 році в сплавах системи Au-Cu. Було показано, що в цій системі сплавів протікають фазові перетворення у твердому стані. Лінії фазової рівноваги виділяють на діаграмі стану дві куполоподібні області, вершини яких відповідають сполукам AuCu і AuCu_3 (рис. 10.5). Температура початку перетворення при стехіометричному складі дорівнює 698 К для AuCu і 668 К для AuCu_3 .

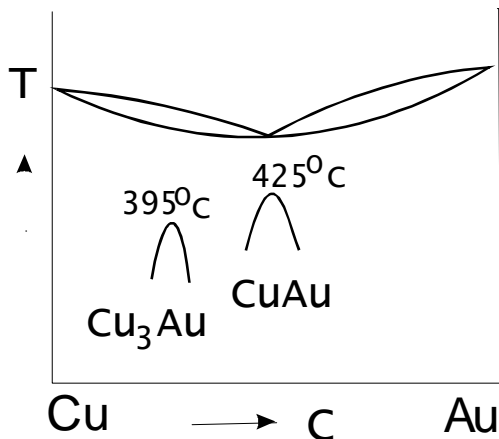


Рис. 10.5. Діаграма стану мідь-золото

Виникнення впорядкованого розташування атомів можливо в твердих розчинах простого раціонального складу A_nB_m у структурах різних типів. Тверді розчини системи Au-Cu мають ГЦК ґратку, яку можна представити чотирма примітивними кубічними підґратками. При рівноймовірному розташуванні атомів золота і міді в різних підґратках розчин неупорядкований (рис. 10.6). При упорядкуванні атоми золота займають певні підґратки. У сплавах AuCu атоми

золота розташовані за вершинами елементарної комірки, а атоми міді - у центрах граней. Кубічна симетрія при такому розміщенні не порушується.

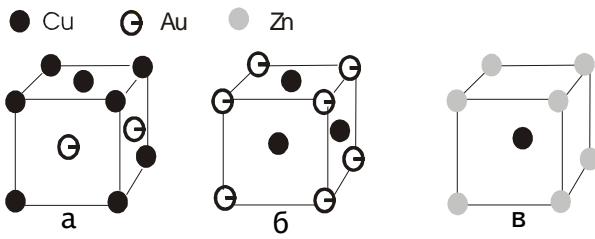


Рис. 10.6. Упорядковане розташування атомів в AuCu (а), AuCu₃ (б) і CuZn (в).

У сплавах AuCu₃ упорядкування відбувається за рахунок пошарового чергування шарів атомів міді і золота уздовж однієї з осей симетрії четвертого порядку. У результаті впорядкування кубічна симетрія ґратки знижується до тетрагональної. В ОЦК структурі можна виділити дві підґратки - дві системи структурних вузлів, що лежать у вершинах і на перетині просторових діагоналей куба. При впорядкуванні атоми міді займають одну з підґраток, а атоми цинку - іншу, при цьому кубічна симетрія зберігається.

Процеси впорядкування вивчають при дослідженні тих властивостей матеріалу, які залежать від ступеня впорядкування. Це є модуль пружності, електроопір, магнітна сприйнятливість, теплоємність, дані рентгеноструктурного аналізу.

На рентгенограмах упорядкованих сплавів додатково до інтерференційних ліній неупорядкованої фази з'являються надструктурні лінії. Можна сказати, що впорядковані структури характеризуються двома типами дальнього порядку. Один визначається регулярністю розташування вузлів ґратки, а другий - і регулярністю розташування атомів різного сорту в цих вузлах.

На рис.10.7 на прикладі одномірної моделі показано впорядковане розташування вузлів ґратки (а) і упорядковане розташування атомів різного сорту в цих вузлах (б). При переході від першого типу до другого період структури подвоюється. Тому, до дифракційної лінії яка відповідає сталій кристалічній ґратки «а» додається надструктурна лінія, що відповідає параметру «2а».

Амплітуда розсіювання рентгенівських променів для надструктурних максимумів буде пропорційна різниці розсіювальних здатностей, атомних площин, складених з атомів різного сорту, у той час як амплітуда розсіювання для структурних максимумів - сумі цих розсіювальних здатностей. Тому надструктурні максимуми помітно слабкіші структурних.

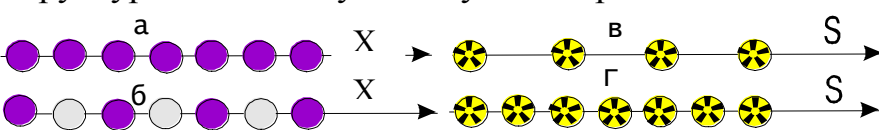


Рис. 10.7. Схема упорядкованого розташування атомів одного (а) і двох сортів (б) і відповідне їм розташування дифракційних максимумів (в, г). X - вісь координат в просторі ланцюжка, S - в оберненому просторі

Інтенсивність надструктурних ліній пропорційна квадрату ступеня дальнього порядку. Зменшення ступеня дальнього порядку для надструктури приводить до того, що вузькі надструктурні максимуми трансформуються в розмиті дифузійні. Зрозуміло, що повністю впорядкована й повністю неупорядкована структура це граничні випадки розміщення атомів, між якими є безперервний ряд структур з різним ступенем упорядкування. Отже, аналіз форми надструктурних ліній дає додаткову інформацію про ступінь дальнього порядку впорядкованої структури.

Істотно різними є залежності електричного опору від складу для відпалених і невідпалених сплавів (рис. 10.8). Традиційна куполоподібна форма кривої для невідпалених сплавів змінюється кривою з наявністю мінімумів, які відповідають упорядкованим фазам у відпалених сплавах.

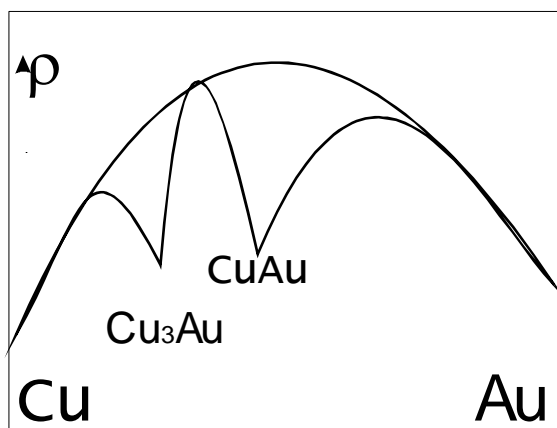


Рис.10.8. Залежність електроопору загартованих і відпалених сплавів мідь-золото від складу

Відомо, що величина питомого електроопору визначається зарядом електрона e , концентрацією електронів провідності n , ефективною масою електрона m^* і часом релаксації τ на поверхні Фермі (цей час характеризує довжину вільного пробігу електронів між зіткненнями) за формулою

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau}.$$

Очевидно, що при встановленні дальнього порядку зростає ступінь регулярності розташування атомів, у

зв'язку з чим, повинна збільшуватися довжина вільного пробігу електронів, а тому повинний збільшуватися їх час релаксації. У зв'язку із цим, встановлення дальнього порядку приводить до зменшення електроопору, що і спостерігається на практиці.

Калориметричні вимірювання показують, що впорядкування в сплавах CuAu , Cu_3Au , супроводжується виділенням тепла при охолодженні. Залежність теплоємності від температури має λ -подібну форму з розривом у точці перетворення (рис. 10.9). У сплаві CuZn , схована теплота переходу відсутня і теплоємність у точці переходу безперервна. Це дозволяє дані фазові переходи порядок-безлад віднести відповідно до перетворень першого та другого роду.

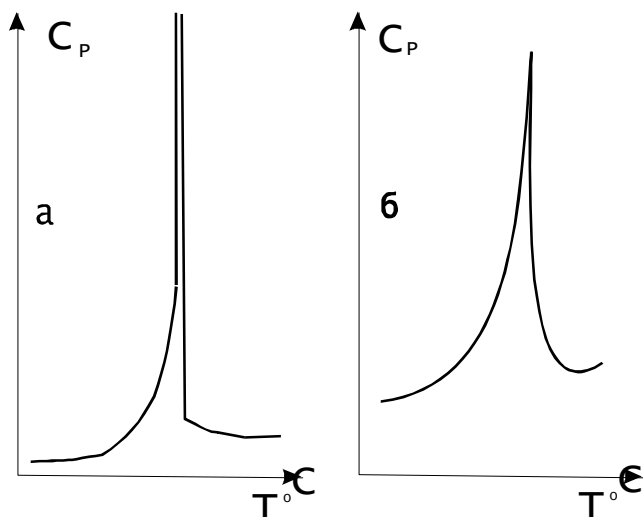


Рис.10.9. Температурна залежність теплоємності сплавів Cu_3Au (а) і CuZn (б).

10.5.2 Мікроструктура і механічні властивості

При температурах, нижчих температури впорядкування T_k заповнення атомами різних підґраток стає різним. В кожній упорядкованій області атоми однієї компоненти заповнюють або одну, або іншу із цих підґраток. Такі

впорядковані області прийнято називати антифазними доменами. Наприклад, у сплаві CuZn з ОЦК структурою, є два типи доменів, які розрізняються відносним зсувом нееквівалентних підґраток на вектор $0,5(a, a, a)$, де a ребро куба елементарної комірки. При упорядкуванні сплаву Ni_3Al з ГЦК граткою формуються чотири типи антифазних доменів. Первісний розподіл антифазних доменів (наприклад, відразу після зниження температури нижче T_c) виникає флуктуативно, а їхня подальша еволюція визначається кінетикою фазового перетворення. Характер виникаючих при цьому мікроструктур істотно залежить від умов кінетичних процесів і деталей міжатомних взаємодій, зокрема від того, як сильно змінюється об'єм елементарної комірки при упорядкуванні. У випадку коли ці розходження значні, пружні сили можуть приводити до утворення своєрідних структур з особливими властивостями. На рис.10.10 зображена мікроструктура для двофазних сумішей γ і γ' . Кубоїдні кристаліти упорядкованої фази γ' створюють псевдогратку у матриці неупорядкованої фази γ . Системи цього типу одержали назву *суперсплави*. Вони мають дуже велику міцність, що в сполученні з характерною для цих сплавів жаростійкістю робить їх украй важливими для застосування в авіації і космічній техніці.

В упорядкованих сплавах де атоми різного сорту займають строго визначені місця, дислокації мають деякі особливі властивості. Проходження одиночної дислокації в кристалах такого типу приводить до розупорядкування структури з утворенням так званої антифазної границі (рис.10.11). Рух другої дислокації по тій же площині ковзання відновлює кристалічний порядок. Тому, енергетично більш ви-

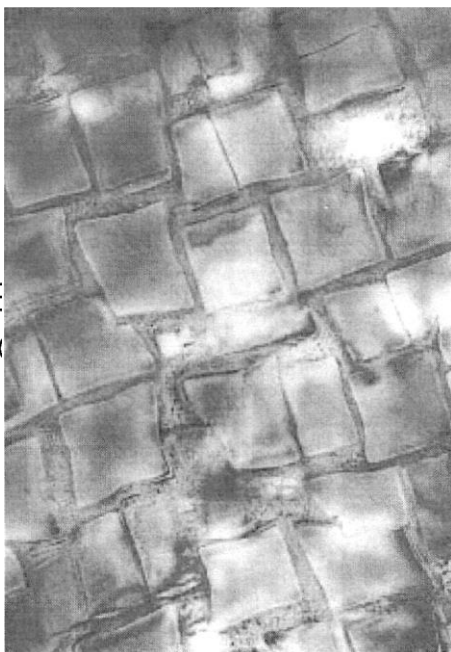


Рис.10.10. Структура, що утворюється кубоїдами γ' - фази в матриці неупорядкованої γ - фази в сплавах Ni-Al. Довжина ребра кубоїдів складає приблизно 0,2 мкм



гідний рух дислокацій парами. Антифазна границя в цьому випадку утворюється між дислокаціями (рис.10.11).

Ширина антифазної границі встановлюється в результаті рівноваги між силами пружного відштовхування однойменних дислокацій і енергією антифазної границі (або дефекту впорядкування) і має довжину 10-20 нм. Тут є

близька аналогія з розщепленням дислокацій у щільно упакованих структурах.

Теоретично показано, що утворення антифазної границі приводить до програшу в енергії порівняно з іншою, упорядкованою частиною кристала. Такі надструктурні дислокації вперше були виявлені в сплаві Cu_3Au , а потім у ряді інших упорядкованих сплавах. Унікальна міцність упорядкованих сплавів пов'язана із труднощами руху дислокацій через кубоїди впорядкованої фази (рис.10.12).

Дислокація відносно легко пересувається в неупорядкованій фазі суперсплаву. Однак в упорядкованій γ' -фазі рух одиночної дислокації досить утруднений, так, що кубоїди впорядкованої фази закріплюють дислокації, що рухаються. Коли друга дислокація, що рухається, приєднується до першої, вони можуть разом пересуватися по γ' -фазі, однак наявність між дислокаціями високоенергетичного бар'єра який створюється антифазною границею затрудняє і цей процес. Таким чином, суперсплав ефективно протистоїть розповсюдженню значних деформацій і виявляється набагато твердішим, ніж неупорядковані сплави. У той же час наявність пластичної матриці γ -фази робить суперсплави і не занадто крихкими. Розробляються суперсплави

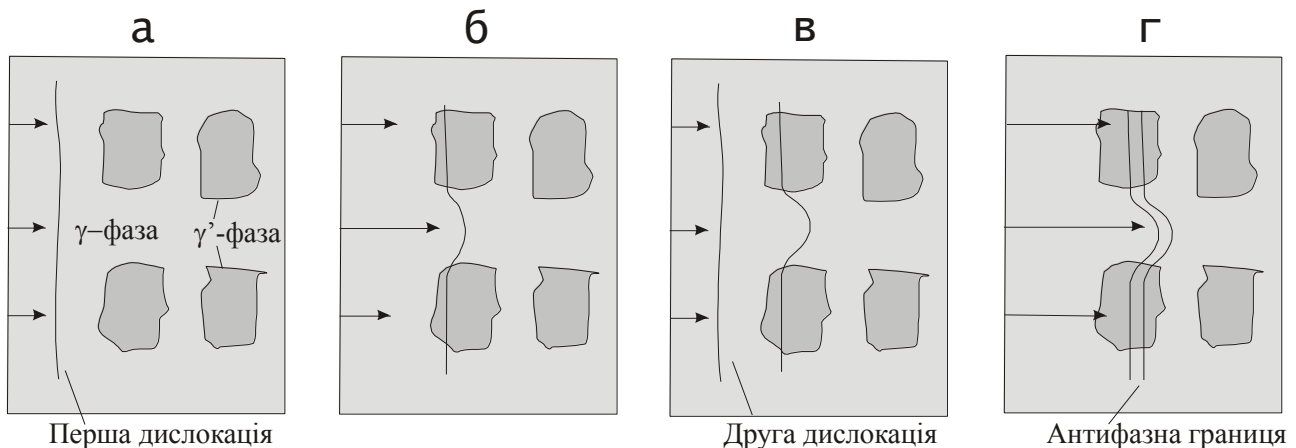


Рис. 10.12. Схема руху дислокацій в суперсплавах

на основі нікелю, титану, кобальту (Ti_3Al , TiAl) та ін.

10.5.3 Теоретичні аспекти процесу упорядкування

Розглянемо кількісне визначення понять упорядкування та розупорядкування. Нехай кристал має склад АВ. Необхідно встановити, які вузли ґратки повинні бути зайняті атомами А (α -вузли) і які призначені для атомів В (β -вузли). Можна ввести параметр p який буде визначати ймовірність виявлення атома на встановленому для нього місці (частина А-атомів, які перебувають в α -вузлах). Параметр p од-

нозначно характеризує упорядкування в кристалі. При повному порядку $p = 1$, при повному безладу $p = 0,5$.

Зручніше користуватися іншим параметром упорядкування $s = 2p - 1$ (ступенем дальнього порядку), що при повному безладу дорівнює нулю, а при повному порядку дорівнює одиниці. Якщо співвідношення компонент розчину становить не 1:1, а приймає довільні значення $x_A : x_B$, то ступінь дальнього порядку визначається у вигляді

$$s = \frac{p_A - x_A}{1 - x_A} \quad (10.4.)$$

де p – частина атомів А, які в даному стані упорядкування займають α -вузли; x_A - молярна частка компоненти А.

З умови мінімуму вільної енергії для кристала ($F = U - TS$) визначимо значення s , що відповідає термодинамічній рівновазі при заданій температурі T . Для цього треба одержати залежність внутрішньої енергії та ентропії від параметра впорядкування s . Тут можна обмежитися тією частиною енергії та ентропії, які залежать від просторового розташування атомів. Це так звані конфігураційна енергія і конфігураційна ентропія. Обмежимося також припущенням, що взаємодія відбувається між найближчими сусідами АА, ВВ, і АВ.

Якщо позначити енергію взаємодії між відповідними двома атомами через $-U_{AA}$, $-U_{BB}$ і $-U_{AB}$, а через N_{AA} , N_{BB} і N_{AB} кількості відповідних найкоротших відстаней («зв'язків») у кристалі, то для конфігураційної енергії одержимо

$$E = -U_{AA}N_{AA} - U_{BB}N_{BB} - U_{AB}N_{AB}. \quad (10.5)$$

В ОЦК структурі найкоротшими є відстані між α і β вузлами. Визначимо для цієї структури N_{AA} і N_{BB} . Якщо в кристалі N атомів, то число А-атомів дорівнює $N/2$; з них частина $p = (1+s)/2$ розміщена в α -вузлах. Тому число атомів А в α -вузлах становить $(1+s)N/4$. Всі z найближчих сусідів α -вузлів в ОЦК ґратках є β -вузлами. Їхнє число дорівнює 8. Частина всіх β -вузлів зайнятих А-атомами, становить $1-p = (1-s)/2$. Припустимо, що в середньому така ж частка неправильно зайнятих β -вузлів в оточенні кожного окремого атома. Отже,

$$N_{AA} = N_{BB} = \frac{zN}{8}(1 - s^2) \quad (10.6)$$

Оскільки

$$N_{AA} = N_{BB} = N_{AB} = \frac{zN}{2} \quad (10.7)$$

маємо

$$N_{AB} = \frac{zN}{4}(1-s^2) \quad (10.8)$$

Для конфігураційної енергії одержуємо в цьому випадку

$$\begin{aligned} E &= -\frac{zN}{8}(1-s^2)(U_{AA} + U_{BB}) - \frac{zN}{4}(1+s^2)U_{AB} = \\ &= -\frac{zN}{8}(U_{AA} + U_{BB} + 2U_{AB}) - \frac{zN}{4}U_0s^2 \end{aligned} \quad (10.9)$$

Тут перший член останньої строки являє собою конфігураційну енергію при повному безладі ($s = 0$), а член

$$U_0 = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) \quad (10.10)$$

виражає енергію упорядкування. Якщо вона більше нуля (енергія взаємодії між атомами різного сорту більше середньої енергії взаємодії між однаковими атомами), то в оточенні окремого атома переважно будуть розташовуватися атоми іншого сорту. Величина U_0 характеризує прагнення бінарної системи до упорядкування.

При визначенні ентропійного члена будемо розглядати систему як «суміш» із правильно і неправильно розташованих атомів, концентрація яких дорівнює відповідно $p = (1+s)/2$ і $1-p = (1-s)/2$. Для такої суміші конфігураційна ентропія має вигляд

$$S = -Nk \left[\frac{1+s}{2} \ln\left(\frac{1+s}{2}\right) + \frac{1-s}{2} \ln\left(\frac{1-s}{2}\right) \right]. \quad (10.11)$$

З урахуванням виразу для конфігураційної енергії одержимо рівняння, що визначає рівноважний ступінь дальнього порядку s при температурі T :

$$\frac{d(U-TS)}{ds} = -\frac{zNU_0s}{2} + \frac{NkT}{2} \ln \frac{1+s}{1-s} = 0, \quad (10.12)$$

або

$$\frac{zU_0 s}{kT} = \ln \frac{1+s}{1-s}. \quad (10.13)$$

Очевидно, для будь-якої температури при $U_0 < 0$ рівняння має розв'язок $s = 0$.

При $U_0 > 0$ рівняння (10.13) має нетривіальний розв'язок, який можна знайти графічно. Позначимо

$$L(s) = \ln \frac{1+s}{1-s}, \quad P(s) = \frac{zU_0}{kT}.$$

Тоді рівняння (10.13) приймає вигляд $L(s) = P(s)$.

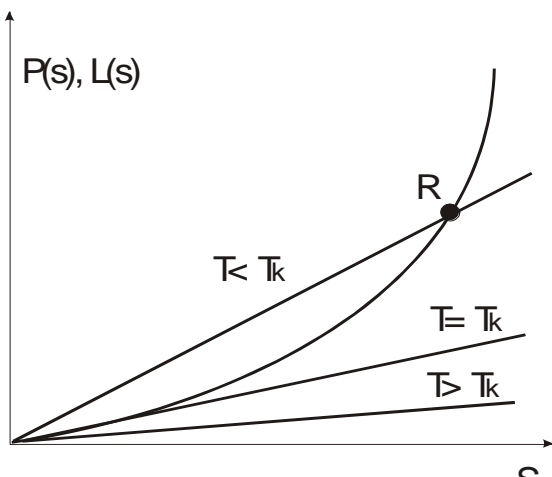


Рис.10.13 . Графічний розв'язок рівняння (10.13) для сплавів АВ

На рис. 10.13 зображена крива $L(s)$ і сімейство січних прямих $P(s)$, що відповідають різним температурам. При деякій температурі T січна пряма перетинає криву $L(s)$ у точці R . Аналіз показує, що мінімуму термодинамічного потенціалу відповідає точка R , яка визначає рівноважне значення ступеня дальнього порядку при температурі T . З підвищенням температури нахил січної прямої зменшується і точка R наближається до початку координат, що відповідає змен-

шенню ступеня дальнього порядку s . При температурі $T = T_K$ (T_K – температура Курнакова) січна пряма перетворюється в дотичну із точкою торкання на початку координат ($s = 0$). Ступінь дальнього порядку спадає від $s = 1$ при $T = 0$ до $s = 0$ у точці переходу T_K . Швидкість зміни s наростає по мірі наближення до T_K .

Температуру Курнакова T_K можна знайти з умови рівності тангенса кута нахилу дотичної до кривої $L(s)$ у початку координат ($\text{tg}\varphi_0 = 2$) і тангенса кута нахилу граничної прямої $P(s)$: $T_K = z_0/2k$.

Для сплавів AuCu_3 також має місце рівняння виду (10.13) з тією різницею, що в цьому випадку

$$L(s) = \ln \frac{(1+3s)(3+s)}{3(1-s)^2}. \quad (10.14)$$

Графік залежності $L(s)$ і січних прямих $P(s)$ наведені на рис. 10.14. При деякій температурі січна пряма перетинає криву $L(s)$ у

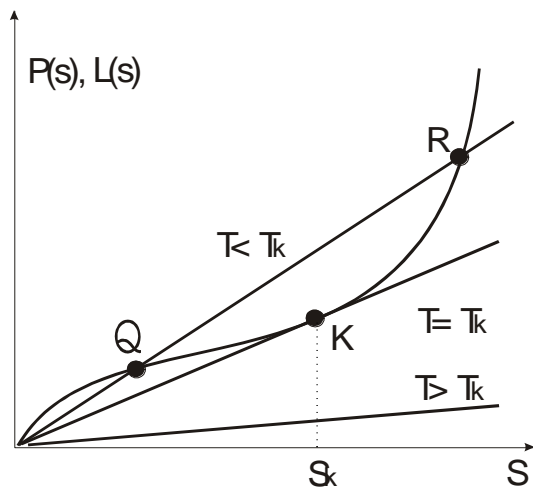


Рис.10.14. Графічний розв'язок рівняння (10.13) для сплавів AB_3

двох точках Q і R . Мінімальному значенню термодинамічного потенціала Гіббса відповідає точка R , яка визначає рівноважний ступінь дальнього порядку. При температурі T_K січна пряма стає дотичною із точкою торкання K . У сплаві $AuCu_3$ стійкому стану відповідає не вся крива $L(s)$, а лише її верхня частина, що починається від точки K . При $T = T_K$ досягається граничне значення ступеня дальнього порядку $s = s_K$. Подальше підвищення температури приводить до стрибкоподібної зміни ступеня дальнього порядку до значення s

$= 0$. У точці T_K повністю розупорядкований сплав $AuCu_3$ перебуває в термодинамічній рівновазі зі сплавом, що має ступінь дальнього порядку s_K .

Явище впорядкування може мати місце і у твердих розчинах впровадження, якщо число позицій впровадження перевищує число атомів, які займають ці позиції. Процеси впорядкування у твердих розчинах заміщення та впровадження не мають принципових відмінностей: вакантні позиції впровадження і атоми впровадження можна розглядати як розчин заміщення між вакансіями та атомами впровадження. Атоми розчинника, не приймаючи участі в упорядкуванні, утворюють каркас, у міжвузлях якого розподілені атоми впровадження. Упорядкування в розчинах впровадження спостерігалось, наприклад, у дейтерідах перехідних металів V-D, Nb-D, Ta-D.

Вище температури Курнакова, де дальній порядок відсутній, а ближній порядок можливий, для опису основних закономірностей розподілу атомів необхідно використовувати теорію ближнього порядку.

Теорія дальнього порядку, хоча і відбиває ряд основних закономірностей упорядкування, однак не в змозі описати властивості сплаву вище температури перетворення. Недоліки теорії дальнього порядку мають принциповий характер. Прагнення до утворення різнорідних зв'язків за умови $U_0 > 0$ має місце при будь-яких температурах сплаву. Число таких зв'язків залежить від температури і зменшується з її підвищенням. Однак великі, або малі впорядковані області існують при будь-яких температурах. Тому основним у явищі впорядку-

вання варто вважати ближній порядок. Найбільш послідовною теорією впорядкування є теорія, яка заснована на моделі ближнього порядку. Сили міжатомної взаємодії швидко зменшуються зі збільшенням відстані між атомами. Тому в зазначених теоріях упорядкування приймається до уваги взаємодія тільки найближчих сусідів, що є законним допущенням, достатнім для виникнення ближнього порядку. Однак це допущення не може пояснити, як з вихідного неупорядкованого стану виникає дальній порядок. Справді, дальній порядок припускає поділ всіх вузлів структури кристала, у тому числі і вузлів, досить віддалених від даного атома, на два сімейства, кожне з яких переважно заповнюється атомами одного сорту в повному об'ємі кристала. Такий розгляд у неявній формі припускає допущення, що енергія будь-якого атома істотно залежить від взаємодії з усіма іншими атомами кристала. Очікується, що в більш повній теорії упорядкування дальній порядок повинен виникнути на основі ближнього порядку як стан, що відповідає найвищому ступеню ближнього порядку.

Експериментально ближній порядок виявлений не тільки в системах, що впорядковуються, вище точки фазового переходу T_c , але й у системах, де впорядкування не спостерігається зовсім: наприклад Au-Ag, Nb - V.

Уявлення теорії ближнього порядку можуть бути застосовні не тільки до розміщення атомів, але і до орієнтації їхніх магнітних моментів. У цьому випадку магнітний ближній порядок можна виявити за допомогою дифракції нейтронів. При підвищенні температури ферромагнетика до точки Кюрі існуючий у всій області Вейса дальній магнітний порядок переходить у набагато менш протяжні області ближнього порядку; області ближнього порядку в результаті теплового руху постійно розпадаються і знову утворюються. Лише вище точки Кюрі поступово зникає і ближній порядок, в результаті зразок переходить у стан повної орієнтаційної неупорядкованості (парамагнетик).

Наявність ближнього порядку поблизу точки Кюрі приводить до підвищення інтенсивності магнітного нейтронного розсіювання (так зване критичне розсіювання). Воно аналогічне явищу опалесценції, яке спостерігається в рідинах поблизу критичної точки. Опалесценція також обумовлена розсіюванням світла на дуже малих упорядкованих областях.

10.6. Ефект пам'яті форми

Пластична деформація в більшості випадків здійснюється зсувом, у результаті якого взаємне розташування атомів до і після зсуву виявляється однаковим. Отже, зсув не породжує стимулів для відновлення наданої кристалу деформації, тобто пластична деформація є необоротною.

Пластична деформація може здійснюватися і двійникуванням, механізм якого в принципі аналогічний ковзанню, хоча і з деякими обмеженнями. Тут знову немає причин для відновлення деформації коли зникає сила, яка викликала зсув. Але така причина може виникнути, якщо двійникування відбувається усередині середовища. Через деформації тут виникають напруги, які прагнуть повернути кристал у вихідну форму. І дійсно, виявляється, що іноді деформаційні двійники, зникають самодовільно за допомогою роздвійникування, тобто зрушенням у зворотному напрямі.

Крім описаних, існують інші процеси, що викликають деформацію кристалів. Так, у феромагнетиках і антиферомагнетиках оборотні деформації ґратки ініціюються, упорядкуванням спінів електронів при переході відповідно через температуру Кюрі або температуру Нееля.

Інший приклад деформування кристалічної ґратки через збудження електронно-атомної підсистеми відноситься до сегнетоелектриків і антисегнетоелектриків. У таких речовинах має місце спонтанна поляризація доменів з однаковою орієнтацією електричних моментів (сегнетоелектрики) або утворення однакових полярних підкомірок з антипаралельною орієнтацією електричних моментів (антисегнетоелектрики). Існування подібних станів тільки нижче певної температури, яка також називається температурою Кюрі, і можливість впливу на них електричним і механічним полями робить подібні кристали схожими за механічною (деформаційною) поведінкою на магнетики.

Відзначимо, що магнітні й електричні переходи можна розглядати як структурні фазові перетворення. Так, у випадку антиферомагнетизму мідно-марганцевих сплавів вище температури Нееля кристалічна структура є гранецентрованою кубічною, у той час як нижче цієї температури - гранецентрованою тетрагональною (хоча точного збігу температур Нееля і трансформації ґратки немає). У дігідрофосфату калію високотемпературна модифікація має тетрагональну ґратку, а нижче точки Кюрі, коли виникає сегнетоелектрична фаза, - ромбічну.

Таким чином, крім пластичної деформації та механічного двійникування є інші варіанти реалізації деформацій непружного характеру, зв'язані, насамперед, зі зміною кристалічної структури твердого тіла при фазовому перетворенні. Характерною рисою такої деформації звичайно виявляється її повна оборотність, тобто деформація виникає при прямому і зникає при зворотному фазовому перетворенні, подібно тепловому розширенню - стисканню. При цьому непружна деформація, яка обумовлена фазовими переходами, властива не тільки магнетикам і сегнетоелектрикам. Зараз відомі сотні речовин, які змінюють свою кристалічну структуру при так званих оборотних мартенситних перетвореннях. У процесі мартенситних перетворень атоми не мігрують далеко по кристалу, а переміщуються на відстані, що не перевершують міжатомних. При цьому зсуви атомів у нові позиції відбуваються скоординовано у великому ансамблі частинок і супроводжуються деформаційними явищами.

Найпростішим прикладом такого переходу може служити ізоморфне перетворення в церії, коли одна з його модифікацій з кубічною симетрією при зміні температури переходить в аналогічну, але з іншим параметром елементарної комірки. У кобальта оборотна фазова реакція зводиться до перетворення кристалічних ґраток типу ГЦК - ГЦУ при зниженні температури. Нова фаза, що утворилася, загалом кажучи, повинна мати й іншу енергію. Якщо початкова енергія менша, то виникає стимул для повернення системи у вихідний стан.

Таким чином, якщо звичайна пластичність не супроводжується виникненням стимулів до повернення наданої кристалу деформації, то в інших розглянутих випадках цей стимул присутній. При двійникуванні він викликається механічними причинами, а саме прагненням кристала зменшити пружну енергію, що виникла в силу складності утворення двійника. При фазових перетвореннях енергія фаз, що утворюються, завжди залежить від температури, механічної напруги, наявності електричних і магнітних полів та ін.

Звідси видно, що в механізмі непружності, альтернативному звичайній пластичності, з'являється нова якість - прагнення при певних обставинах повернути отриману кристалом деформацію за рахунок зворотного фазового переходу або роздвійникування.

Мартенситні перетворення властиві великому класу речовин. Для цих перетворень типовими є слабка залежність температур початку та закінчення перетворення від швидкості зміни температури, оборотний характер перетворення, помітна розбіжність (гістерезис)

температур прямої і зворотної реакції, дуже часто сильна залежність температур переходу від наявності механічних напруг та інші ознаки. Високотемпературну модифікацію сталі прийнято називати аустенітом, а низькотемпературну - мартенситом. Аустеніт має звичайно більш високо симетричну елементарну кристалічну комірку, ніж мартенсит, а останній ще і має підвищену схильність до механічного двійникування.

Температура мартенситного перетворення сильно залежить від хімічного складу сплавів, їх термічної та механічної обробки. На рис.10.15 наведена залежність відносної кількості мартенситу Φ від температури. Якщо метал охолоджувати з аустенітного стану, то починаючи з деякої характеристичної температури, що прийнято позначати M_n , у ньому з'являються перші кристали мартенситу. У міру по-

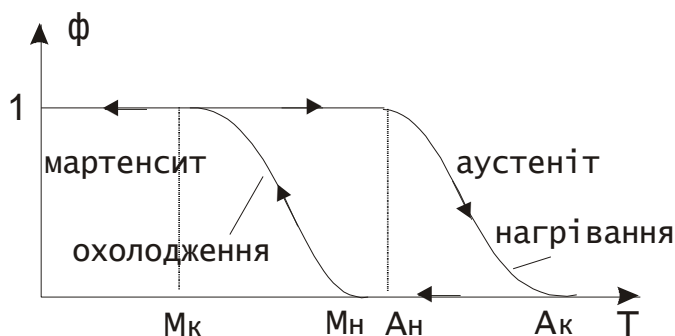


Рис.10.15. Залежність відносної кількості мартенситу від температури

дальшого охолодження їхні розміри і кількість збільшуються, поки кристали не заповнюють при температурі M_k весь об'єм матеріалу. Наступне нагрівання викликає, починаючи з температури A_n , зародження і ріст кристалів аустеніту, які заповнюють весь об'єм при температурі вищій

A_k . Звичайно $M_n - M_k = A_k - A_n$, і ця різниця близька до 10-60 К. Ширина гістерезису $A_n - M_k \sim A_k - M_n$ коливається в значних межах - від декількох градусів до десятків, а іноді і до сотні градусів.

Як уже було сказано, утворення кожного кристаліта нової фази супроводжується деформацією зсуву в перетвореному мікрооб'ємі. У той же час мікродеформації в різних кристалах різні відносно орієнтації напрямку зсуву і площини зсуву. Пояснимо це на прикладі розгляду перетворення в кобальті. У ГЦК структурі існують чотири площини щільного пакування атомів - (111). У кожній із цих площин є три напрями зсуву, що переводять ГЦК ґратку в ГЦУ. Таким чином, при перетворенні в кобальті може реалізуватися 12 варіантів зсувної деформації, що приводять до появи кристалографічно ідентичних кристалів нової фази. Цілком природно, що в силу статистичного характеру зародження та росту кристалів мартенситу і аустеніту ймовірність реалізації різних варіантів зсуву однакова. У результаті мікродеформації ґратки взаємно компенсуються, так що макроскопічної деформації не спостерігається (за винятком об'ємного ефекту перетворення). Однак якщо охолодження відбувається під навантаженням, то має місце вибіркове зародження кристалів мартенситу, коли перевагу одержують ті з них, які сприяють деформуванню в напрямі прикладеного зу-

силля. При цьому тіло отримує макроскопічну деформацію, пов'язану з мартенситною непружністю. Її накопичення (рис.10.16) починається при температурі, близькій до M_n , а закінчується при температурі, що наближається до M_k . Максимальна експериментально зафіксована величина цієї деформації становить - 30% подовження (у монокристалів сплаву цинк-мідь), хоча вона може бути і незначної (близько 1% у сплавів мідь-марганець або залізо-марганець). Такий

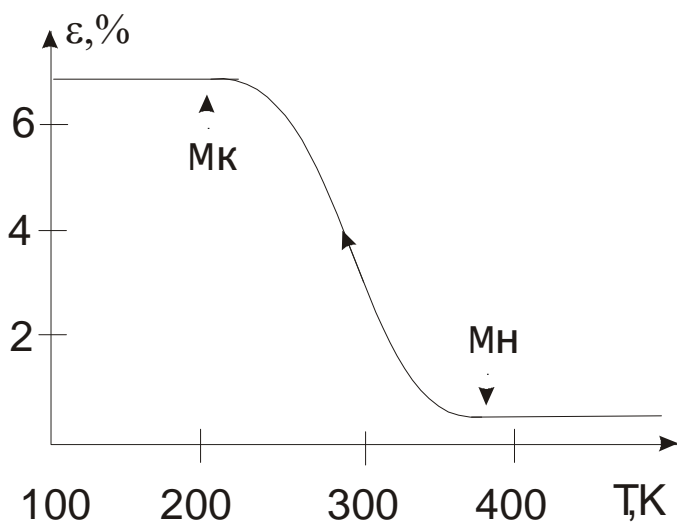


Рис. 10.16. Крива накопичення деформації при охолодженні нікеліду титану в умовах постійного напруження, що розтягує

ефект прийнято називати ефектом пластичного прямого перетворення. Він спостерігається у величезного числа сплавів.

Важливо відзначити, що деформацію, яка дорівнює описаній вище, можна надати сплаву, прикладаючи до мартенситу механічне напруження. Деформація тоді здійснюється за рахунок просторової переорієнтації мартенситу, що вже утворився, і нерідко додатково за допомогою його механічного двійникування, а

іноді і за більш складним механізмом. Кінцевий стан кристала виявляється при цьому майже еквівалентним досягнутому внаслідок пластичного прямого перетворення. Цікаво, що як реалізація ефекту пластичного перетворення, так і деформування мартенситу не вимагають значних зусиль. Напруги, що викликають мартенситну непружність, можуть бути в багато разів нижчі звичайної границі текучості. У сплавах же на основі міді нормальна пластична течія, як правило, не має місця аж до напруги, близької до межі міцності, у той час як мартенситна непружність реалізується легко.

Як ми вже відзначали, нагрівання приводить до зворотного перетворення мартенсит - аустеніт, при якому відновлюються кристалічна структура і відповідні мікродеформації. Відновлення їх з неминучістю приведе до повного відновлення і макродеформацій. Перешкодити поверненню не вдається навіть додатковим навантаженням зворотного знаку, близькому до руйнуючого (ними можна лише ініціювати звичайну пластичну деформацію). Явище повернення непружних деформацій називають тепер ефектом пам'яті форми (відкрито в 1949 році Г.В. Курдюмовим і Л.Г. Хандросом).

Якщо метал отримує непружну деформацію за рахунок ізотермічного навантаження мартенситу або пластичного перетворення, то він повертає її при нагріванні в інтервалі температур від A_n до A_k . Розглянемо що буде, якщо навантажений матеріал циклічно нагрівають і охолоджують від M_k до A_k . Абсолютно ясно, що він стане необмежене число раз накопичувати деформацію в такті охолодження і повертати її в такті нагрівання, поки не зруйнується. Це явище називають ефектом багаторазової оборотної (двосторонньої) пам'яті форми. Досліди показують, що це явище має місце не тільки при наявності навантаження, але і без нього.

Розглянемо ще одне характерне явище. Нехай об'єкт, деформований через канал мартенситної непружності буде зафіксований у жорсткому пристрої, а потім його піддадуть нагріванню вище температури A_k . В інтервалі температур $A_n - A_k$ він міг би відновити надану деформацію, але через обмеження з боку пристрою така деформація повинна перейти або в пружну, або в пружно-пластичну. Отже, в тілі виникнуть механічні напруження. Їх прийнято називати реактивними, оскільки вони пов'язані з реакцією пристрою. Реактивні напруження в сплавах на основі міді досягають 500-600 МПа, а в складних композиціях на основі нікеліду титану - 1300 МПа.

Розглянемо деякі приклади використання матеріалів із властивостями пам'яті форми.

Однократно реалізований ефект пам'яті форми може бути покладений в основу проектування різноманітних пристроїв переміщення. Зміною температури всього лише на 1 К можна викликати деформацію еквівалентну тепловому розширенню при нагріванні на 273 К. Це дозволяє створювати термочутливі елементи особливо високої точності. Але якщо теплове розширення здійснюється тільки у вигляді подовжень і скорочень розмірів тіла, то у матеріалах з ефектом пам'яті форми можна відновлювати деформації крутіння, згину і будь-які інші. Матеріал можна запрограмувати на досить складні рухи і тим самим на здійснення виконавчих функцій майже необмеженого ступеня складності. Відомими прикладами служать космічні антени, які саморозкриваються, телескопічні пристрої, які самовисуваються, стрижневі несучі конструкції, які трансформуються (ферми) і таке ін.

Якщо використовувати багаторазову оборотну пам'ять форми, то можна зробити конструкції, які будуть здійснювати саморозгортання і самоскладання, а окремі виконавчі елементи, наприклад пружини, будуть багаторазово повторювати рух з найрізноманітнішими

траєкторіями. Такі елементи апаратури застосовують, зокрема, у системах регулювання температури, реєстрації витрат теплоносія, у пристроях автоматичного пожежогасіння тощо. Поєднання блоку, що містить метал із властивостями пам'яті форми, з кінематичними механізмами робить перспективним створення принципово нової апаратури.

Особливий інтерес викликає здатність металів розглянутого класу створювати значні реактивні зусилля. Стрижень із нікеліду титану, легований цирконієм, при діаметрі 100 мм розвиває зусилля до тисячі тонн. Така властивість є основою при проектуванні потужних малогабаритних пресів.

Важливо підкреслити, що для приведення в дію пристроїв, виготовлених з матеріалів з ефектом пам'яті форми, зовсім не потрібно значних розігрівів. Найчастіше мета досягається при впливі гарячої води, сонячної радіації, кліматичних або добових перепадів температури, тепла живого організму, дії холодоагентів і таке ін. Метал здатен реагувати навіть на різницю температур поверхневих і придонних мас річкової води, зовнішнього повітря і води, тощо. Більше того, зараз зрозуміло, що всі ефекти мартенситної непружності можуть бути стимульовані і при постійній температурі за рахунок зміни всебічного тиску.

Сполучаючи силові та деформаційні властивості елементів з металу з ефектом пам'яті форми, вдається проектувати винятково прості і ефективні виконавчі пристрої роботів, різноманітні приводи в конвеєрних виробництвах, підсилювачі переміщень і таке ін.

Ще одна область застосування стосується створення щільних і нероз'ємних з'єднань. Можна скріплювати труби і стрижні надягнутими на них муфтами зі сплавів з пам'яттю форми, робити обпресування деталей, використовуючи пам'ять форми як властивість інструмента. Розроблені пристрої для закріплення мікросхем без використання процесу пайки.

Матеріали з ефектом пам'яті форми застосовують у медицині для видовження костей і лікування переломів, з'єднання кісткових фрагментів, при лікуванні сколіозу, кровоносних судин та ін.

Ефект пам'яті форми може бути покладений в основу створення акумуляторів пружної енергії, отже й екологічно чистих двигунів.

Таким чином, матеріали з ефектом пам'яті форми демонструють досить широкий спектр властивостей тому їхнє застосування на практиці є досить перспективним.

ГЛАВА 11. ЗАЛІЗО І СПЛАВИ НА ЙОГО ОСНОВІ

11.1. Залізо та його властивості

Сплави на основі заліза є найважливішими сплавами сучасної техніки. Широке застосування сплавів заліза обумовлено його високим вмістом в земній корі (серед металів друге місце після Al), а також наявністю великої кількості залізородних родовищ. Одним з найбільших у світі є Криворізьке родовище. Разом з тим залізо, як жоден інший метал, може змінювати свої властивості в результаті легування та спеціальної термо-механічної обробки. Сьогодні в техніці застосовують більше 12000 залізних сплавів, головним чином сталей і чавунів - сплавів заліза з вуглецем.

Чисте залізо являє собою сріблясто-сірий блискучий метал. Його густина - $7,87 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, атомний номер 26, атомна маса 55,85, атомний радіус 0,127 нм, температура плавлення 1812-1814 К. Чисте залізо, що одержують зараз, містить 99,999% Fe, технічні сорти - 99,8 - 99,9 % Fe.

При підвищенні температури залізо зазнає поліморфні перетворення. Модифікація α -заліза має ОЦК ґратку з періодом 0,28606 нм яка стабільна до температури 1183 К. В інтервалі температур 1183-1665 К залізо має ГЦК структуру (параметр $a = 0,3645 \text{ нм}$ при 1183 К) і позначається як γ -залізо. Вище температури 1665 К і до температури плавлення залізо знову має ОЦК ґратку і часто позначається як δ -залізо.

Залізо має феромагнітні властивості до температури 1041 К (точка Кюрі). Вище цієї температури залізо є парамагнітним.

Механічні властивості заліза високої чистоти низькі: межа міцності 49,03 МПа, а границя текучості – 24,52 МПа.

З металами залізо утворює розчини заміщення, з вуглецем, азотом, воднем - розчини впровадження. Особливо варто розглянути утворення розчинів вуглецю в залізі. У рідкій фазі вуглець повністю розчинний у залізі. У твердому стані розчинність вуглецю залежить від типу кристалічної ґратки заліза.

В ОЦК структурі об'єми тетраедричних і октаедричних пустот (максимальний радіус 0,031 нм) недостатні для розміщення атомів вуглецю (атомний радіус 0,077 нм). Тому розчинність вуглецю в α -фазі менша 0,02 %. В α -залізі реальна розчинність вуглецю може бути

підвищена за рахунок дефектів кристалічної структури та за рахунок границь зерен.

У ГЦК структурі розміри октаедричних пустот (радіус 0,05 нм) достатні для розміщення в них атомів вуглецю. Однак, розчинення одного атома вуглецю супроводжується таким спотворенням ґратки, що найближчі пустоти стають недоступними для інших атомів вуглецю. Тому розчинність вуглецю в γ -фазі становить лише близько 2,14%.

Вуглець із залізом може утворювати хімічні сполуки - цементит, а у високовуглецевих сплавах вуглець може бути присутнім у вигляді графіту. У такий спосіб у системі Fe-C розрізняють наступні фази: рідкий сплав, тверді розчини - ферит і аустеніт, а також цементит і графіт.

Ферит - твердий розчин вуглецю та інших домішок в ОЦК залізі. Розрізняють низькотемпературний ферит з розчинністю вуглецю до 0,02% і високотемпературний δ -ферит із граничною розчинністю вуглецю 0,1%.

Аустеніт - твердий розчин вуглецю та інших домішок в γ -залізі. Гранична розчинність вуглецю в γ -залізі 2,14%.

Цементит - хімічна сполука заліза з вуглецем - карбід заліза Fe_3C . Зміст вуглецю у цементиті - 6,67%. Цементит має складну ромбічну структуру із щільною упаковкою атомів. До температури 483 К цементит має феромагнітні властивості. Для цементиту властиві мала пластичність і велика твердість. Цементит є метастабільною фазою.

В умовах рівноваги в сплавах з високим змістом вуглецю утворюється графіт. Графіт має гексагональну кристалічну ґратку з відносно невеликими силами взаємодії між базисними площинами, що й обумовлює його високу пластичність і м'якість.

У сплавах Fe-C існує дві високовуглецеві фази: метастабільна - цементит і стабільна - графіт. Тому розрізняють дві діаграми стану метастабільну Fe - Fe_3C і стабільну Fe - C.

11.2. Діаграма стану залізо-цементит

Діаграма стану Fe - Fe_3C охоплює область концентрацій вуглецю від 0 (залізо) до 6,67% (цементит) і описує метастабільну систему. Утворення графіту замість цементиту хоча і енергетично вигідніше, але кінетично утворення карбіду заліза більш імовірно.

На діаграмі (рис.11.1) точкам G, N, і A відповідають температури поліморфного перетворення і температура плавлення заліза. Лінія ABC – лінія ліквідусу. Нижче цієї лінії починається кристалізація γ -фериту (AB), аустеніту (BC), первинного цементиту (CD). Лінія FKL відповідає цементиту. Три горизонтальні лінії на діаграмі (HJB, ECF і PSK) вказують на протікання трьох нонваріантних реакцій. При 1772 К (1499 °С) (лінія HJB) протікає перитектична реакція:

Рідина складу B + ферит складу H → аустеніт складу J.

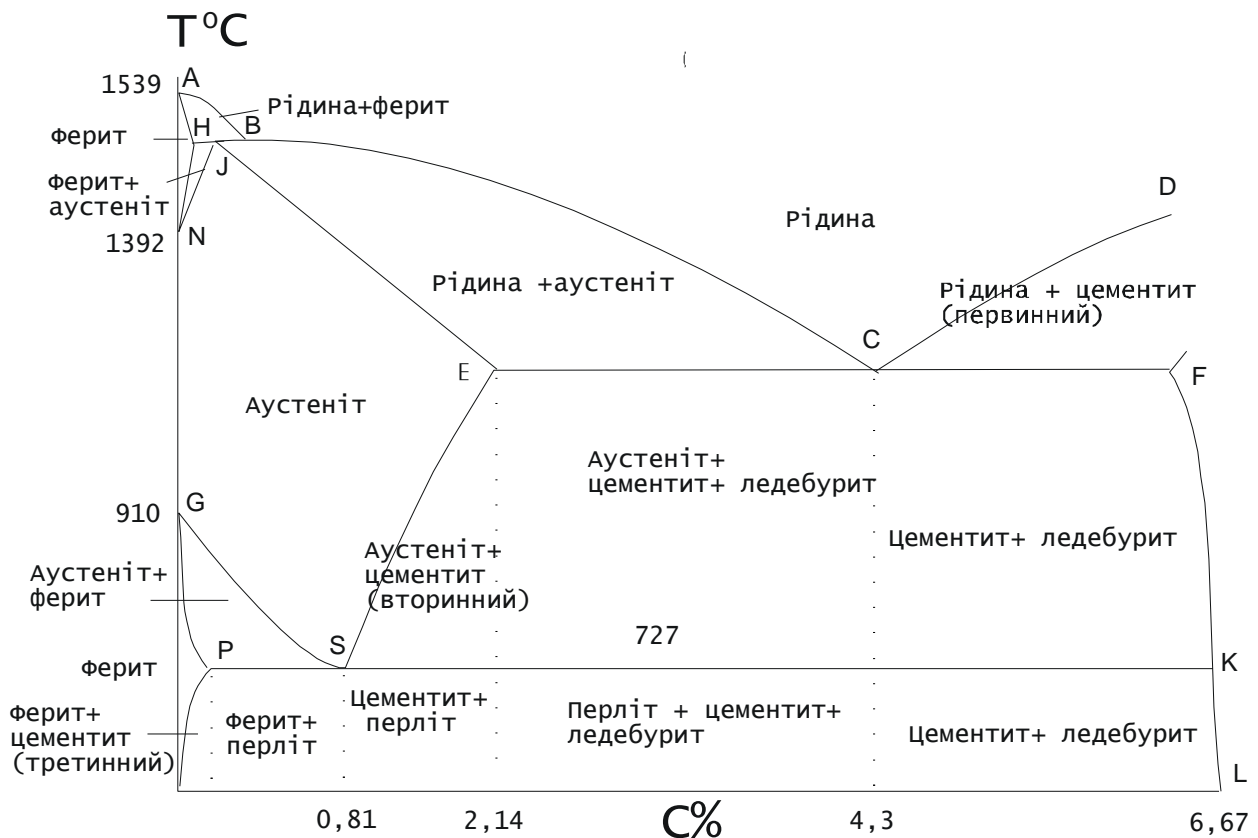


Рис. 11.1. Діаграма стану системи Fe – Fe₃C .

Ця реакція з утворенням аустеніту протікає в сплавах де вуглець присутній у кількостях від 0,1 до 0,5 %.

При температурі 1420 К (1147 °С) (лінія ECF) протікає евтектична реакція:

Рідина складу C → аустеніт складу E + цементит складу F.

Утворюється евтектична суміш аустеніту та цементиту, яка називається ледебуридом. Ця реакція має місце в сплавах з вмістом вуглецю більше 2,14%. Доевтектичні сплави після твердіння мають структуру аустеніт + ледебуридом (аустеніт + Fe₃C). Заевтектичні сплави після за твердіння складаються з первинного цементиту та ледебуриду (аусте-

ніт + вторинний Fe_3C). Евтектичний склад (точка С) після твердіння утворює тільки ледебурит.

Ледебурит має стільникову або пластинчасту будову. При малій швидкості охолодження утворюється стільниковий ледебурит. Це пластини цементиту куди проросли розгалужені кристаліти аустеніту. При швидкому охолодженні утворюється пластинчастий ледебурит, що складається з тонких пластин цементиту розділених аустенітом. Слід зазначити, що такі структури мають значну крихкість.

Сплави системи $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ з вмістом вуглецю до 2,14% називають сталями, а з більшим змістом С – чавунами. Чавуни містять ледебурит, а тому не піддаються значній пластичній деформації (прокатці, куванню). Однак вони мають більш низькі, ніж стали температури плавлення і мають гарні ливарні властивості.

Сплави з вмістом вуглецю меншим ніж 2,14% при температурі 1420 К (1147 °С) представлені аустенітом. При зниженні температури аустеніт розпадається на аустеніт + ферит (нижче лінії GS) і на аустеніт + вторинний цементит (нижче лінії ES). Таким чином, у сталях не утворюється крихка структура ледебурит, тому сталі легко деформуються при високих і кімнатних температурах.

При 1000 К (727 °С) (лінія PSK) протікає евтектоїдна реакція:

Аустеніт складу S → ферит складу P + цементит складу K.

Евтектоїдна суміш фериту та цементиту, яка утворюється одержала назву перліт. Сталь, що містить 0,8%С називають евтектоїдною. Тут у точці S весь аустеніт перетворюється у перліт. Структура перліту складається із пластинок фериту та цементиту, що чергуються. У заевтектоїдних сталях нижче температури 1000 К (727 °С) аустеніт перетворюється у перліт. Вторинний цементит виділяється тут по границях колишнього зерна аустеніту, або у вигляді пластин, закономірно орієнтованих відносно аустеніту. Така структура є крихкою, тому спеціальною термо-механічною обробкою цементиту надають сферичну форму. Доевтектоїдні сталі після остаточного охолодження мають структуру ферит + перліт.

У заевтектоїдному чавуні при температурах нижчих 1000 (727 °С) аустеніт розпадається з утворенням перліту.

Таким чином, сплави заліза з вуглецем при нормальних температурах мають зазначені вище різні структури, однак фазовий склад всіх сплавів однаковий: ферит + цементит. На рис.11.2. показані мікроструктури деяких видів сталей.

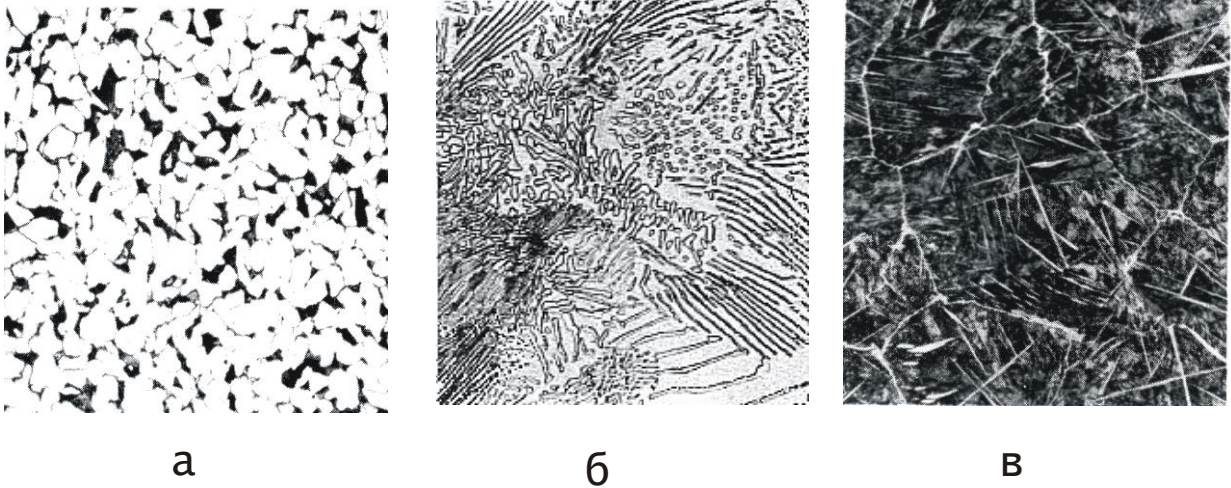


Рис.11.2. а) мікроструктура сталі з вмістом вуглецю 0,18% складається з фериту (світлі ділянки) і перліту (темні ділянки) ($\times 300$); б) при подальшому збільшенні ($\times 800$) чітко видно, що перліт має пластинчасту будову і включає дві структурні складові - тонкі пластинки цементиту і більш широкі феритні ділянки; в) мікроструктура сталі зі складом вуглецю більше 1%, де перліт (темний) міститься у сітці з цементиту ($\times 400$).

11.3. Графітизація

До чавунів відносяться сплави Fe-C з вмістом вуглецю більшим 2,14%. Залежно від стану вуглецю в сплаві розрізняють:

білий чавун, у якому вуглець перебуває у зв'язаному стані у вигляді карбїду;

сірий чавун, у якому вуглець у значній мірі або повністю перебуває у вільному стані у формі пластинчастого графіту (рис.11.3, б);

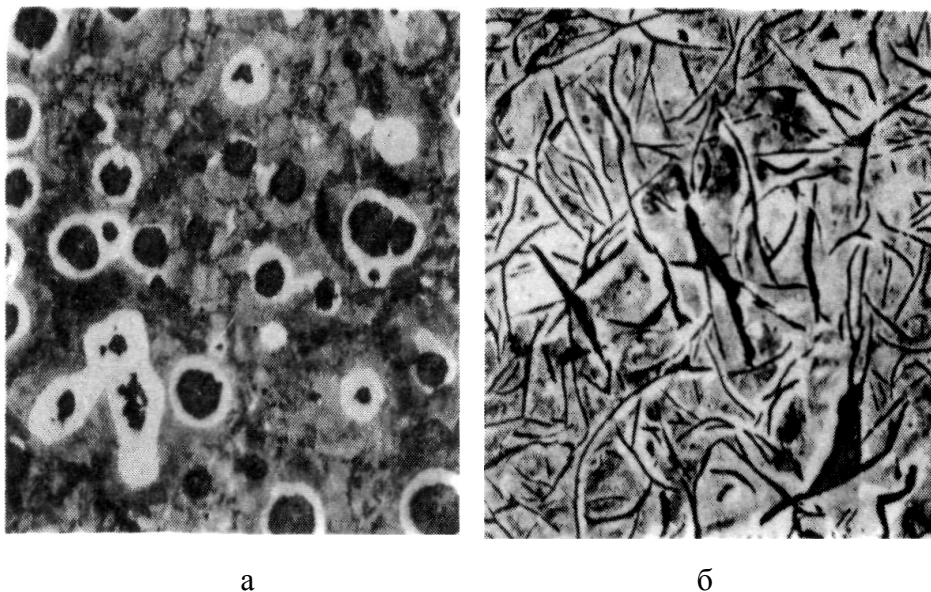


Рис.11.3. Мікроструктура чавуну: а) високоміцний чавун з кулястими включеннями графіту; б) сірий чавун з пластинчастими і ниткуватими включеннями графіту ($\times 300$).

високоміцний чавун, у якому вуглець у значній мірі або повністю перебуває у вільному стані у формі кулястого графіту (рис.11.3, а);
ковкий чавун, що утворюється при відпалюванні білого чавуну, у результаті якого весь вуглець або значна його частина перебуває у вільному стані у формі пластинчастого графіту.

Природно, що найважливішим питанням теорії чавуну є з'ясування умов утворення графіту, так званої графітизації. Вище вже згадувалося, що утворення цементиту замість графіту при кристалізації сплавів Fe-C більш ймовірно. Але, утворення твердих фаз пов'язане з дифузійними процесами. Тому зі статистично розподілених атомів вуглецю в рідкому розчині легше утворити цементит, у якому вміст вуглецю 6,67%, ніж чистий вуглець. Разом з тим, з термодинамічних міркувань, графіт більш стійка фаза, ніж цементит, і в системі, що рухається до рівноваги, цементит повинен розпадатися з утворенням фериту та графіту. Експериментально графіт утворюється з рідкої фази при дуже малій швидкості охолодження. Прискорене охолодження частково або повністю припиняє кристалізацію графіту і сприяє утворенню цементиту. На утворення графіту з рідкої або твердої фази впливають різні включення (графіт, Si₂, Al₂O₃ та ін.) які є центрами кристалізації для графіту.

Якщо чавун, де вуглець перебуває у вигляді цементиту, піддати тривалому нагріванню при високих температурах, то в ньому протікає процес графітизації. При низьких температурах процес графітизації припиняється через низьку дифузійну рухливість атомів.

11.4 Вплив вуглецю і постійних технологічних домішок на властивості сталі

Вуглець. Збільшення вмісту вуглецю в сталі приводить до підвищення процентного вмісту цементиту. Цементит виділяється у вигляді дрібнодисперсних частинок і перешкоджає руху дислокацій. Це приводить до підвищення міцності і зменшення пластичності сталей. Разом з цим, з ростом вмісту вуглецю знижується густина, зростає електричний опір, коерцитивна сила і знижуються теплопровідність, залишкова індукція і магнітна проникність матеріалу.

Кремній і марганець. Кремній і марганець потрапляють у сталь у процесі її виробництва в кількостях що не перевищують 0,73% і 0,8% відповідно. Кремній сильно підвищує границю текучості, що

знижує здатність сталі до холодного штампування. У сталях, призначених для цих цілей, вміст кремнію спеціально знижують.

Марганець помітно підвищує міцність, практично не знижуючи пластичності, і різко знижує крихкість сталей (за рахунок присутності сірки) в умовах високотемпературної деформації.

Сірка. Сірка є шкідливою домішкою в сталях. З залізом вона утворює сполуку FeS, яка розміщується в основному за границями зерен. Із залізом FeS дає евтектику з температурою плавлення 1261 К, при нагріванні металу до температур гарячої деформації (1273-1473 К) евтектика плавиться, порушуючи зв'язок між зернами металу. Деформація при цих температурах приводить до виникнення тріщин у місцях розташування евтектики. Це явище називається **червоноламкістю**. Марганець, будучи більш активним елементом по відношенню до сірки порівняно з залізом, зв'язує сірку в тугоплавку сполуку MnS і практично виключає червоноламкість. Негативний вплив сірки на сталь виявляється також у зниженні її пластичності, корозійної стійкості, зварюваності. Тому, вміст сірки в промислових сплавах не повинен перевищувати 0,035-0,06%.

Фосфор. Фосфор також є шкідливою домішкою в сталях. Розчиняючись у фериті, фосфор сильно спотворює кристалічну ґратку, що приводить до збільшення границі міцності, плинності, і зменшення пластичності. Встановлено, що фосфор зменшує роботу розвитку тріщин. Схильність фосфору до сегрегації за границями зерен також викликає крихкість сталей.

Зміст фосфору в сталях не повинен перевищувати 0,025-0,045%. Сучасні методи одержання сталей не забезпечують більш глибоке очищення металу від фосфору.

Азот, кисень, водень. Ці елементи можуть знаходитися в різних порах металу у газоподібному стані, у твердому розчині, утворювати неметалічні включення - нітриди, оксиди (FeO, Fe₂O₃, FeO·MnO, FeO·Al₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, Fe₄N та ін.). Неметалічні включення погіршують властивості металу. Дуже небажаним є розчинений у сталі водень, який значно підвищує крихкість металу.

Радикальним засобом зменшення концентрації зазначених елементів є виплавка і розливання металу у вакуумі.

11.5 Вплив легуючих елементів на поліморфні перетворення

Всі елементи за винятком С, N, H і частково В утворюють із залізом розчини заміщення. Введення легуючих елементів заміщення істотно впливає на положення точок поліморфного перетворення $\alpha \leftrightarrow \gamma$ та $\gamma \leftrightarrow \delta$ і тим самим визначає температурну область існування α - і γ -заліза. За цією ознакою всі легуючі елементи розділяють на дві групи.

До елементів першої групи відносять Ni і Mn. Вони знижують температуру $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення і підвищують температуру точки $\gamma \leftrightarrow \delta$ перетворення. У результаті на діаграмі Fe-M (М-метал) розширюється область існування γ -фази і звужується область існування α -фази (рис.11.4). З діаграми випливає, що в сплавах з вмістом легуючого

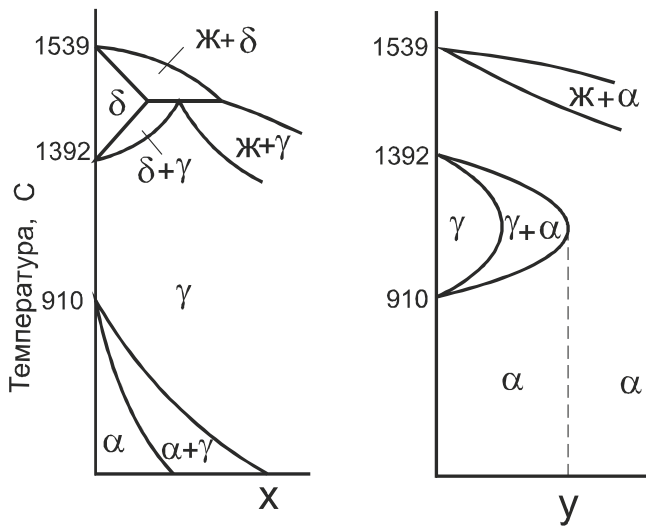


Рис.11.4. Схематичний вплив легуючих елементів на поліморфізм заліза

елемента більшим ніж показано точкою x відсутнє $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення і при всіх температурах вони являють собою твердий розчин легуючого елемента в γ -залізі. Такі сплави називають аустенітними. Сплави де $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення відбувається частково називаються напіваустенітними.

До елементів другої групи відносять Cr, Mo, W, V, Al, Si та ін. Вони знижують температуру $\gamma \leftrightarrow \delta$ перетворення і підвищують температуру $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення. Це приводить до того, що при певній концентрації легуючого елемента область існування γ -фази цілком замикається. Якщо концентрація легуючого елемента більша за позначену точкою y , то сплави при всіх температурах є тверді розчини на основі α -заліза. Такі сплави називаються феритними, а сплави, що мають лише часткове перетворення – напівферитними.

У потрійних системах Fe-C-M легуючі елементи впливають і на температуру переходу перліту в аустеніт. Нікель і марганець знижують цю температуру, а Ti, Mo, Si, Cr і інші елементи - підвищують. Змінюється евтектоїдна концентрація вуглецю і гранична розчинність

вуглецю в аустеніті, перитектичні, евтектичні і евтектоїдні перетворення протікають не при сталій температурі, як у подвійних системах, а в деякому інтервалі температур. Крім цього змінюється склад і властивості карбідних фаз, оскільки частина атомів заліза заміщується атомами легуючих елементів - $(\text{FeMn})_3\text{C}$, $(\text{FeCr})_3\text{C}$ та ін. на решті утворюються самостійні карбіди на основі легуючих елементів. При значних концентраціях легуючі елементи утворюють із залізом або один з одним інтерметалічні сполуки, наприклад, Fe_7Mo_6 , Fe_7W_6 , Fe_3Nb_2 , Fe_3Ti та ін.

11.6. Термічна обробка

Мета термічної обробки полягає у тому, щоб шляхом нагрівання до певної температури і охолодження викликати бажану зміну структури металу. Режими термообробки представляють графічно на діаграмах температура – час (рис. 11.5)

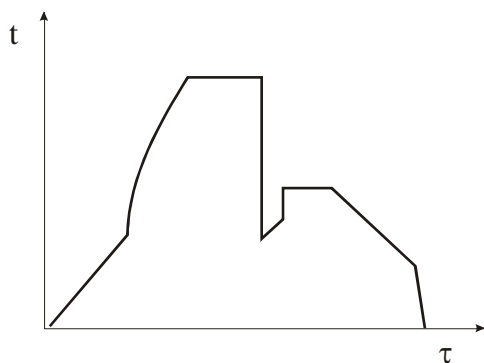


Рис. 11.5. Приклад режиму складної термічної обробки

Розрізняють такі види термообробки:

1. **Відпал.** Відпалу піддають сплави, які були деформаційно зміцнені, сплави, які за рахунок швидкого затвердіння мали неоднорідний склад, сплави з нерівномірним розподілом пружних макродеформацій. Відпал проводять нагріванням сплавів до температури високої рухливості атомів. У такий спосіб усувають сліди попередньої обробки.

2. Другий вид термообробки пов'язаний з фазовими переходами при нагріванні. Сплави нагрівають до температури вищої температури фазового переходу, а потім повільно охолоджують, одержуючи рівноважний стан (структурна рівновага).

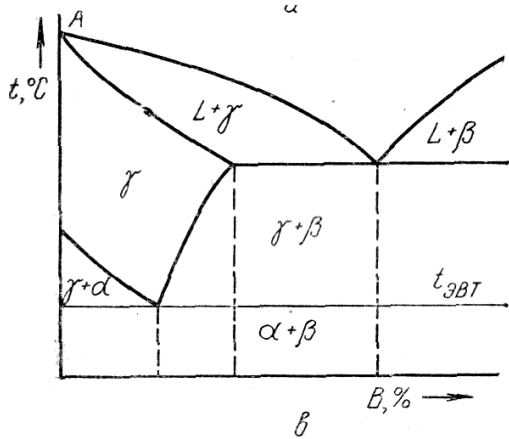
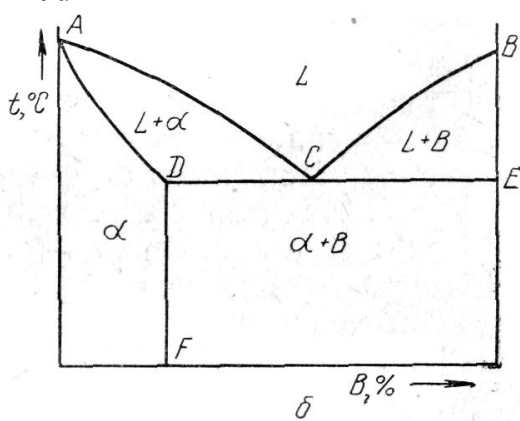
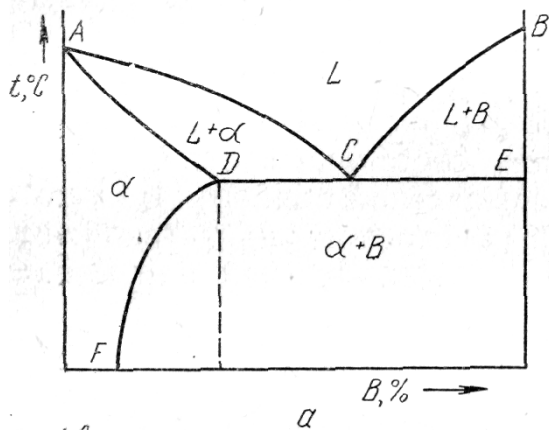
3. Якщо при нагріванні в сплаві відбулися фазові перетворення, то зворотний фазовий перехід при зниженні температури може відбутися не повністю. Повнота перетворення залежить від швидкості охолодження. При швидкому охолодженні фіксується високотемпературна фаза. Цей процес називається **гартуванням**.

4. Четвертий вид термообробки пов'язаний з нагріванням сплаву з метою викликати розпад фази, що утворилася при гартуванні. Такий

вид термообробки називається *відпуском*. Відпуск, що протікає при кімнатній температурі називається *старінням*.

З діаграми стану можна з'ясувати яким видам термічної обробки можна піддавати сплав і в яких температурних інтервалах варто проводити обробку.

Для обробки за другим, третім і четвертим пунктами у сплаві повинні відбуватися фазові перетворення у твердому стані, тобто при нагріванні повинні відбуватися або істотні зміни розчинності, або алотропічні перетворення.



Всі сплави, що лежать ліворуч точки F (рис. 11.6, а) не мають перетворень у твердому стані і для них неможлива термічна обробка за другим, третім або четвертим пунктами. У будь-якому сплаві, що лежить праворуч точки F , при нагріванні відбувається розчинення надлишкової фази (у цьому випадку фази B у α -твердому розчині) і загартування може привести до фіксації пересиченого твердого розчину (третій пункт термічної обробки), а наступне нагрівання може викликати виділення надлишкової фази (четвертий пункт термічної обробки).

Слід зазначити, що у всіх сплавах, що лежать між точками F і D , нагрівання може викликати повне розчинення надлишкової B -фази та одержання при високих температурах однорідного α -розчину. У термічній обробці такого сплаву буде брати участь вся структура. Для сплавів, що лежать праворуч точки D , частина β -фази залишається нерозчиненою і ця частина структури не бере участь у процесах термічної обробки. Найбільш

Рис. 11.6. Діаграми станів

ефективно термічна обробка вплине на сплав, що відповідає концентрації у точці D.

Незважаючи на подібність за зовнішнім виглядом діаграм, представлених на рис.11.6, а та рис.11.6, б, жоден зі сплавів останньої діаграми не можна піддавати відпалу другого роду, загартуванню або відпуску. Вертикальна лінія DF показує відсутність зміни розчинності при зміні температури, і тому фазові перетворення відсутні у всіх таких сплавах.

Всі сплави, що кристалізуються за діаграмою стану, зображеною на рис.11.6, б, можуть бути піддані термічній обробці за другим, третім або четвертим пунктами. При нормальній температурі всі сплави складаються з $\alpha+\beta$ -фаз. При $t_{ем}$ α - і β -фази перетворюються в γ -фазу. Наступне охолодження визначає вид термічної обробки - відпуск (повільне охолодження) або гартування (швидке охолодження). Термічна обробка за другим і третім пунктами можлива лише за умови нагрівання матеріалу вище температури фазової перекристалізації $t_{ем}$ і утворення γ -твердого розчину.

11.7. Маркування сталей

Позначення різних марок сталей не має загального світового стандарту. У різних країнах існують для цього свої системи. У вітчизняній металургії, прийнята літеро-цифрова система позначення сталей. Тут вуглець, загальний майже для всіх сталей легуючий елемент, не має літерного символу, а цифри, що вказують його вміст, стоять у позначенні на першому місці. Наприклад, сталь з 0,45% вуглецю, що не містить інших лігатур, має позначення Ст 45.

Кожний легуючий елемент позначається літерою: Н - нікель; Х - хром; К - Кобальт; М - молібден; Г - марганець; Д - мідь; Р - бор; Б - ніобій; Ц - цирконій; С - кремній; П - фосфор; Ч - рідкоземельні метали; В - вольфрам; Т - титан; А - азот; Ф - ванадій; Ю - алюміній. Цифри, що стоять після літери, вказують на приблизний вміст даного легуючого елемента (при вмісті елемента меншому 1% цифра відсутня; при вмісті близькому до 1% - ставиться цифра 1 і близько 2% - цифра 2 і таке ін.).

Низьколегована конструкційна сталь, що містить 0,30% вуглецю і приблизно по 1% хрому (Х), марганцю (Г) і кремнію (С), позначається 30ХГС. Високолегована нержавіюча сталь, яка містить близько 0,2% вуглецю, 18% хрому, і 9% нікелю, позначається 2Х18Н9.

У ряді випадків відступають від точного дотримання системи. Так, в інструментальних сплавах, що містять вуглецю більше 1%, цифри, що позначають його вміст опускають. Так інструментальна сталь із 1,45-1,7%С; 11,0-12,5%Cr і 0,5-0,8%Mo позначається як X12M.

ГЛАВА 12 АЛЮМІНІЙ, МІДЬ, ТИТАН І СПЛАВИ НА ЇХ ОСНОВІ

12.1. Алюміній та сплави на його основі

12.1.1 Методи одержання алюмінію

Алюміній, що колись називали «сріблом із глини», сьогодні входить у число найважливіших технічних матеріалів. За своєю кількістю в земній корі (7,5%) він також є одним з найпоширеніших металів. Вперше алюміній був одержаний у 1825 р. датчанином Ерстедом. До 1890 р. усього в усім світі було виготовлено 200 т алюмінію (і він за ціною мало поступався тоді золоту). Сучасний світовий обсяг виробництва алюмінію складає більше 10 млн. т. у рік.

Вихідною сировиною для одержання алюмінію служить мінерал боксит. Ця схожа на глину порода одержала свою назву від місцевості Ле-Бо на півдні Франції, де було виявлене перше її родовище. Боксит наполовину або більше складається з оксиду алюмінію (глинозему), зв'язаного з водою. На глиноземному заводі з бокситу спочатку хімічним шляхом виділяють домішки, а потім у великих печах для випалу видаляють воду. Обпалений глинозем у вигляді сухого, білого порошку (майже чистого оксиду алюмінію Al_2O_3) нагрівають разом із криолітом (Ka_3AlF_6) до 1173-1273 К і розплавлену суміш піддають електролізу. У результаті електролізу виділяється металевий алюміній. Щоб одержати тонну алюмінію, потрібно затратити 13000-14000 кВт-год електроенергії. Алюміній, що одержується у електролізерах, має чистоту 99,3-99,9%. Шляхом повторного електролізу в розплаві одержують алюміній високої чистоти (99,99% і вище).

Алюміній довго застосовували у чистому вигляді, але в 1906 році А. Вільм майже випадково знайшов спосіб зміцнення сплаву Al-Cu в результаті його гартування і старіння, а запропонований їм сплав (4% Cu, 0,5% Mg, 0,5% Mn) є і зараз найпоширенішим алюмінієвим сплавом (дюралюміній). Зараз широке застосування як конструкційний матеріал має не чистий алюміній, а сплави алюмінію, у першу чергу дюралюміній.

12.1.2 Властивості алюмінію

Алюміній являє собою блискучий сріблито-білий метал із густиною $2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ і температурою плавлення 933 К. Він кристалізується у ГЦК гратці з параметром $a = 0,404 \text{ нм}$, і не має алотропічних модифікацій. Алюміній добре проводить тепло, електричний струм, має високу пластичність, малу міцність, високу сховану теплоту плавлення. Алюміній - хімічно активний метал, однак початкове окислення приводить до утворення оксидної плівки Al_2O_3 (приблизно товщиною 100 нм), що ізолює метал від навколишнього середовища. Чим чистіше алюмінії, тим вище його корозійна стійкість. Цю оксидну плівку можна ще підсилити хімічними та електрохімічними методами.

Міцнісні властивості відпаленого алюмінію характеризуються наступними величинами: границя текучості 20-30 Н/мм^2 , межа міцності на розрив 70-100 Н/мм^2 , твердість за Бринелем 150-250 Н/мм^2 . Ці властивості алюмінію, можна значно підвищити шляхом легування різними елементами, найважливішими з яких є кремній, мідь, магній, цинк і марганець.

Алюміній особливої чистоти містить 99,999% Al (марка А999). Його застосовують переважно для лабораторних дослідів. У промисловості в залежності від вимог застосовують алюміній високої чистоти А995-А15 (99,995-99,15% Al) і технічної чистоти А85-А0 (99,85-99,0% Al).

Існують три напрями застосування технічного алюмінію:

1) висока пластичність дозволяє піддавати алюміній глибокому штампуванню і прокатці до малої товщини (наприклад, алюмінієва фольга для обгортки цукерок та ін.);

2) висока електропровідність (65% від міді) дозволяє застосовувати алюміній для електротехнічних цілей (як метал для виробництва дротів). Дріт з алюмінію рівної електропровідності легше, ніж з міді;

3) висока корозійна стійкість алюмінію в органічних кислотах дозволяє широко застосовувати алюміній в побуті, для транспортування і збереження продуктів харчування. У неорганічних кислотах алюміній стійкий лише при їх низькій концентрації.

12.1.3 Сплави на основі алюмінію

Здатність алюмінію утворювати тверді розчини з легуючими елементами невелика; інакше кажучи, інші метали слабо розчиняються в алюмінії у твердому стані. Розчинність в алюмінії кремнію, міді, магнію і цинку зростає в тій послідовності, у якій вони тут перераховані. Зі зниженням температури їхня розчинність зменшується: при 373 К для міді і кремнію вона практично дорівнює нулю, а для цинку складає 4%. У багатьох подвійних і багатокомпонентних сплавах алюмінію утворюються переважно крихкі і тверді інтерметалеві сполуки, наприклад Al_2Cu в сплавах алюміній-мідь, Al_3Fe в сплавах алюміній-залізо і таке ін. Більшість подвійних сплавів алюмінію має діаграму стану з евтектикою і двома областями твердих розчинів. З точки зору технічного застосування становить інтерес тільки ліва частина діаграми стану - від 100% Al до евтектичного складу або не набагато більше (рис. 12.1).

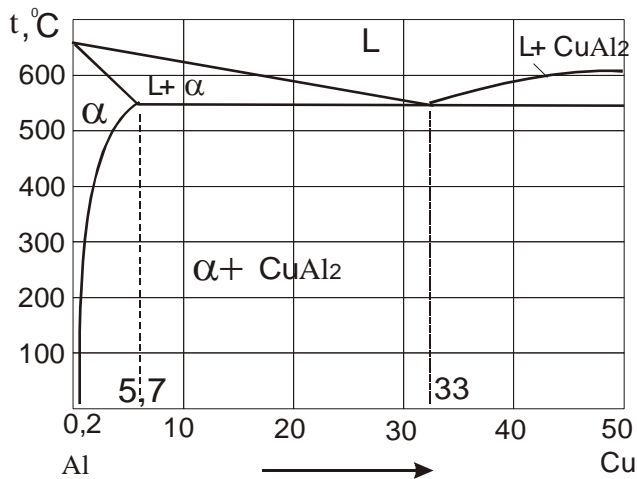


Рис.12.1. Діаграма стану системи Al-Cu

Як видно з рис. 12.1 мідь розчиняється при кімнатній температурі в кількості близькій до 0,2%, а максимальна розчинність при евтектичній температурі 821 К (548 °C) дорівнює 5,7%. Сплав, що містить до 5,7% Cu, можна перевести в однофазний стан відповідним нагріванням. Цій стан можна зафіксувати швидким охолодженням. Одержаний таким чином твердий розчин при кількості в ньому міді більше ніж 0,2% є пересиченим.

У такому пересиченому і нестійкому твердому розчині відбуваються зміни, що приводять до виділення сполуки $CuAl_2$ і збереження в розчині кількості міді приблизно на рівні 0,2%, що відповідає рівноважній системі. Цей процес називається **старінням**. Якщо процес відбувається при кімнатній температурі, то він називається **природним старінням**, а якщо при штучному підвищенні температури - **штучним старінням**. Таким чином, видно, що термічна обробка алюмінієвих сплавів складається з двох циклів - гартування і старіння.

Старіння охоплює всі процеси, які відбуваються в пересиченому твердому розчині, - процеси, що підготовлюють виділення, і безпосередньо процеси виділення. Перетворення, при якому відбуваються тільки процеси виділення, називається **дисперсійним твердінням** (без складних підготовчих процесів, про які мова йде далі).

У відпаленому стані сплав Al+4%Cu має межу міцності $\sigma_y = 196 \text{ Н/мм}^2$, у свіжезагартваному стані – 245 Н/мм^2 , після старіння міцність значно зростає і досягає 392 Н/мм^2 . Типовий хід кривої зміцнення при природному старінні показаний на рис.12.2. При природному старінні (293 К)

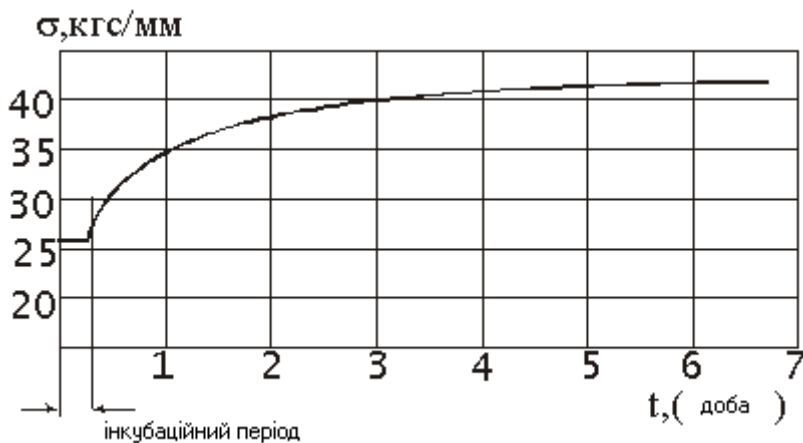


Рис .12.2. Зміна міцності при природному старінні сплавів алюмінію

міцність стає максимальною через 4-5 діб після гартування, при цьому, швидкість зміцнення в перші години значно менша, ніж у наступні, але потім інтенсивність зміцнення спадає. Початковий період, що характеризується відсутністю або досить слабким підвищенням міцності, називається **інкубаційним**. Інкубаційний період має важливе технологічне значення, тому що в цей момент сплав має велику здатність до пластичної деформації і загартвані деталі можна піддавати різноманітним технологічним операціям, зв'язаним з деформацією. Через 2-3 години здатність пластично деформуватися починає різко зменшуватися.

Сучасні уявлення про механізм старіння такі: у процесі природного старіння відбуваються підготовчі процеси до виділення другої фази, саме ж виділення може відбутися лише при високих температурах, коли забезпечується достатня швидкість дифузії.

Перша стадія старіння полягає у тому, що в пересиченому твердому розчині атоми другого компонента (у даному випадку атоми міді), які були розташовані у свіжезагартваному сплаві у випадкових місцях, збираються у певних місцях кристалічної ґратки. У результаті цього процесу усередині кристала утворюються зони підвищеної концентрації розчиненого компонента, так звані **зони Гиньє-Престона** (зони Г.П.).

В місцях підвищеної концентрації другого компонента параметр ґратки повинен бути іншим. Це викликає великі напруження у кристалі і подрібнює блоки мозаїки, що і приводить до підвищення міцності матеріалу. Зони Г.П. являють собою тонкі пластинчасті, дископодібні утворення товщиною в кілька атомних шарів і довжиною в кілька десятків атомних шарів. Вміст міді в цих зонах підвищений, але ще не відповідає формулі CuAl_2 . Подальший розвиток процесу старіння полягає в збільшенні зон Г.П. (товщина їх досягає 1-4 нм а діаметр 20-30 нм) і підвищенні вмісту в них міді до стехіометричного складу. Прийнято перші маленькі зони називати зонами Г.П. - 1, а другі великі, зонами Г.П. - 2, принципової різниці між якими немає. Процес, зв'язаний з утворенням зон Г.П., називають також *зонним старінням*, відзначаючи тим самим відмінність від наступної стадії старіння, що по цій термінології іменується *фазовим старінням*.

Після утворення зон Г.П. - 2 підвищення температури або збільшення тривалості знаходження сплаву при більш високих температурах, наприклад 373 К, приводить до перетворення зон Г.П. - 2 у фазу, що позначається як θ' . Це вже виділення, тобто нова фаза, яка має іншу кристалічну ґратку порівняно з твердим розчином стабільної θ -фази (CuAl), але когерентно пов'язана з вихідним твердим розчином. При подальшому підвищенні температури θ' -фаза перетворюється в стабільну θ -фазу і відбувається її коагуляція. В простих сплавах Al-Cu с 3-5% Cu (або в тих же сплавах, але с невеликою кількістю магнію - дюралюмінії) процес зонного старіння протікає при кімнатних температурах і приводить до максимального зміцнення сплаву. При температурах 373-423 К зонне старіння переходить в фазове, а це не приводить до одержання максимального зміцнення матеріалу. При ще більш високих температурах (473 К) відбувається переродження θ' -фази в θ -фазу (або безпосереднє утворення θ -фази з твердого розчину), що дає ще менше зміцнення.

При кожній температурі старіння утворюються зони різного розміру, тому зони Г. П. малого розміру, що утворилися при кімнатній температурі, виявляються при більш високій температурі (наприклад, при 473 К) нестійкими і «розчиняються», оскільки при цій температурі стійкими є утворення більшого розміру. Отже, якщо нагріти сплав, в якому вже відбулося природне старіння до 423-473 К, то раніше утворені ділянки невеликого розміру «розчиняться», і сплав повернеться у вихідний свіжезагартований стан. Цим пояснюється явище повернення.

На закінчення опису процесів старіння слід зазначити наступне. По-перше, не завжди стан старіння з утворенням зон Г. П. відповідає максимумові міцності матеріалу. У багатьох сплавах максимум міцності спостерігається при утворенні метастабільної фази θ' . По-друге, необов'язково, щоб процес охоплював усі три стадії перетворень: Г.П. – θ' – θ ; він може початися з безпосереднього виділення θ' -фази і навіть θ -фази. По-третє, розділ старіння на природне, що протікає при 293 К, і штучне, що протікає при підігріві (373-423 К), є технологічним, а не фізичним. Фізична класифікація заснована на процесах, що відбуваються при старінні, і з цього погляду старіння варто поділяти на зонне і фазове. Для дюралюмінію (4% Cu; 0,5% Mg) природне старіння та зонне, як і штучне та фазове, одне й те саме; але для інших сплавів вже при кімнатній температурі можливе утворення фаз, а для сплавів з третім складом при кімнатній температурі взагалі старіння (зміцнення) може не відбутися.

12.1.4 Деформовані сплави, що не зміцнюють термічною обробкою

В промисловості застосовують алюмінієві сплави що не зміцнюють термічною обробкою. Теоретично, границею між сплавами, що зміцнюють і не зміцнюють термічною обробкою повинна бути межа насичення твердого розчину при кімнатній температурі. Практично, сплави, які містять легуючі елементи у кількості, що не набагато більша цієї межі, не можуть бути зміцнені при термічній обробці внаслідок малої кількості фази, що зміцнює.

Ці сплави характеризуються порівняно невисокою міцністю, високою пластичністю і корозійною стійкістю. Їх застосовують в тих випадках, коли потрібна висока пластичність, наприклад, для виробів, що одержують глибоким штампуванням. До розглянутої групи сплавів відносяться сплави систем Al-Mn (сплави АМц) і Al-Mg (сплави АМг). Марганець, на відміну від інших елементів, не тільки не погіршує корозійної стійкості алюмінієвого сплаву, але і трохи поліпшує її. Тому сплави Al-Mn перевершують чистий алюміній більш високою міцністю і корозійною стійкістю. Магній є корисним легуючим елементом. Крім підвищення корозійного опору (при вмісті Mg<3%), магній зменшує густину алюмінієвого сплаву, підвищує міцність, не знижуючи його пластичність. Тому сплави Al-Mg одержали поширення як більш міцні і легкі, ніж чистий алюміній.

12.1.5 Деформовані сплави, що зміцнюються

Дюралюміній - найбільш розповсюджений представник групи алюмінієвих сплавів, який деформується і зміцнюється термічною обробкою. Назва «дюралюміній» можна перевести як твердий алюміній (**Dur** (фр.) - твердий). Хоча до складу сплаву входять декілька компонентів, основними добавками є мідь (4%) і магній (0,5%) (див. табл. 1). Кремній і залізо є чисто технологічними домішками.

Дюралюміній належить до алюмінієвих сплавів, що природно старіють. Найбільш високі механічні властивості нормального дюралюмінію утворюються після старіння при кімнатній температурі протягом п'яти - семи діб. Термічна обробка цих сплавів полягає в гартуванні приблизно з 773 К у воді з наступним природним (зонним) старінням.

Корозійна стійкість дюралюмінію незначна. Найбільш розповсюджений спосіб захисту його від корозії - плакування чистим алюмінієм. Товщина плакованого шару складає 4-8% від товщини листа (або діаметра дроту або прутка). Виробляють дюралюміній декількох марок (див. табл. 12.1).

Таблиця 12.1. Склад деяких сплавів алюмінію

Сплав	Mn%	Mg%	Cu%	Si%
<i>Не зміцнюються термічною обробкою</i>				
Амц	1,0-1,6	<0,05		
АМг2	0,2-0,6	1,8-2,8		
Амг7	0,5-0,8	5,8-6,8		
<i>Зміцнюються термічною обробкою (дюралюміній)</i>				
Д1	0,4-0,8	0,4-0,8	3,8-4,8	
Д16	1,2-1,8	0,3-0,9	3,8-4,5	
<i>Ліварні сплави</i>				
АЛ2				10-13
АЛ4	0,25-0,50	0,17-0,30		8,0-10,5
АЛ3	0,2-0,8	0,2-0,8	1,5-3,5	4,0-6,0
АЛ7			4-5	
АЛ8		9,2-11,5		

12.1.6 Ливарні сплави алюмінію

Крім деформованих, широко використовують ливарні сплави алюмінію, основним з яких є силумін – сплав алюмінію з кремнієм. Алюміній і кремній утворюють між собою просту евтектичну систему, у якій евтектична точка відповідає 11,7% Si. В техніці застосовують сплави з вмістом кремнію до 20% .

Найкращі ливарні властивості мають сплави алюміній-кремній, які за складом близькі до евтектичного. Але перші виливки з таких сплавів, виявилися незадовільними за мікроструктурою та механічними властивостями. З'ясувалося, що кристали кремнію залягали в евтектиці у виді великих голок і пластинок, і міцність сплавів складала лише 100-120 Н/мм². Але, якщо у сплав ввести незначну кількість натрію, то можна одержати дрібнозернисту евтектику. У результаті міцність сплавів зростає до 240-280 Н/мм². Уведення натрію (модифікатора) утрудняє кристалізацію кремнію і тим самим знижує температуру кристалізації евтектики. Евтектичний або заевтектичний сплав стає доевтектичним, у якому виділяються не кристали кремнію, а кристали алюмінію, роблячи структуру більш тонкою.

Як ливарні також використовують сплави Al-Cu, Al-Mg.

Для деяких цілей застосовуються спеціальні алюмінієві сплави. Наприклад, поршні двигунів внутрішнього згорання, що рухаються в циліндрах з високими швидкостями і прискореннями, повинні мати як можна меншу масу, тому їх варто робити з легкого матеріалу з високою міцністю. Матеріал повинен бути також зносостійким і здатним довгий час працювати при температурах 553-573 К. Щоб циліндр двигуна не перегрівався, матеріал поршня повинен добре відводити тепло. Крім того, теплове розширення сплаву повинне бути малим, інакше нагрітий поршень буде заїдати або доведеться збільшити зазор між поршнем і циліндром, що приведе до погіршення роботи двигуна.

Складним легуванням, вдалося створити потрібні алюмінієві сплави. Вони містять кремній, нікель, мідь, а іноді також хром або кобальт. Структура таких поршневих сплавів складається з кристалів різних типів, у тому числі інтерметалічних сполук Cu_2NiAl_7 , Mg_2Si . Ці тверді дрібні кристали, що залягають у відносно м'якій основній масі, забезпечують високу зносостійкість і інші якості матеріалу. Подібні легкі сплави з успіхом застосовуються і для підшипників ков-

зання. Останнім часом увагу привертають алюмінієві сплави леговані літєм який знижує питому вагу сплаву й одночасно підвищує його міцність.

За сто років алюміній пройшов великий шлях від рідкого ювелірного металу до сучасного широко розповсюдженого і необхідного в техніці матеріалу. Металознавство алюмінію і його сплавів сьогодні складає велику і глибоко розроблену область знань, однак учені продовжують виявляти тут все нові цікаві факти.

12.2. Мідь і сплави на її основі

Мідь - один з небагатьох дійсно кольорових металів: у залежності від ступеня чистоти і стану поверхні її колір змінюється від яскраво-рожевого до червоного. Мідь плавиться при температурі 1356 К, має ГЦК ґратку з періодом $a = 0,31607$ нм. Густина міді дорівнює $8,94 \cdot 10^3$ кг/м³.

Для сучасної техніки найбільш важливі деякі особливі властивості міді: висока електро- і теплопровідність, а також міцність, в'язкість, висока корозійна стійкість.

За рік у світі виробляють 3-5 млн. тон міді. Світові запаси міді невеликі і складають близько 100 млн. тон. Зараз з відходів виробництва одержують більше міді, ніж виплавляють з руди. Біля половини всього річного виробництва чистої металевої міді йде на виготовлення дротів та інших струмопровідних виробів. За електропровідністю мідь лише не набагато поступається сріблу, залишаючи далеко позаду всі інші метали. Приведемо провідність деяких металів: срібло - 66,7 м/Ом·мм²; мідь - 60,1 м/Ом·мм²; алюміній - 37 м/Ом·мм²; залізо - 10,2 м/Ом·мм². Будь-які домішки в міді, навіть срібло, погіршують її електропровідність. У залежності від призначення випускають різні марки міді чистотою від 99,99 до 99,50%Cu.

Межа міцності чистої міді у відпаленому стані складає 200-240 Н/мм². У результаті холодної деформації (наклепу) мідь значно міцніється, і в залежності від ступеня наклепу її міцність може досягати 380 Н/мм². Міцність і корозійну стійкість міді можна істотно поліпшити шляхом легування.

За характером взаємодії домішок з міддю їх можна поділити на три групи:

1. Домішки що утворюють з міддю тверді розчини: Zn, Sn, Al, Ni, Fe, P, Sb, As та ін.

2. Елементи Pb і Bi мають дуже малу розчинність у міді. Вони утворюють з міддю легкоплавкі евтектики з евтектичними температурами відповідно 600 і 543 К. Евтектика виділяється за границею зерен і викликає червоноламкість міді при високих температурах обробки.

3. Домішки O і S утворюють з міддю крихкі хімічні сполуки Cu_2O і Cu_2S . Наявність закису міді обумовлює «водневу хворобу» міді при нагріванні в атмосфері, що містить водень. Останній дифундує через метал вступає в хімічну реакцію з киснем закису міді: $2\text{H} + \text{Cu}_2\text{O} = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Молекули води накопичуються в порах, створюючи високий тиск і утворення мікротріщин.

4. Мідь слабо окисляється у повітрі, у морській воді та в інших агресивних середовищах, але має погану стійкість у сірчистих газах і аміаку. Дуже активно взаємодіє з азотною кислотою.

Найважливішими легуючими елементами в мідних сплавах є цинк, олово, алюміній і нікель. Розрізняють дві групи мідних сплавів: 1) латуні – сплави міді з цинком; 2) бронзи – сплави міді з оловом, алюмінієм, кремнієм, берилієм і іншими елементами.

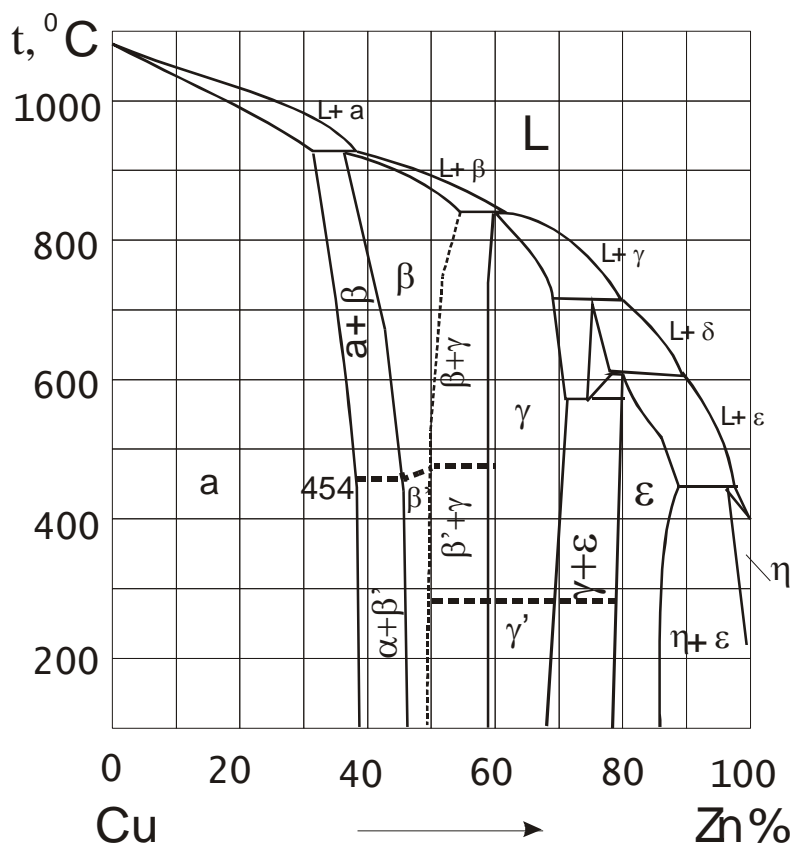


Рис.12.3. Діаграма стану системи Cu-Zn

12.2.1 Латунь

Сплави міді з цинком носять загальну назву «латунь». На рис. 12.3. зображена діаграма рівноваги Cu-Zn, яка складається з п'яти перитектичних ділянок. В цієї системі у твердому стані можливе утворення наступних шести фаз:

1) α -твердий розчин цинку в міді. Розчинність цинку в міді при кімнатній температурі складає 39%. Вона практично не змінюється до температури 727 К і спадає до 32% при 1175 К;

2) β -твердий розчин на базі сполуки CuZn з електронним типом зв'язку (число електронів/число атомів = $3/2$) має ОЦК ґратку. Тут можливе утворення упорядкованої фази β' при температурах менших за $727 - 741 \text{ K}$. При більш високій температурі атоми міді і цинку в ОЦК ґратці розподіляються статистично;

3) γ -твердий розчин на базі сполуки Cu_5Zn_8 електронного типу ($21/13$) має складну кубічну ґратку. Температура упорядкування цієї фази дорівнює 543 K ;

4) ε - твердий розчин на базі сполуки CuZn_3 електронного типу ($7/4$) з ГЦУ – структурою;

5) δ - твердий розчин; природа хімічної сполуки, що лежить в основі цього твердого розчину, не встановлена;

6) η -твердий розчин міді в цинку.

Практичне застосування мають мідні сплави з вмістом цинку до 45% , які складаються з α -кристалів, або є сумішшю α - і β -кристалів. Механічні властивості сплавів Cu-Zn в залежності від вмісту цинку показані на рис.12.4. Цинк підвищує міцність і пластичність сплаву.

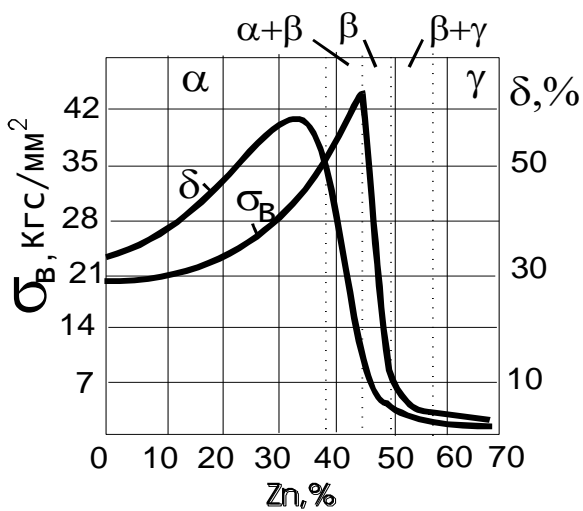


Рис.12.4. Механічні властивості сплавів Cu-Zn

Максимальну пластичність має сплав міді з $30\% \text{ Zn}$. Перехід через границю однофазної області ($39\% \text{ Zn}$) різко знижує пластичність; β -латунь має максимальну міцність ($\sigma_e - 412 \text{ Н/мм}^2$) при відносно низькій для латуней пластичності ($\delta = 7\%$); γ - латунь є досить крихкою. У силу відзначених обставин (мала пластичність) не тільки γ - і $\gamma+\beta$ -, але і β -латуні не мають практичного застосування.

Ливарні властивості латуней визначаються взаємним розташуванням ліній ліквідусу і солідусу. Завдяки тому що лінії ліквідусу і солідусу для кристалізації α - і β -фаз лежать близько одна від одної, ливарні властивості латуней характеризуються малою схильністю до ліквідації, гарною текучістю, схильністю до утворення концентрованої усадочної раковини.

Латунь легко піддається пластичній деформації, і тому з латуней виготовляють катаний напівфабрикат (листи, стрічки, профілі і таке ін.).

Крім простих латуней-сплавів тільки міді і цинку, застосовують спеціальні латуні, у яких для одержання тих чи інших властивостей додатково вводять різні елементи: свинець для поліпшення оброблюваності (*автоматна латунь*), олово для підвищення опору корозії в морській воді (*морська латунь*), алюміній і нікель для підвищення механічних властивостей тощо. Міцність спеціальних латуней може досягати 800 Н/мм^2 , що удвічі більше, ніж у звичайної вуглецевої сталі.

Раніше латунь широко використовували в художніх ремеслах і для виготовлення наукових приладів. Сьогодні латунь використовують як конструкційний матеріал там, де потрібні висока міцність і корозійна стійкість: у трубопровідній арматурі, у хімічному машинобудуванні і особливо в суднобудуванні.

12.2.2 Бронза (олов'яниста)

Бронза - це збірна назва іншої великої групи мідних сплавів. Найпростіші з них олов'янисті бронзи відомі ще з бронзового віку. Колись бронзи одержували назви в залежності від їхнього призначення:

дзвонова (20-30%Sn), дзеркальна (30-35%Sn), монетна (4-10%Sn), гарматна (8-18%Sn). У наш час бронзи розрізняють за мічним складом.

Хі-
як і
пе-
Cu-
на-
В

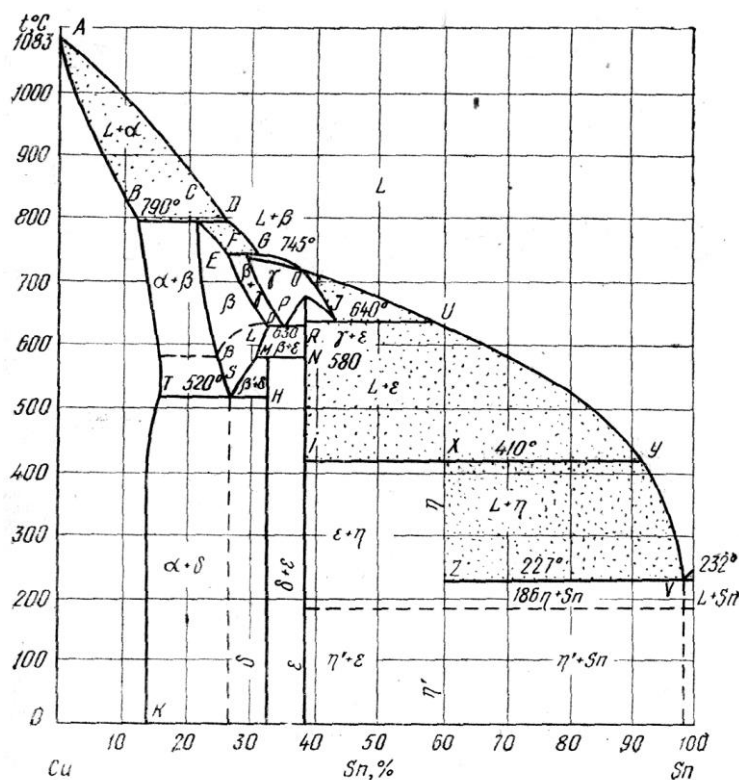


Рис.12.5. Діаграма стану системи Cu-Sn

ді в олові менше 0,01% і на діаграмі не зазначена; β -твердий розчин на базі β -електронної сполуки Cu_5Sn . Пунктирна лінія показує процес

Діаграма Cu-Sn, Cu-Zn, являє собою комбінацію декількох перитектичних діаграм (рис. 12.5). У системі Sn у твердому стані можливе утворення ступних фаз: α -твердий розчин олова міді; Sn - майже чисте олово. Розчинність міді

упорядкування; δ -електронна сполука $Cu_{31}Sn_8$; γ -твердий розчин на базі хімічної сполуки міді та олова, кристалічна структура його подібна δ ; ϵ - електронна сполука Cu_3Sn ; η - хімічна сполука Cu_6Sn_5 .

Структура литих мідно-олов'яних сплавів значно відхиляється від рівноважного стану, тому вже в сплавах, що містять 5% Sn і більше, у литому стані присутня δ -фаза у виді евтектоїдної складової (евтектоїд утворюється при 793 К (520 °С) і має концентрацію 26,8% Sn).

Відпалена бронза з вмістом до 14% Sn повинна складатися за структурою з однорідного α - твердого розчину. У литому ж вигляді структура бронзи, що містить до 5-6% Sn, складається з неоднорідного твердого α -розчину, що має, як у литого металу, дендритну будову (рис.12.6). При вмісті олова більше 6% поряд з неоднорідним α -розчином усередині ділянок цього розчину, збагаченого оловом (світлих ділянок) розташовується евтектоїд $\alpha+\delta$.

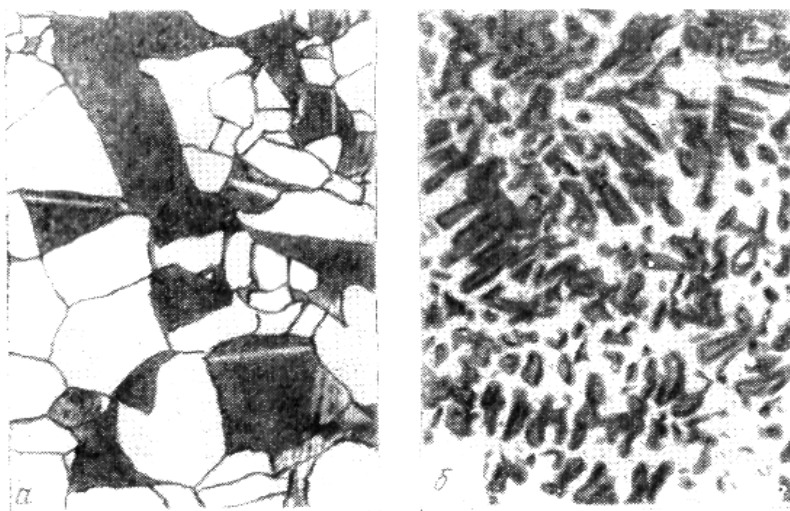


Рис.12.6. Структура литої бронзи з 6% Sn: а) після відпалювання; б) до відпалювання.(X 200)

розчином усередині ділянок цього розчину, збагаченого оловом (світлих ділянок) розташовується евтектоїд $\alpha+\delta$.

Наявність крихкої δ -фази виключає можливість прокатки тому, за винятком бронзи, що містить невелику кількість олова (застосовуваних рідко), бронза, що звичайно містить більше 5-6% Sn, не про-

кочується і не кується і її застосовують лише у литому вигляді.

Високі ливарні властивості бронзи визначаються винятково малою усадкою, що мають бронзи. Усадка олов'янистої бронзи менше 1%, тоді як усадка латуней і чавуну близько 1,5%, а сталей - більше 2%. Найбільш складні за конфігурацією виливки (у тому числі художнє лиття) звичайно виготовляють із бронзи.

12.2.3 Механічні властивості сплавів Cu-Sn

Вплив олова на механічні властивості міді аналогічний впливу цинку, але виявляється більш суттєво (рис.12.7). Уже при 5% Sn пластичність сплаву починає спадати. Міцність матеріалу починає знижуватися при 20% Sn, коли в структурі занадто багато δ -фази і сплав стає крихким.

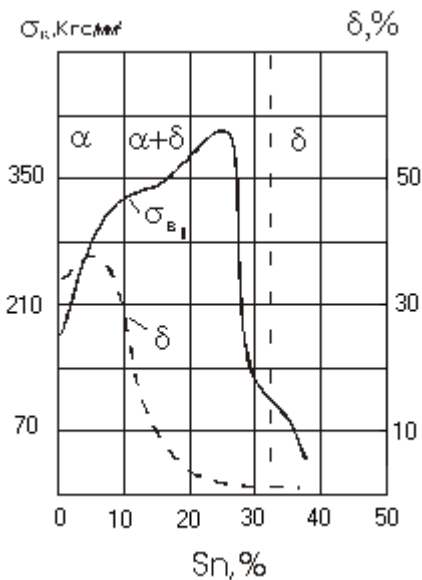


Рис. 12.7. Механічні властивості сплавів Cu-Sn

У литій бронзі наявність включень твердого евтектоїду забезпечує високу стійкість проти стирання, тому бронза з 10% Sn є кращим антифрикційним матеріалом і її широко застосовують як підшипниковий сплав.

Завдяки високій хімічній стійкості бронзи, з неї виготовляють арматуру (парову, водяну та ін.). Таким чином, основне застосування бронзи - складні виливки, вкладка підшипників, арматура.

Для здешевлення в більшість промислових бронз додають 5-10% Zn. Цинк у цих кількостях розчиняється в міді і майже не впливає на її структуру. Для кращої оброблюваності в бронзу вводять до 3-5% Pb, який присутній в сплаві у вигляді відособлених свинцевих включень.

12.2.4 Сплави міді з алюмінієм, кремнієм, берилієм та іншими елементами

Сплави міді з алюмінієм, кремнієм, берилієм та іншими елементами також називаються бронзою. На відміну від олов'янистої її називають відповідно алюмінієвою, кременистою тощо. Вона перевершує олов'янисту бронзу за механічними властивостями (алюмінієва, кремениста бронза), за хімічною стійкістю (алюмінієва бронза), за рідкотекучістю (кремнієцинковиста бронза), але поступає їй у відношенні ливарних властивостей. Олово дефіцитний елемент, тому ці бронзи, крім, берилієвої, дешевші олов'янистої.

Алюмінієві бронзи. Вміст алюмінію в сплавах не перевищує 11%. Сплави, що містять до 9 % Al, однофазні і складаються тільки з α -твердого розчину алюмінію в міді. При вмісті алюмінію більше 9 %

у структурі з'являється евтектоїд $\alpha + \gamma'$ (γ' - електронна сполука $\text{Cu}_{32}\text{Al}_9$). Фаза α пластична, але міцність її невелика. Двохфазні сплави $\alpha + \gamma'$ мають підвищену міцність, але їх пластичність помітно нижча. Часто алюмінієві бронзи додатково легують Ni, Mn, Fe та ін.

Алюмінієві бронзи добре чинять опір корозії в морській воді і тропічній атмосфері, мають високі механічні та технологічні властивості. Однофазні бронзи, які мають високу пластичність, застосовують для глибокого штампування виробів. Двохфазні бронзи піддають гарячій деформації або застосовують у вигляді фасонного лиття.

Кременисті бронзи При легуванні міді кремнієм (до 3,5 %) підвищується міцність, а також пластичність. Нікель і марганець поліпшують механічні і корозійні властивості кременистих бронз. Ці бронзи легко обробляються тиском, різанням і зварюються. Завдяки високим механічним властивостям, пружності і корозійній стійкості, їх застосовують для виготовлення пружин і пружних деталей приладів і радіоустаткування, що працюють при температурі до 523 К, а також в агресивних середовищах (прісна, морська вода).

Берилієва бронза. Сплав з 2% Be, як видно з діаграми наведеної на рис.12.8 такий, що дисперсійно твердіє. Розчинність берилію в міді при кімнатній температурі не перевищує 0,2%, але загартування з 1073 К фіксує пересичений α - розчин. Якщо загартований сплав піддати потім штучному старінню при 573-623 К, то твердість матеріалу підвищується до HB 350-400 (твердість за Бринелем).

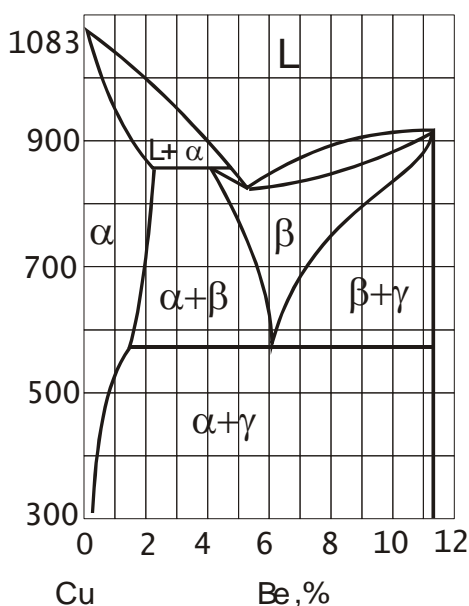


Рис.12.8. Діаграма стану сплавів Cu-Be.

Висока міцність, пружність, хімічна стійкість, гарна зварюваність, можливість оброблення різанням роблять берилієву бронзу найбільш прийнятним матеріалом для створення відповідальних пружин, мембран, пружних контактів. Крім того, берилієву бронзу можна застосовувати для виготовлення безіскрових інструментів. Удар берилієвої бронзи об метал або камінь не дає іскри, як сталь. Тому інструмент із берилієвої бронзи застосовується при роботі в умовах вибухонебезпечних гірських робіт.

Свинцеві бронзи. Свинець практично не розчиняється в рідкій міді. Тому такі сплави після твердіння складаються з кристалів міді і включень свин-

цю. Подібна структура бронзи забезпечує її високі антифрикційні властивості. Це дає можливість широкого застосування бронзи складу Cu-30%Pb для виготовлення вкладок підшипників ковзання, що працюють на великих швидкостях і при підвищених тисках. У порівнянні з олов'янистою підшипниковою бронзою теплопровідність сплаву Cu-30%Pb у 4 рази більша, тому цей сплав добре відводить теплоту, яка утворюється при терті.

13.3. Титан і сплави на його основі

13.3.1 Основні властивості титану

В 1795 р. німецький хімік М. Клапрот виділив з мінералу рутилу невідомий метал і назвав його титаном. Надалі виявилось, що титан присутній у багатьох мінералах. За поширеністю в природі цей елемент займає серед металів четверте місце (після алюмінію, заліза, магнію). У земній корі він становить 0,6%, що втричі більше ніж мідь, цинк, ванадій, нікель, хром і марганець разом узяті. Довгий час титан вважався металом, від якого немає користі, оскільки його одержання було пов'язане з великими труднощами. І тільки у 20 столітті був розроблений економічний технологічний процес одержання чистого титану.

Вихідною сировиною для одержання металевого титану є мінерали рутил та ільменіт, де титан присутній у вигляді оксидів. Концентрат, що одержують з руди піддають хлоруванню, у результаті чого титан переходить у сполуку із хлором (чотирьох хлористий титан). Цю сполуку нагрівають в атмосфері інертного газу разом з розплавленим магнієм. Магній, віднімаючи у титана хлор, утворює хлористий магній, залишаючи титан вільним у вигляді пористої маси (губки). Шляхом подальших складних процесів рафінування та переплаву з титанової губки одержують чистий титан.

Титан являє собою метал сірого кольору, з температурою плавлення 1941 К. Титан має дві алотропічні модифікації. До температури 1155 К він кристалізується в ГЦУ гратку (α -титан) з періодами $a = 0,2951$ нм та $c = 0,4684$ нм, а при більш високих температурах утворює ОЦК гратку (β -титан), з періодом $a = 0,3282$ нм. Густина α -титану становить $4,51 \cdot 10^3$ кг/м³, а β -титану $4,32 \cdot 10^3$ кг/м³.

Титан дуже активно взаємодіє з киснем. На поверхні утворюється товста і міцна оксидна плівка, яка перешкоджає подальшому окис-

ленню металу. У результаті цього титан за своєю корозійною стійкістю перевершує високолеговані корозійностійкі сталі.

Технічний титан виготовляють двох марок: ВТ 1-00 (99,53 % Т1); ВТ 1-0 (99,46 % Т1). Міцність технічного титану близька до міцності звичайних конструкційних сталей. Технічний титан обробляється тиском, зварюється дуговим зварюванням в атмосфері захисних газів і контактним зварюванням, але погано обробляється різанням. Титан поставляють у вигляді листів, труб, прутків, дроту та інших напівфабрикатів.

Азот, вуглець, кисень і водень збільшують твердість і міцність титану, але знижують пластичність, погіршують зварюваність і знижують опір корозії.

Титан стійкий до кавітаційної корозії під напругою.

13.3.2 Сплави на основі титану

Сплави на основі титану одержали значно більше застосування, ніж технічний титан. Легування титану Fe, Al, Mn, Cr, Sn, V, Si підвищує його міцність, але одночасно знижує пластичність і в'язкість. Жароміцність підвищують Al, Zr, Mo, а корозійну стійкість у розчинах кислот - Mo, Zr, Nb, Ta та Pd. Титанові сплави мають високу питому міцність.

Як і в залізних сплавах, легувальні елементи дуже сильно впливають на поліморфні перетворення титану. Такі елементи, як Al, N, O, підвищують температуру поліморфного перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ і розширюють область α -фази (рис. 12.9, а); їх називають *α -стабілізаторами*. Такі елементи, як Mo, V, Mn, Fe, Cr, знижують температуру поліморфного перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ і розширюють область існування β -фази; їх називають *β -стабілізаторами*. Деякі β -стабілізатори (Cr, Mn, Fe та ін.) утворюють із титаном інтерметалеві Ti_xM_y сполуки. При охолодженні β -фаза перетерплює евтектоїдне перетворення $\beta \rightarrow \alpha + Ti_xM_y$ (рис. 12.9, б). Такі β -стабілізатори називають евтектоїдоутворювальні. Евтектоїдне перетворення протікає повільно, і після звичайних швидкостей охолодження сплав складається з фаз α і β , а не $\alpha +$ евтектоїд ($\alpha + Ti_xM_y$).

Перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ у сплавах відбувається в певному інтервалі температур.

У відповідності до структури розрізняють: α -сплави, що мають структуру (рис.12.10, а) - твердий розчин легуючих елементів в тита-

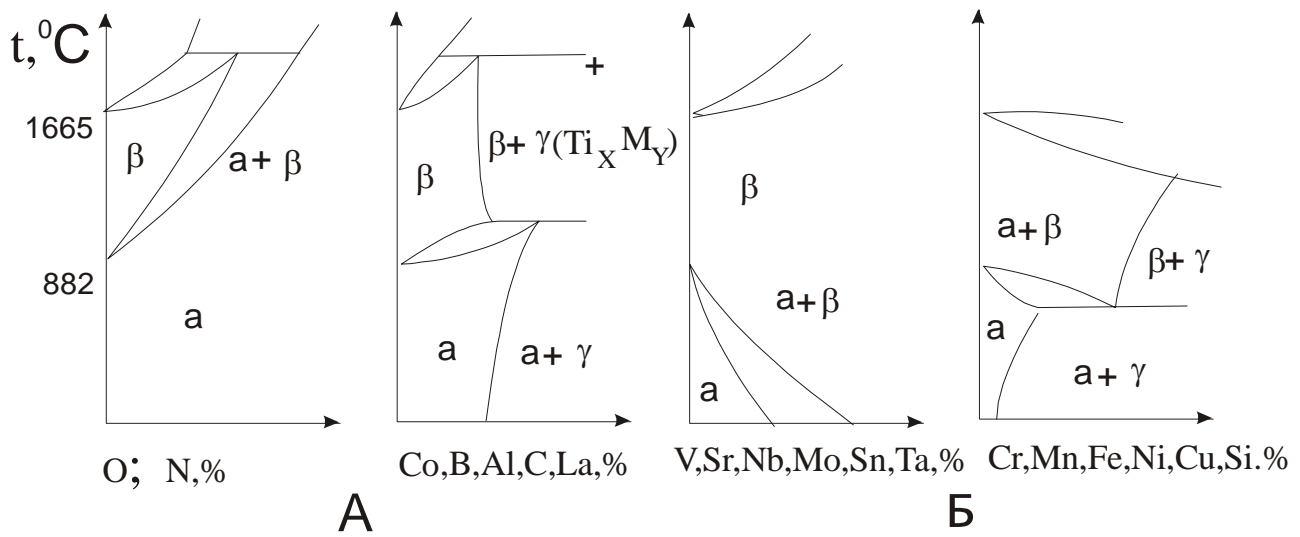


Рис.12.9. Діаграми стану сплавів на основі титану (схеми): а- елементи, що підвищують температуру $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення (α -стабілізатори); б-елементи, що знижують температуру $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення (β -стабілізатори).

ні; основний легувальний елемент в α -сплавах алюміній, крім того, вони можуть містити нейтральні елементи (Sn, Zr) і невелику кількість β -стабілізаторів (Mn, Fe, Cr, Mo); $\alpha+\beta$ -сплави та β -сплави (рис.12.9, б), що складаються з α і β -стабілізаторів (Mn, Fe, Cr, V, Mo, Si, Fe).

Склад деяких промислових сплавів титану наведено в табл.12.2.

Таблиця 12.2. Склад деяких сплавів титану.

Сплав	Al	Mn	V	Mo	Cr	Si	інші
α - сплави							
BT5	4, 3-6,2	-	-	-	-	-	-
BT4	4, 5-6,0	0, 8-2,0	-	-	-	0,18	0,5-5,5Nb,
BT18	7, 2-8,2	-	-	0, 2-1,0	-	0,5	10-12Zr
$\alpha+\beta$ - сплави							
BT6	5, 5-7,0	-	4, 2-	-	-	-	-
BT8	6, 0-7,3	-	6,0	2, 8-3,8	-	0, 2-0,4	-
BT14	4, 5-6,3	-	0, 9-1,9	2, 5-3,8	-	-	-
β - сплави							
BT 3-1	5, 5-7,0 4, 0-5,7	-	-	2, 0-3,0 4, 0-5,5	1,0-2,5 0,2-2,0	0,15-0,4 -	0,2-0,7Fe
BT22	2, 3-3,6	-	5,5	6,8-8,0	9,5-	-	0,5-
BT15			-		11,0		1,5Fe
							-

Титанові сплави, залежно від складу та призначення можна піддавати відпалу, гартуванню, старінню та хіміко-термічній обробці.

Найбільшу міцність до 1700 Н/мм^2 (тобто вчетверо вище, ніж у звичайної конструкційної сталі) - мають деякі спеціальні сплави, наприклад Ti-13% V- 11% Cr-4% Al.

Найбільш гарне сполучення службових властивостей можна одержати в $\alpha+\beta$ -сплавах титану.

Сьогодні 50% титану, що виробляється, споживають авіація, космічна та ракетна техніка. Це обумовлено гарним сполученням у титані міцності з невеликою питомою вагою. Друга галузь за об'ємом споживання є хімічна промисловість, де використовують чудову властивість титану - високу корозійну стійкість в агресивних середовищах при звичайних і підвищених температурах. Щодо цього, титан набагато перевершує високолеговану нержавіючу сталь. Однак при високих температурах титан активно взаємодіє з азотом, киснем і воднем, а тому при нагріванні (зварювання, гаряча прокатка та ін.) вимагає захисної атмосфери або спеціальних покриттів.

Останнім часом, у зв'язку з інтенсивним освоєнням прибережного шельфу, титанові сплави стали широко застосовуватися для виробництва обладнання необхідного для глибоководного морського буріння. На забезпечення цієї галузі зараз приходиться 5% виробництва титану.

ГЛАВА 13 СТАЛІ І СПЛАВИ З ОСОБЛИВИМИ ФІЗИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

13.1. Сплави з особливими тепловими та пружними властивостями

13.1.1. Сплави із заданим значенням коефіцієнта теплового розширення

В приладобудуванні часто виникає потреба у сплавах з певними властивостями. Наприклад, сплави з коефіцієнтом лінійного розширення, рівним коефіцієнту лінійного розширення скла, або з коефіцієнтом рівним нулю. Щоб задовольнити цим вимогам, для кожного конкретного випадку застосування виготовляють сплави з точно визначеним складом. Їх часто називають *прецизійними сплавами*. Така назва обумовлена тим, що склад цих сплавів повинен бути точним, оскільки цим забезпечується одержання оптимальних властивостей. Виготовляють прецизійні сплави (крім трансформаторного металу) у досить малих кількостях, способами, схожими на виготовлення сплавів лабораторними методами.

Залежність коефіцієнта розширення металів від температури нагрівання як правило носить нелінійний характер, при цьому коефіцієнт лінійного розширення α зростає з підвищенням температури: $\alpha_1 < \alpha_2$, якщо $t_1 < t_2$ (рис. 13.1). Значення коефіцієнтів лінійного розширення для деяких металів при різних температурах наведені в табл. 13.1.

Таблиця 13.1. Коефіцієнти лінійного розширення деяких металів

Метал	$\alpha \cdot 10^6$ К при температурі, К				
	273	373	473	873	1073
Залізо	11,3	12,2	12,7	14,5	14,8
Мідь	16,7	17,0	17,4	18,8	19,6
Алюміній	22,8	23,7	24,5	27,9	-
Нікель	13,4	13,6	14,0	15,6	16,1
Кобальт	12,0	12,5	13,0	-	-
Платина	8,9	9,1	9,2	9,7	9,9

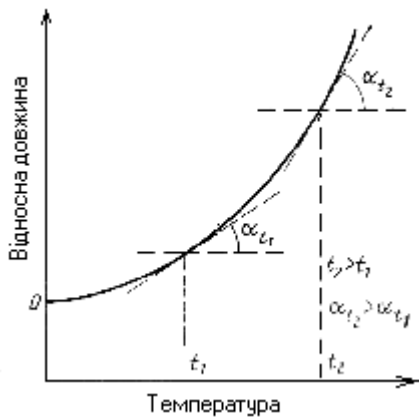


Рис.13.1 Крива розширення сплавів при нагріванні

Введення в метал другого компонента викликає зміну коефіцієнта лінійного розширення, при цьому: а) якщо обидва компоненти утворюють механічну суміш, то коефіцієнт лінійного розширення змінюється адитивно; б) якщо компоненти утворюють твердий розчин, то коефіцієнт лінійного розширення змінюється за криволінійною залежністю, але всередині границь, обмежених значеннями коефіцієнтів лінійного розширення чистих компонентів.

Існують, однак, дві аномальні системи: Fe - Ni і Fe - Pt, у яких зміна коефіцієнта лі-

нійного розширення сплавів не підкоряється загальним правилам. На рис. 13.2 показано як змінюється коефіцієнт лінійного розширення в

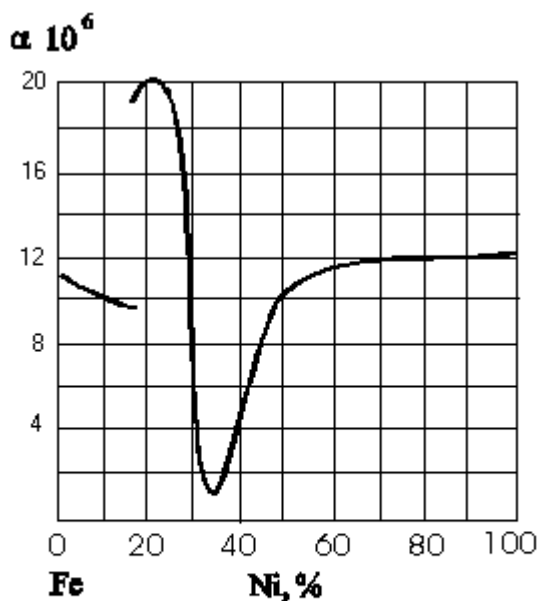


Рис.13.2. Коефіцієнт лінійного розширення сплавів Fe-Ni

залізонікелевих сплавах. Розрив кривої на рис.13.2 відповідає фазовому переходу від α - до γ -твердого розчину. Із цієї діаграми ми бачимо, що у заліза $\alpha = 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Сплав з 25% Ni має майже у два рази більший коефіцієнт лінійного розширення ($\alpha = 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Сплав з 36% Ni має у вісім разів менший коефіцієнт лінійного розширення ($\alpha = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Сплав з 36% Ni називається *інваром* (незмінний), його можна вважати практично таким, що не розширюється при зміні температури. Цей сплав застосовують у багатьох приладах для створення деталей, розміри яких не повинні змінюватися зі зміною температури. Зазначимо, що малий коефіцієнт лінійного розширення інвару зберігається лише в інтервалі температур від 353 до 373 К. Вище та нижче цього інтервалу температур коефіцієнт розширення інвару різко зростає.

Сплав з 42% Ni відрізняється тим, що має постійний коефіцієнт лінійного розширення (близько $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в інтервалі від 293 до 473 К; поза цим інтервалом температур його коефіцієнт зростає, тобто сплав розширюється більш інтенсивно (рис.13.3). Інакше кажучи, для

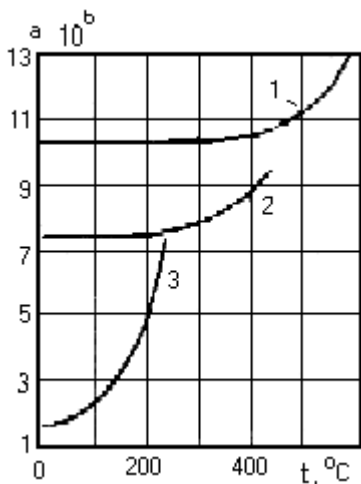


Рис.13.3. Залежність α від температури в сплавах Fe-Ni: а) - 50%Ni; б)-42%Ni; 3) - 36%Ni

сплавів системи Fe-Ni існує інтервал температур, у межах якого коефіцієнт лінійного розширення залишається майже постійним. Верхня температура цього інтервалу тим вища, чим більше в сплаві нікелю (рис.13.3). Температура, при якій коефіцієнт лінійного розширення сплаву 1 Fe-Ni різко зростає, збігається із точкою Кюрі цього сплаву.

У табл. 13.2 для різних інварних сплавів наведені хімічний склад і коефіцієнти теплового розширення. З наведених у табл. 13.2 матеріалів найбільше застосування одержав сплав Н36.

Для виробів з інвару характерна деяка нестабільність розмірів у часі: спочатку, після виготовлення деталі, її розміри зменшуються,

а потім зростають. Хоча ці зміни за абсолютною величиною дуже малі, але для виробів розміри яких зовсім не повинні змінюватися, це може мати істотне значення. Зазначена розмірна нестабільність є результатом релаксації напружень, отриманих при попередніх обробках. Стабілізація розмірів виробів досягається термічною обробкою, що знімає залишкову напругу.

Таблиця 13.2. Склад і теплові властивості інварних сплавів на основі заліза

Назва сплавів	Марка сплаву	Вміст елементів, %		Теплові властивості	
		Ni	Co	Коефіцієнт лінійного розширення α , 10^6 К	Температурний інтервал вимірів, К
Інвар	Н36	36	-	1,5	293-473
Суперінвар	Н31ДЮ6	30-34	4-6	1,0	293-333
Платиніт	Н48	48	-	9,0	293-573

При заміні частини нікелю – кобальтом, одержують сплав **суперінвар**, із ще меншим коефіцієнтом теплового розширення, ніж простий інвар.

Сплав заліза з 29% Ni і 18% Co називається **коваром** (мінливий, підступний.). У ковара коефіцієнт лінійного розширення $\alpha = 5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Він призначений для спайки з молібденовим склом, що має такий же коефіцієнт лінійного розширення.

Сплав з 48% Ni має коефіцієнт лінійного розширення, рівний $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, тобто такий же, як у скла та платини (див. табл.13.1). Цей сплав одержав назву *платиніт*, і його застосовують для пайки металу зі склом.

13.1.2 Сплави з постійним модулем пружності

У ряді випадків потрібен метал з постійними, такими що не змінюються з температурою модулями пружності (E , G). З таких матеріалів виробляють пружини різних точних приладів, камертони та інше. У цьому випадку застосовують *елінвари* (постійна пружність), сплави, що містять близько 36% Ni і 8% Cr, інше - залізо. Температурний коефіцієнт модуля нормальної пружності цих сплавів лежить у межах від 18 до $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ці значення приблизно у десять разів менші, ніж для вуглецевої сталі, і в 20 разів менші, ніж для аустенітної сталі.

Склад конкретних марок елінварів і інших промислових сплавів з низьким температурним коефіцієнтом модуля пружності наведений у табл. 13.3.

Таблиця 13.3. Склад сплавів (%) з низьким температурним коефіцієнтом модуля пружності

Назва	Марка сплаву	C	Cr	Ni	W	Інші	Mn
Млінвар	E125	0,4	7,3-8,3	36,5-38,5		-	0,3-0,8
Елінвар	E1574	0,7-0,8	7,0-0,9	33-35	2-4	-	2,0-3,0
	N35XMB	1,14-1,26	8,6-9,5	34,3-35,7	2-4	1 8- 2,2Mo	0,8-0,9
Ніспен-С	-	<0,06	5,1-5,7	41-43	-	2- 2,6Ti; 0.4- 0,8Al	0,3-0,6

13.2. Магнітні сталі і сплави

13.2.1 Основні магнітні характеристики

Як відомо, речовина, відносна магнітна проникність якої трохи більше одиниці, називається *парамагнітною*, а менше одиниці - *діамагнітною*. Відносна магнітна проникність феромагнітних металів досягає десятків і сотень тисяч одиниць. Із всіх металів феромагнітні

властивості мають лише залізо, кобальт, нікель і гадоліній (при $t < 273 \text{ K}$).

Основні відомості про магнітні властивості дають криві намагнічування наведені на рис.13.4. Крива 2 є початковою кривою намагнічування.

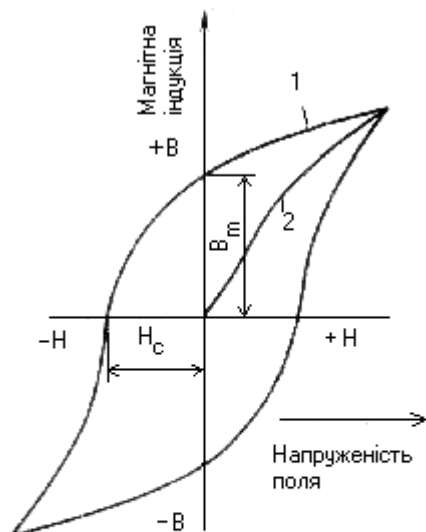


Рис. 13.4. Крива намагнічування.

Крива 1 показує зміну магнітної індукції B залежно від напруженості поля H при наступному намагнічуванні та розмагнічуванні метала. Площа, яку обмежує крива (яка називається петлею гістерезиса) характеризує так звані втрати на гістерезис, тобто енергію, що витрачається на намагнічування. За кривою намагнічування визначають найважливіші магнітні характеристики матеріала, такі як **залишкову індукцію** - B_m - величину індукції магнітного поля, що створюється у зразку після його намагнічування та зняття магнітного поля, **коерцитивну силу** - H_c - напруженість магнітного поля, яку треба створити для того, щоб розмагнітити

зразок.

Як видно з ходу вихідної кривої намагнічування, інтенсивність намагнічування змінюється зі зміною напруженості поля. Інтенсивність намагнічування пропорційна тангенсу кута нахилу дотичній до кривої початкового намагнічування і чисельно дорівнює відношенню B/H . Величина, що характеризує інтенсивність намагнічування називається **магнітною проникністю**; магнітна проникність у досить слабких полях називається **початковою магнітною проникністю**; магнітна проникність в системі одиниць СІ безрозмірна.

Магнітні сплави розділяють на дві групи, що різко відрізняються формою петлі гістерезису, отже значеннями основних магнітних характеристик. До першої групи відносяться **магнітнотверді сплави** (рис.13.5, а). Вони характеризуються головним чином великим значенням H_c і застосовуються для виготовлення постійних магнітів. До другої групи відносяться **магнітном'які сплави** (рис.13.5, б). Для них характерне мале значення H_c і малі втрати на перемагнічення. Їх застосовують як сплави, що піддаються змінному намагнічуванню (наприклад, осердя трансформаторів).

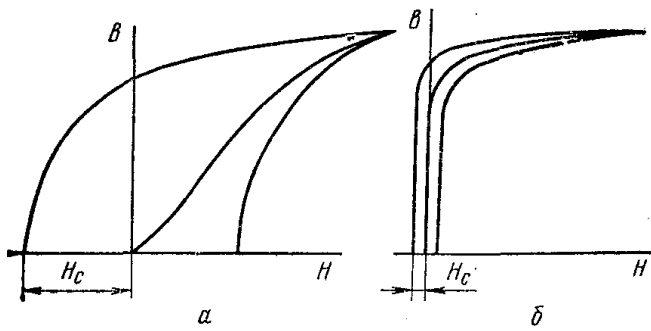


Рис. 13.5. Крива гістерезису для магнітно-твердого (а) і магнітно-м'якого (б) сплавів

Особливу групу становлять сплави з високою початковою магнітною проникністю, які інтенсивно намагнічуються у слабких полях.

Легування металу викликає підвищення магнітної твердості. Якщо утворюється тільки твердий розчин (у залізі або в іншому феромагнітному металі), то коерцитивна сила підвищується

незначно. Утворення ж другої фази при легуванні в кількості, що перевищує межу розчинності, активно підвищує коерцитивну силу. Чим вища дисперсність другої фази у сплаві, тим вище його коерцитивна сила.

Напруження в кристалічних ґратках, викликані наклепом або фазовими перетвореннями, подрібнення зерна та інші відхилення від рівноважного стану викликають підвищення коерцитивної сили. Це означає, що причини, які викликають підвищення механічної твердості, підвищують і магнітну твердість (коерцитивну силу). Цим виправдується застосування термінів: магнітна твердість або м'якість матеріала.

13.2.2 Сталі і сплави для постійних магнітів (магніотнотверді сплави)

Матеріали для постійних магнітів повинні мати високі значення коерцитивної сили і залишкової індукції, а також зберігати ці властивості тривалий час. Інші магнітні характеристики для цієї групи сплавів практичного значення не мають. Розглянемо висококоерцитивні сплави, призначені для постійних магнітів.

Вуглецева сталь застосовується для виготовлення невеликих за розміром магнітів. Для цієї мети використовуються сталі із 1,0-1,2% вуглецю, які мають $H_c = 4774,6-5172,5$ А/м, і $B_m = 0,80-0,85$ Тл.

Хромиста сталь (1% С і 1,5–3%Cr). Ці сталі мають велику коерцитивну силу, і тому з них можна виготовляти магніти більших розмірів. За магнітними характеристиками вони аналогічні вуглецевим сталям.

Сплави Fe-Ni-Al (11-14%Al, 22-34%Ni, інше залізо; - сплав «Альніко»). Вони мають високі значення магнітних властивостей ($H_c = 31831-39789$ А/м і $B_m = 60-70$ Тл), що дозволяє виготовляти потужні магніти досить малих габаритів. Недоліком цих сплавів є те, що вони не піддаються механічній обробці. Вироби з них одержують або вилівкою, або металокерамічним способом.

Для одержання високих магнітних властивостей сталі піддають складній термічній обробці, метою якої є одержання нерівноважної, високодисперсної структури.

Як відомо, процес переходу сплаву з парамагнітного стану у ферромагнітний (у точці Кюрі) полягає у виникненні у ньому областей спонтанного намагнічування. Якщо в цей час на сплав подіяти сильним магнітним полем, то в мікрооб'ємах сплаву відбудеться пластична деформація, викликана поворотом областей, які прагнуть орієнтуватися уздовж силових ліній зовнішнього магнітного поля. Поворот областей спонтанного намагнічування (тобто пластична деформація) може відбутися тим легше, чим вище в цей час температура сплаву, тобто чим вище його точка Кюрі.

Для підвищення температури Кюрі в магнітні сплави додають кобальт (15-24% Co). Такі сплави гартують від температури 1573 К у магнітному полі напруженістю не менш 120000 А/м до температури нижчої 773 К. Після такої обробки магніт має різку анізотропію магнітних властивостей. Магнітні властивості дуже високі тільки в тому напрямі, у якому діяло зовнішнє магнітне поле в процесі гартування.

Останнім часом починають застосовуватися різні магнітні деформовані текстуровані сплави. Ці сплави порівняно легко обробляються різанням, і їх випускають головним чином у вигляді смуг, стрічок і таке ін. Таким сплавом є, наприклад, **вікалой**. Один з типів вікалою (52% Co, 14% V, Fe - інше) дає залишкову індукцію близько 795775 А/м і коерцитивну силу близько 4 Тл. Знайшли також застосування високо коерцитивні сплави на основі сполук рідкісноземельних металів.

13.2.3 Магнітном'які сплави

Магнітном'які сплави мають малу коерцитивну силу, високу магнітну проникність в слабких, середніх та сильних полях, низькі втрати на перемагнічування.

Для одержання магнітної м'якості необхідно максимальне наближення матеріалу до рівноважного стану, а також необхідно одержати крупне зерно, усунути причини, що викликають спотворення ґратки і подріблення блоків.

Найбільш придатними магнітним'якими матеріалами є чисті метали, у першу чергу залізо (технічно чисте). В окремих випадках застосовують сплави на основі не тільки заліза, але й інших металів - нікелю та кобальту. Промисловість виготовляє дві марки технічного заліза (див. табл.13.4), кожна з яких у свою чергу розділяється на сорти за магнітними характеристиками.

Таблиця 13.4. Хімічний склад технічного заліза, % (не більше)

Марка заліза	C	Mn	Si	S	P	Cu
A	0,025	0,035	0,03	0,025	0,015	0,15
E	0,040	0,20	0,20	0,030	0,025	0,15

Магнітні властивості заліза (крім його чистоти) залежать ще від структурного стану. Наклеп різко погіршує магнітні властивості, укрупнення зерна - поліпшує. У звичайних промислових сортах заліза коерцитивна сила складає порядку 80 А/м або трохи нижче. Мінімальне значення коерцитивної сили 0,8 А/м отримано на дуже грубозернистому чистому залізі. Для одержання крупного зерна та усунення наклепу метал піддають рекристалізаційному відпалу при високій температурі.

Технічно чисте залізо (див табл. 13.4) застосовують для виготовлення сердечників, реле і електромагнітів постійного струму, магнітних екранів, полюсів електричних машин та інших деталей.

Електротехнічна сталь являє собою феритний сплав заліза із кремнієм (3% Si). Атоми кремнію спотворюють ґратку заліза, тому сплав має більш високу коерцитивну силу, ніж чисте залізо. Однак у цьому сплаві при нагріванні можна одержати крупне зерно, що при охолодженні не подрібнюється, тому що не відбувається фазове перетворення. Це на практиці приводить до того, що значення коерцитивної сили у такому матеріалі виявляється не більшим, ніж у звичайного заліза. Однак, більш високий електроопір легованого Si фериту зменшує втрати на струми Фуко.

Електротехнічну сталь виготовляють у вигляді тонких листів, які використовують для виготовлення осердь трансформаторів, маг-

нітодротів електричних машин і апаратів змінного та постійного струму.

Кристали ОЦК - заліза відрізняються різко вираженою анізотропією магнітних властивостей. Ребро куба є віссю найбільш легкого намагнічування, тому одержання текстури ребра куба підвищило б магнітну проникність в одному напрямі, але зменшило б її в іншому (перпендикулярному до першого) напрямку. Отже, високі магнітні властивості можуть бути отримані на сплавах Fe-Si високої чистоти (особливо за вуглецем), при крупному зерні та при наявності спеціальної текстури. Технологія виробництва повинна забезпечити одержання такого стану.

Варто ще додати, що питомі втрати на перемагнічування тим більші, чим тоншим є лист, тому електротехнічну сталь виготовляють тільки у вигляді тонких листів товщиною 0,35 і 0,50 мм.

Залізонікелеві сплави (пермалої) у певних, вузьких межах вмісту нікелю (близько 78,5%) мають, винятково високу початкову магнітну

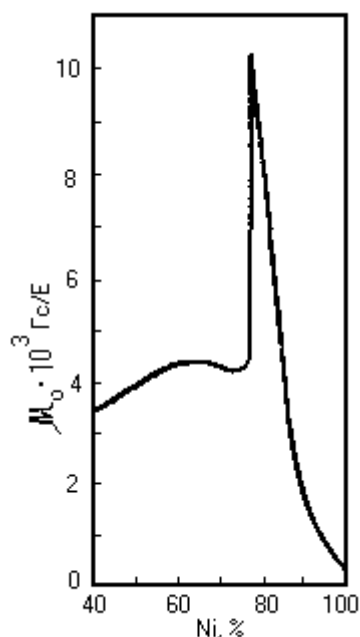


Рис.13.6. Початкова магнітна проникність сплавів Fe-Ni

тну проникність (рис.13.6), тоді як у звичайного технічного заліза вона приблизно в десять разів менша. Ця властивість дуже важлива для приладів, які працюють у слабких полях (радіо, телефон та ін.). Властивості пермалою істотно залежать від термічної обробки. Проведення спеціальної обробки в магнітному полі дає в сплавах класичного складу (78,5% Ni) найбільш високу початкову магнітну проникність (табл. 13.5). У сплаві Fe-77%Ni, де температура Кюрі найвища, після магнітної термообробки одержують початкову магнітну проникність до 20000.

Застосовуються також сплави з 45-50% Ni (**гайперники**). Без складної обробки вони перевершують пермалої в магнітних властивостях, але уступають їм, якщо таку складну обробку провести (табл. 13.5).

Крім подвійних залізонікелевих сплавів, застосовують і більш складні сплави з додатковим легуванням кремнієм, молібденом, марганцем, міддю. Ці елементи підвищують електроопір, що дозволяє застосовувати їх на підвищених і високих частотах, зменшують

Таблиця 13.5. Магнітні властивості сплавів типу гайперник і пермалой

Марка сплаву	Товщина, мм	μ	μ_{max}	H_c , А/м
45Н (45%Ni)	0,35-2,50	2500	2300	15,9
	0,05-0,09	1700	10000	23,9
50НХС (50%Ni, Cr,Si)	0,35-1,00	3200	30 000	9,5
	0,05-0,09	2000	20000	15,9
79НМ (79%Ni, Мо)	0,35-2,50	22000	120 000	1,6
	0,02-0,04	14000	60000	4,8
79НМА (79%Ni, Мо, висок. якості)	0,80-1,00	50000	300 000	0,8
	0,02-0,04	18000	80000	4,8

чутливість до наклепу (вплив молібдену), підвищують стабільність властивостей (вплив міді).

13.2.4 Інші магнітнотвірні сплави

Альсіфер. У системі Al-Si-Fe сплав, що містить 5,4% Al, 9,6% Si, 85%Fe, має високу магнітну проникність ($\mu = 35000$, $\mu_{max} = 117000$, $\rho = 0,8$ мкОм·м). Його можна застосовувати для тих же призначень, що і значно більш дорогої пермалой, однак сплав альсіфер крихкий і з нього не можна виготовляти листи. Тому його застосовують у вигляді порошку (для виготовлення магнітодіелектриків).

Пермінвар. Це сплави з постійною магнітною проникністю. Зміна поля від 0 до 80-160 А/м не змінює в цих сплавах магнітну проникність, що іноді є важливим. Як приклад, наведемо сплави: 45%Ni, 25%Co, інше залізо; 45%Ni, 25%Co, 7,5%Mo, інше залізо.

Пермендюр - сплав (50% Co, 1,8% V, інше залізо) з високою індукцією насичення. Застосовують для виготовлення приладів при необхідності сконцентрувати в невеликому просторі потужний потік силових ліній. Залізо має магнітне насичення 215 Тл, а сплав пермендюр 238 Тл.

Термалой - сплав, індукція якого досить різко змінюється в інтервалі температур від 213 до 323 К. Застосовують для автоматичного коректування похибок магнітоелектричних приладів. Така сильна зміна магнітних властивостей обумовлена тим, що точка Кюрі сплаву перебуває поблизу (трохи вище) зазначеного інтервалу. Практичне застосування одержали сплави з 30% Ni, інше залізо (*термалой*) з 30% Cu, інше залізо (*кальмалой*).

13.3. Електротехнічні сталі і сплави

Електротехнічні сталі і сплави поділяють на провідникові та сплави електроопору. Перші застосовують для передачі електроенергії на відстані, другі - для перетворення електричної енергії в теплову. Як провідникові матеріали застосовують чисті метали: мідь, алюміній, срібло, залізо, тому що легування (і наклеп) створює спотворення в кристалічних ґратках матеріалу і підвищує його електроопір.

Для елементів електроопору потрібна низька електропровідність, тому в цьому випадку застосовують не чисті метали, а сплави. Застосовуються ці сплави для виготовлення реостатів (так звані *реостатні сплави*) та нагрівальних елементів різних електричних приладів і електричних печей (*сплави високого електроопору*).

Якщо два компоненти утворюють механічну суміш, то електроопір змінюється зі зміною концентрації за адитивним законом. При утворенні твердих розчинів електроопір змінюється за нелінійним законом. При цьому електроопір сплавів більш високий ніж електроопір чистих компонентів (див. рис.13.7). Звідси випливає, що для елементів високого електроопору варто застосовувати сплави з металів, що утворюють тверді розчини і мають високі концентрації обох компонент.

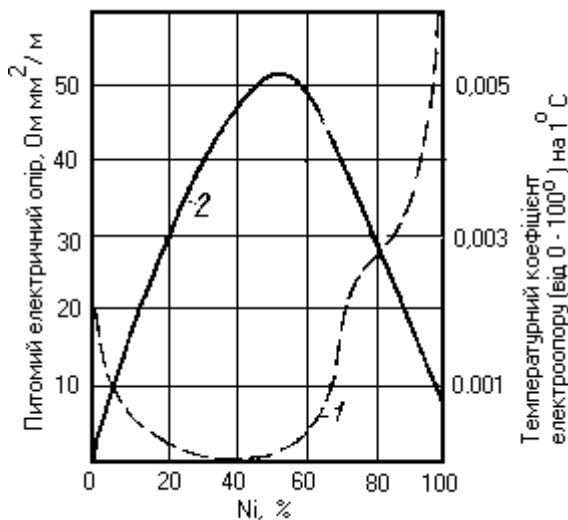


Рис. 13.7. Електричні властивості сплавів Cu-Ni: 1 температурний коефіцієнт; 2 - електроопір

До сплавів високого електроопору пред'являються такі вимоги:

До сплавів високого електроопору пред'являються такі вимоги:

1. Сплав повинен мати високий питомий електроопір.

2. Сплав повинен мати малий температурний коефіцієнт електроопору (тобто щоб електроопір мало змінювалося при зміні температури). Електроопір металів, наприклад заліза, росте з підвищенням температури (рис. 13.8). Очевидно, точне регулювання сили струму реостатом можливо, якщо електроопір сплаву мало змінюється зі зміною температури (як у сплаву ніхром).

Очевидно, точне регулювання сили струму реостатом можливо, якщо електроопір сплаву мало змінюється зі зміною температури (як у сплаву ніхром).

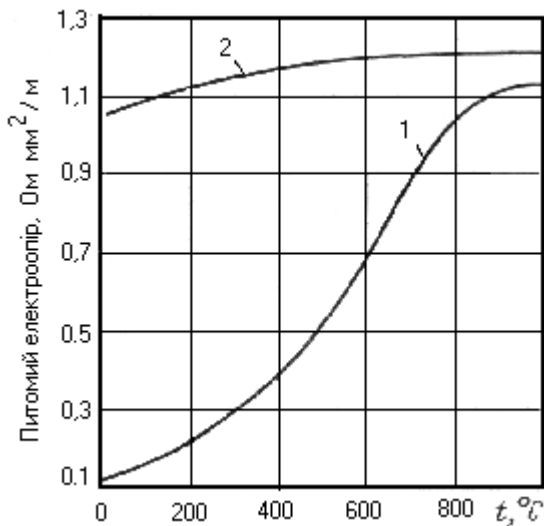


Рис.13.8. Змінення електроопору заліза (1) і ніхрому (2) при підвищенні температури

3. Сплав повинен мати високу окалиностійкість. Для нагрівних елементів печей і приладів, робоча температура яких вища 773 К, окалиностійкість сплаву визначає термін дії нагрівального елемента.

Для реостатних сплавів застосовують мідні сплави - **нікелін, константан, манганін**, що є сплавами міді з нікелем, цинком і марганцем. Мідь і нікель необмежено розчинні у твердому стані. Мідно-нікелеві сплави з 40-50% Ni мають максимальний для цих сплавів електроопір майже при нульовому значенні тем-

пературного коефіцієнта електроопору (тобто електроопір в цих сплавах практично не змінюється з температурою). Дійсно, найпоширеніші реостатні сплави - константан (40% Ni) і нікелін (45%Ni) - є сплавами міді з нікелем, а їх склад відповідає максимальним значенням електроопору й одночасно, мінімальним значенням температурного коефіцієнту опору.

Найбільш відомими сплавами високого електроопору (табл. 13.6) є сплави нікелю із хромом (**ніхроми**). Для здешевлення ніхромів і поліпшення їхніх технологічних властивостей частину нікелю замінюють залізом. Ніхроми із залізом називають **фероніхромами**.

Таблиця 13.6. Сплави високого електроопору

Марка сталі	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	ρ , Ом мм ² /м (293 К)	α , (10 ⁻⁵ К ⁻¹)	T_{max} К
X13Ю4 Фехраль	0,15	0,1	0,7	12-15	0,6	3,5-5,5	1,26	5	1273
1X17Ю5 Сплав № 1	0,12	0,2	0,7	16-19	0,6	4,6-6,0	1,30	1	1273
X20Н80 Ніхром	0,15	0, 4-1,3	0,7	20-23	75-78	0,2	1,11	1	1373
X15Н60 Ніхром	0,15	0, 4-1,3	1,5	15-18	55-61	0,2	1,1	1,7	1323

Склад сплавів високого електроопору із вказівкою питомого електроопору ρ , температурного коефіцієнта електроопору α і максимальної робочої температури T_{max} (тобто температури, вище якої починається вже неприпустимо швидке окислення сплаву) наведений у табл.13.6.

13.4 Сплави атомної енергетики

13.4.1 Вплив опромінення на властивості металів

Опромінення матеріалів елементарними частинками, які утворюються при роботі реактора, приводять до зміни їхніх властивостей. При пружній взаємодії елементарних частинок з атомами речовини, атоми вибиваються з регулярних положень у кристалічних ґратках, і у свою чергу можуть вибивати інші атоми, які зустрічаються на шляху пробігу. Так, один нейтрон може вивести з рівноважного стану за допомогою вибитих атомів до 300 атомів в алюмінії. Такі сильні порушення кристалічної ґратки створюють у ній дефектні місця. Крім того, частина енергії нейтронів витрачається на збудження пружних коливань окремих груп атомів. Це відповідає різкому зростанню температури ґратки в її невеликому об'ємі. Слідом за локальним збільшенням температури відбувається швидке розсіювання тепла (за допомогою теплопровідності) і метал у цьому місці загартовується, що супроводжується сильними залишковими спотвореннями ґратки.

Утворення дефектів утрудняє переміщення дислокацій і зміцнює метал. Так, ядерне опромінення, збільшуючи міцність простих сталей в 1,5-2 рази, приблизно в такому ж співвідношенні зменшує їх пластичність і в'язкість. Загалом, за впливом на властивості металу ядерне опромінення схоже на деформаційне зміцнення. З підвищенням температури ефект ядерного опромінення зменшується і при температурах вище порога рекристалізації він практично відсутній.

При опроміненні можуть з'явитися атоми нових елементів у результаті ділення або захоплення нейтрона ядром атома основного металу. При тривалому опроміненні чистий метал перетворюється в сплав внаслідок перетворення деякого числа його атомів в ізотопи атомів інших елементів. Нарешті, у результаті нейтронного опромінення метал стає радіоактивним.

13.4.2 Конструкційні матеріали. Теплоносії

Будівництво атомних електростанцій, атомохідних кораблів вимагає найрізноманітніших матеріалів. Але атомна техніка пред'явила до матеріалів, призначених для виготовлення деяких деталей, особливі вимоги, які не зустрічаються в інших галузях техніки. Мова йде в першу чергу про таку найважливішу характеристику, як здатність ядра атома поглинати теплові нейтрони. Для атомної техніки потрібні матеріали і з високою здатністю до поглинання нейтронів, наприклад, оболонки паливних елементів в атомних реакторах, і з малою, наприклад, для біологічного захисту, для регулювання реакцій розпаду в реакторі. Здатність різних металів поглинати нейтрони коливається в дуже широких межах (табл. 13.7).

Таблиця 13.7. Ефективний перетин захоплення теплових нейтронів і температура плавлення деяких металів

Властивості	Be	Mg	Zr	Al	Fe	Ni	Hf	B	Cd
Ефективний перетин захоплення теплових нейтронів, барни (1 барн = 10^{-24} см ²)	0,01	0,063	0,18	0,23	2,4	4,5	115	720	2400
Температура плавлення, К	1553	924	2118	933	1812	1728	2403	2273	594

Захист від нейтронного опромінення буде здійснюватися найбільш ефективно екранами, виготовленими із елементів, які розташовані у правій частині табл. 13.7. Метали, які розташовані у лівій частині таблиці, можна використовувати як конструкційні матеріали для реакторів. Для останньої мети магній і алюміній через низьку температуру плавлення іноді виявляються непридатним, і в цьому випадку для атомної енергетики використовують берилій і цирконій.

Берилій. Берилій у ядерній промисловості застосовують у металевому вигляді та у вигляді оксидів, карбідів і гідридів берилію. Технічний берилій являє собою крихкий метал з міцністю близькою до 294 Н/мм². Його низька пластичність обумовлена недостатньою чистотою, тому що цей метал особливо чутливий до забруднень. Корозійна стійкість берилію висока. Через малу величину ефективного захоплення теплових нейтронів, високу температуру плавлення та високу корозійну стійкість берилій можна застосовувати для плакування стрижнів ядерного пального, однак надзвичайно висока вартість

берилію обмежує його використання. Для цієї мети успішно застосовують більш дешевий метал - цирконій.

Цирконій. Завдяки малому перетину захоплення нейтронів, високій температурі плавлення, пластичності та високій корозійній стійкості цирконій набув переважного застосування для покриття тепловиділяючих елементів і труб. При температурі 1135 К у цирконії відбувається алотропічне перетворення ОЦК - ГЦУ. Механічні властивості цирконію порівняно низькі. Легування цирконію значно зміцнює його. Так, один з високоміцних сплавів цирконію - сплав *циркалой*, містить 0,5-1% Sn, 0,2% Fe та 0,3% Ni. Корозійна стійкість цирконію значно залежить від його чистоти. Незначні домішки вуглецю та азоту знижують його корозійну стійкість. Однак деякі добавки нейтралізують шкідливий вплив забруднень (так, ніобій нейтралізує дію вуглецю, а олово - азоту).

Технічний цирконій завжди містить деяку кількість (близько 2%) гафнію, металу-сусіда в періодичній системі, близького до нього за хімічними властивостями. Однак гафній різко відрізняється від цирконію за відношенням до ядерних властивостей (див. табл. 13.7) - ефективний перетин захоплення гафнію майже в 1000 разів більший; тому для основного призначення цирконій повинен бути очищений від гафнію, що є досить складним процесом і сильно збільшує вартість металу.

Цирконій знаходить також застосування, як поглинач газів (гетер), у хірургії (цирконій, як і тантал, на відміну від таких матеріалів, як срібло, шовк, не взаємодіють з живими тканинами) і як легуюча присадка до багатьох металів.

Теплоносії. Для активного теплообміну в ядерних реакторах застосовують металеві теплоносії, що мають більш високу теплопровідність, ніж вода або гази. Як теплоносій варто застосовувати метали з низькою температурою плавлення. Залежно від принципу дії реактора як теплоносій можна застосовувати вісмут (і його сплави) або натрій.

У деяких реакторах теплоносій повинен утримувати в розчиненому стані ядерне паливо - уран, тому варто обирати метал з низькою температурою плавлення, здатний розчиняти уран. Із всіх легкоплавких металів для цього найбільше підходить вісмут. Крім того, вісмут має невелику здатність до поглинання теплових нейтронів. Також можливе застосування замість чистого вісмуту евтектики Pb-56,5% Bi з температурою плавлення 398 К.

Інтенсивне відведення тепла з ядерного реактора може бути здійснено ефективно за допомогою легких металів, таких як літій, натрій, калій, рубідій. Вони за тепловими властивостями значно перевершують воду, тому що мають більш високу сховану теплоту випаровування, більш низьку пружність пари (отже, система може працювати при більш низьких тисках і мати більш тонкі стінки), більш високий коефіцієнт теплопровідності і таке ін.

Таблиця 13.8. Фізичні властивості лужноземельних металів

Речовина	$T_{пл},$ К	$T_{кип},$ К	Теплота випар. Дж/кг,	Пружність пари, Па	Коефіцієнт теплопровідності, Дж/(м·ч·град)	Густина, кг/м ³ , 10^{-3} (293 К)
Літій	452	1590	19594224	53329	146475	0,53
Натрій	371	1156	4207734	53329	313875	6,97
Калій	337	1033	2076653	53329	167400	0,86
Рубідій	312	961	887602	53329	125550	1,53
Вода	273	373	2256685	101325	2427,3	1,0

Натрій при кімнатній температурі дуже м'який (деформується пальцями), легко ріжеться ножом. У реакторах застосовують чистий натрій і його сплав з калієм (44% К). Такий сплав при кімнатній температурі перебуває в рідкому стані, що дає деякі технічні переваги.

Стійкість різних металів проти корозійно-ерозійного впливу рідкого натрію різна. Високу стійкість має нікель, хром, молібден, залізо, цирконій; обмежено стійкі титан і нержавіюча сталь, а вуглецева сталь, алюміній, платина нестійкі. Найбільш повно вимогам сучасної техніки задовольняють аустенітна нержавіюча сталь і цирконій, що мають оптимальні сполучення необхідних властивостей.

13.4.3 Ядерне пальне (уран, плутоній, торій)

Рідкі метали - уран (U), торій (Th) і плутоній (Pu) мають важливе значення як ядерне пальне при виробництві атомної енергії.

Уран у природі, є сумішшю в основному двох ізотопів - 99,3% U^{238} і 0,7% U^{235} . Розпад ядра атома урану - його ізотопу U^{235} веде до звільнення величезної кількості енергії. На відміну від ізотопу U^{235} , ізотоп U^{238} при нейтронному бомбардуванні не розщеплюється. Нейтрони захоплюються U^{238} і при цьому він перетворюється в ізотоп U^{239} , який при випромінюванні β -частинки перетворюється в нептуній (Np_{93}), а останній при втраті ще однієї β -частинки утворює еле-

мент плутоній з атомним номером 94. Плутоній при нейтронному бомбардуванні розщеплюється з виділенням енергії; таким чином, плутоній є замінником ізотопу U^{235} .

Уран являє собою метал зі сріблестим блиском, його густина складає $19,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, тобто уран є одним з найважчих металів. При кімнатній температурі уран на повітрі не окислюється, але при нагріванні згоряє вже при 443 К. Температура плавлення урану 1405 К. Уран має три алотропічні модифікації: U_α - з орторомбічною кристалічною ґраткою, вона стійка нижче 941 К; U_β - з тетрагональною ґраткою, інтервал стійкості 941-993 К; U_γ - з ОЦК ґраткою, стійкий вище 993 К.

U_α майже не розчиняє елементи, які присутні у вигляді різних сполук, тоді як U_β і U_γ розчиняють їх у помітних кількостях; тому можлива термічна обробка уранових сплавів шляхом нагрівання до стану β або γ , розчинення в цих модифікаціях урану надлишкових фаз і швидкого охолодження. При цьому можливо фіксування стійкого при високих температурах стану або проміжних станів.

Монокристали U_α відрізняються яскраво вираженою анізотропією властивостей. Особливо різко це проявляється відносно коефіцієнту термічного розширення. Так, коефіцієнт лінійного розширення кристалів в одному напрямі дорівнює $22 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а в іншому - $-1,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (тобто в одному напрямі кристал U_α при нагріванні розширюється, а в іншому скорочується).

При прокатці, особливо холодній, виникає текстура деформації. Кристали переважно орієнтуються в одному напрямі і їх властивості істотно залежать від напрямку вимірювань. Гартування з нагріванням вище температури α - β - перетворення приводить до дезорієнтації кристалів і до усунення (зменшення) анізотропії властивостей.

Уран має порівняно низькі механічні властивості.

Плутоній. Плутоній - штучний елемент; земна кора його не містить, його одержується у результаті нейтронного бомбардування урану. Плутоній, незважаючи на низьку температуру плавлення (913 К), має шість алотропічних модифікацій, стійких в наступних температурних інтервалах: нижче 392 К (α); 392-491 К (β); 491-583 К (γ); 583-723 К (δ); 723-745 К (η); 745-913 К (ϵ). Плутоній - єдиний метал, що має так багато алотропічних модифікацій. Майже всі елементи нерозчинні у всіх модифікаціях плутонію.

Як відомо, всі метали при нагріванні розширюються, однак δ і η модифікації плутонію, навпаки, при нагріванні стискаються.

Висока радіоактивність плутонію ускладнює його вивчення.

Торій. Металевий торій природного походження не є матеріалом, що ділиться, але під впливом нейтронного опромінення він перетворюється в ядерне паливо U^{238} . Торій має дві алотропічні модифікації: Th_{α} з ГЦК граткою і Th_{β} з ОЦК граткою. Температура переходу між ними дорівнює 1673 К, температура плавлення торію 2048 К; густина $11,7 \cdot 10^3$ кг/м³.

Анізотропія властивостей кристалів торію виражена не так різко, як в урані, і тому при циклічному нагріванні він не схильний до такої сильної зміни розмірів, як уран.

13.5. Тугоплавкі метали

До тугоплавких відносять метали, температура плавлення яких вища температури плавлення заліза (1812 К), крім металів платинової і уранової груп та деяких рідкісноземельних.

Отже, до тугоплавких треба віднести наступні метали: ванадій ($T_{пл} = 2173$ К), вольфрам (3683 К), гафній (2248 К), молібден (2883 К), ніобій (2688 К), реній (3453 К), тантал (3269 К), технецій (2973 К), титан (1945 К), хром (2148 К), цирконій (2128 К). Всі ці елементи відносяться до металів перехідних груп.

Великий інтерес до тугоплавких металів і сплавів на їхній основі приділяється у зв'язку з необхідністю будівництва ракет, космічних кораблів, ядерних реакторів і розвитком енергетичних установок, окремі деталі та вузли яких працюють при температурі до 1773 – 2273 К. Тугоплавкі метали мають винятково високу стійкість у кислотах, що вказує на перспективність їх застосування в хімічному машинобудуванні.

Основні фізичні властивості тугоплавких металів наведені в табл. 13.9. Ці метали, крім високої температури кипіння, плавання і відповідно високої температури рекристалізації (вказується орієнтовно для металів промислової чистоти), мають однакові кристалічні ОЦК - гратки (крім ренію і гафнію), високу (вище, ніж у заліза) густину (крім ванадію, цирконію і хрому), малий коефіцієнт теплового розширення (крім ванадію), для них відсутні поліморфізм (крім гафнію і цирконію).

Найбільше застосування з тугоплавких металів мають ніобій, тантал, молібден і вольфрам, часто іменовані «великою четвіркою». Молібден і вольфрам у чистому виді використовують у радіо - і

Таблиця 13.9. Фізичні властивості тугоплавких металів

Метал	Температура, К			Кристалічна структура	Густина, 10^{-3} кг/м ³	Теплопровідність Дж/(см·град с)	Коефіцієнт розширення 10^6 К, (283 К)
	рекристалізації	плавлення	кипіння				
Вольфрам	1773	3683	6973	ОЦК	19,3	2,01	4,5
Реній	2073	3443	5903	ГЦУ	21,0	0,71	6,7
Тантал	1273	3269	6373	ОЦК	16,6	0,54	6,6
Молібден	1273	2898	5073	ОЦК	10,2	1,46	5,4
Ніобій	1373	2688	3573	ОЦК	8,56	0,50	7,1
Гафній	-	2248	5673	ГЦУ і ОЦК	13,36	0,22	6,0
Ванадій	-	2173	3623	ОЦК	6,11	0,31	9,7
Хром	1073	2163	2742	ОЦК	7,2	0,67	6,2
Цирконій	-	2128	3850	ГЦУ і ОЦК	6,0	0,17	5,8

електронної промисловості (нитки накаливання, листові аноди, сітки, пружини катодів, нагрівачі, контакти тощо), у хімічному машинобудуванні, скляній промисловості і т. ін.

Внаслідок малого поперечного перерізу захоплення нейтронів і відсутності взаємодії з розплавленими лужними металами ніобій застосовують для виготовлення теплообмінників ядерних реакторів. Всі тугоплавкі метали при температурі понад 673-873 К потрібно захищати від окислення. Для цього у наш час розроблено металеві, інтерметалідні і керамічні покриття. Тугоплавкі метали широко використовують як жароміцні для роботи в неокислювальній середовищі - у вакуумі, водні, інертних газах, а також у середовищі порохових газів ракет.

Висока температура плавлення цих металів є результатом великих сил міжатомного зв'язку. Перераховані метали порівняно рідкі і тому дорогі. Тугоплавкі метали у вигляді компактної маси одержують або методом порошкової металургії, або методом дугової плавки.

Чисті тугоплавкі метали мають, у порівнянні з іншими, **більш** високу жароміцність, а їх легування ще може підвищити ці властивості. Тому на практиці, застосовують не чисті тугоплавкі метали, (молібден, вольфрам, тантал, ніобій), а сплави на їхній основі. Наприклад, сплави на основі ніобію (Nb-4,5%Mo, Nb-4,1% Mo-0,7%Zr), на основі молібдену (Mo-0,11% Zr-0,2%Ti, Mo-0,45% Zr-1,10% Ti-0,35% C-1,25%Nb), на основі вольфраму – система W-Nb.

13.6 Тверді сплави

Тверді сплави, матеріали особливого класу зносостійкі з великою твердістю, яка незначно змінюється при нагріванні. Розрізняють спечені та литі тверді сплави.

Спечені тверді сплави - композиційні матеріали, що складаються з металопоподібної сполуки, цементованої металом або сплавом. Їхньою основою найчастіше є карбіди вольфраму або титану, складні карбіди вольфраму, титану, танталу, карбонітрид титану, рідше - інші карбіди, бориди і таке ін. Як цементуючі метали звичайно використовують кобальт, рідше - нікель, його сплав з молібденом, сталь.

Уперше спечений твердий сплав отриманий з карбіду вольфраму та кобальту в Німеччині в 1923 р. (сплав «*vidia*»: 94% WC і 6% C). У СРСР перший твердий сплав з карбіду вольфраму (90%) і кобальту (10%) - сплав «*победит*» - створений у 1929 р, а в 1935 р. організоване виробництво твердого сплаву «*альфа*» із суміші карбідів вольфраму та титану (21, 15 і 5% TiC у сплаві) і кобальту (відповідно 8, 6 і 8% Co).

Зараз основу випуску твердих сплавів становлять вольфрамові (вольфрамо - кобальтові) з 3-25%Co, титано-вольфрамові з 4-40% Ti і 4-12% Co і титано-тантало-вольфрамові тверді сплави. Ці групи твердих сплавів позначають буквами ВК, ТК і ТТК із цифрами: після Т - вміст (%) карбіду титану, після ТТ - суми карбідів титану і танталу, а після К - кобальту; у сплавах ВК після цифри іноді додають букви В, М або ОМ, що вказують на величину зерен карбіду вольфраму (велико-, дрібно-, особливо дрібнозернисті сплави). Наприклад, ВК6М - сплав на основі карбіду вольфраму з 6% Co, дрібнозернистий. Ці сплави характеризуються значною твердістю (86-92 HRA), міцністю, зносостійкістю (ці властивості зберігаються на досить високому рівні навіть при нагріванні до 1073-1173 K), а також електро- і теплопровідністю (таблиця 13.10). Сплави ВК мають густину у межах $13,0-15,1 \cdot 10^3$ кг/м³, ТК і ТТК – $(9,6-15) \cdot 10^3$ кг/м³.

Все більшого значення набуває виробництво безвольфрамових твердих сплавів. Їхній випуск дозволяє замінити відносно дорогий вольфрам більш дешевими металами, створити тверді сплави з більш високими експлуатаційними характеристиками. Дуже перспективні, зокрема, тверді сплави на основі карбонітриду титану з нікель-молібденовим сплавом як металу для сполучення і тверді сплави на основі карбіду титану з тим же або зі сталевим сполученням.

Таблиця 13.10. Тверді сплави

Марка	Карбід вольфраму	Карбід титану	Карбід танталу	Кобальт	Твердість, HRA
Вольфрамова група					
ВК2	98			2	90
ВК3М	97			3	91
ВК4	96			4	89,5
ВК6М	94			6	90
ВК6	94			6	88,5
ВК8	92			8	87,5
ВК8В	92			8	86,5
Титано-вольфрамова група					
T30K4	66	30		4	92
T15K6	79	15		6	90
T14K8	78	14		8	89,5
T5K10	85	5		10	88,5
T5K12В	83	5		12	87
Титано-тантало-вольфрамова група					
ТТ7К12	81	4	3	12	87
ТТ10К8Б	82	3	7	8	89

Надзвичайно важливий напрям розвитку виробництва твердих сплавів - швидко зростаючий випуск ріжучих пластинок, що не переточуються, з твердого сплаву з тонким (товщиною 5-15 мкм) покриттям з карбонітриду, карбіду або нітриду титану або інших сполук, що забезпечують підвищення стійкості при різанні в 3-10 разів.

Спечені тверді сплави одержують методами порошкової металургії у вигляді багатогранних пластинок і фасонних виробів. Їх з великою ефективністю застосовують для обробки металів, сплавів і неметалічних матеріалів різанням, для волочіння, прокатки, штампування і т. ін.), для оснащення робочих частин бурових інструментів і як конструкційні матеріали.

Завдяки застосуванню твердих сплавів досягається істотна інтенсифікація процесів у машинобудуванні і металообробці, у видобутку руд, вугілля, нафти, газу та ін. корисних копалин.

Литі тверді сплави одержують методом плавки і лиття. Прикладом литих твердих сплавів є релітний сплав WC-W₂C (містить 3,7-4,0%С) із твердістю 91-92 HRA. Його одержують у вигляді крупних зерен плавкою з наступним дробленням злитків або розбризкуванням розплавів. Застосовують реліт головним чином для виготовлення бурового інструменту. Для тієї же мети розроблені безво-

льфрамові тверді сплави на основі боридів і інших зносостійких твердих сполук.

До литих твердих сплавів відноситься група твердих сплавів, які напилюють або наплавляють на деталі механізмів і машин, що зазнають абразивне зношування, ерозію або корозію, наприклад, стеліти (Cr, W, Ni, C; основа Co), сормайти (Cr, Ni, C; основа Fe), стелітоподібні (основа Ni). Їхнє застосування дозволяє в 2-4 (іноді в 10-20) разів збільшити термін служби швидкозношуваних деталей механізмів і машин, у тому числі автомашин, тракторів, комбайнів і таке ін.

Твердість і міцність серійних твердих сплавів можна суттєво підвищити методом термоциклічного субмікроскопічного зміцнення. Сутність методу полягає в спрямованій зміні стану фазових складових твердих сплавів. При цьому формуються нанокристалічні елементи субструктури карбідної фази і сполучного матеріалу (кобальту, нікелю або заліза) які фіксуються шляхом стабілізуючої термічної обробці (відпалу).

Таким чином, без змінення хімічного складу тільки за рахунок термічного субструктурного зміцнення серійних твердих сплавів в останній час фактично створений інструмент нового покоління.

ГЛАВА 14. МЕТОДИ МОДИФІКАЦІ ПОВЕРХНІ

Дуже часто поверхня матеріалів перебуває у більш жорстких умовах ніж матеріал в об'ємі. Поверхня перша зустрічає ударні та фрикційні навантаження, безпосередньо контактує з агресивними середовищами, що викликають корозію, і т. ін. Все це говорить про те, що треба вміти змінювати або модифікувати властивості поверхневого шару матеріалів у потрібному напрямі. Методи, за допомогою яких можна змінювати властивості поверхні, прийнято умовно розділяти на традиційні – ті, які давно використовуються на практиці, та нові - які поступово впроваджуються в практику, а також удосконалюються, будучи предметом сучасних наукових досліджень.

До традиційних методів модифікації поверхні можна віднести поверхневе гартування, нагартування та хіміко-термічну обробку. До нових методів відносять модифікацію за допомогою потужних потоків електромагнітного випромінювання, іонізованих частинок, електронів.

14.1. Поверхневе гартування сталі

Метод поверхневого гартування полягає в нагріванні тільки поверхневого шару металу з наступним його гартуванням. Способи нагрівання під гартування можуть бути різними. Зараз застосовують в основному *індукційне, або високочастотне гартування*, де нагрівання здійснюється електрострумом, що індукується у поверхневих шарах деталі.

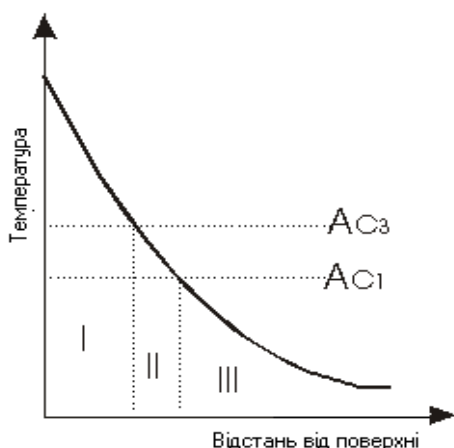


Рис. 14.1. Розподіл температури за глибиною зразка при поверхневому гартуванні

Поверхневі шари деталі швидко нагріваються вище критичних точок, і створюється різкий градієнт температур за глибиною зразка (рис.14.1). Якщо нагрівання перервати і провести швидко охолодження, то шар металу (I), нагрітий вище температури A_{c3} , одержить повне гартування: шар (II), нагрітий вище A_{c1} але нижче A_{c3} , - неповне гартування, а серцевина (III) або зовсім не нагріється, або

нагріється тільки нижче A_{c1} і гартування не одержить. Температуру гартування вибирають на підставі спеціальних діаграм, де врахована висока швидкість нагрівання зразка.

При нагріванні струмами високої частоти магнітний потік, що створюється змінним струмом, який проходить за провідником (індуктору), наводить (індукує) у металі вихрові струми, які нагрівають його.

Для індукційного нагрівання металу використовують частоти змінного струму від 500 до 10^7 Гц. Розподіл змінного струму за перетином провідника нерівномірний. Густина струму на поверхні більша, ніж у серцевині. Практично вважають, що струм іде по поверхневому шару, глибина якого залежить від частоти:

$$\sigma = 5030 \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}},$$

де f - частота струму, Гц; σ - глибина проникнення струму, см; ρ - питомий електроопір, Ом·см; μ - магнітна проникність.

З наведеного рівняння видно, що чим більша частота, тим менша глибина проникнення струму.

Переваги високочастотного нагрівання: а) висока продуктивність; б) відсутність вигорання вуглецю та інших елементів, а також відсутність помітного окислення та утворення окалини; в) мінімальне жолоблення; г) глибина загартованого шару може досить точно регулюватися. Основна умова правильного і за можливістю рівномірного індукційного нагрівання - створення для кожної деталі індуктора відповідної форми.

Поверхневому гартуванню піддають звичайні вуглецеві сталі з вмістом вуглецю 0,4% і вище.

14.2. Хіміко-термічна обробка

14.2.1 Процеси, що відбуваються при обробці

При хіміко-термічній обробці деталь розміщують у середовище, що містить елементи, які здатні дифундувати у метал.

У випадку газового оточення (найбільш поширений випадок) при хіміко-термічній обробці відбуваються три елементарних процеси.

Перший процес - **дисоціація** протікає в газовому середовищі і полягає в розпаді молекул і утворенні активних атомів елемента. Наприклад, $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, або $\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H} + \text{N}$. Утворені атоми вуглецю і азоту, здатні розчинятися в металі.

Другий процес - **абсорбція**. Відбувається на границі газ - метал і полягає в поглинанні (розчиненні) поверхнею вільних атомів. Цей процес можливий тільки в тому випадку, якщо елемент В, що дифундує, здатний розчинятися в основному металі А.

Третій процес - **дифузія**. У результаті утворюється дифузійний шар, на поверхні якого концентрація елемента, що дифундує, найбільша. У міру видалення від поверхні ця концентрація спадає (рис.14.2). Глибина проникнення x буде являти собою товщину шару.

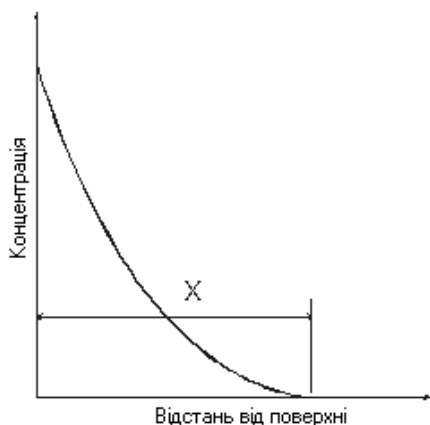


Рис. 14.2 Зміна концентрації елемента, що дифундує за глибиною

Це буде саме так, якщо елемент, що дифундує, утворює із металом систему безперервних твердих розчинів. Якщо, елемент В, що насичує, утворює із металом А систему сплавів з обмеженою розчинністю, або із хімічними сполуками (рис. 14.3), то будова поверхневого шару буде визначатися ізотермічним розрізом діаграми стану цієї системи при температурі дифузійного насичення.

Припустимо, що системі (метал А і елемент, що дифундує, В) відповідає діаграма стану, зображена на рис. 14.3, і що насичення відбувається при температурі t_1 . Якщо процеси дисоціації, абсорбції і дифузії протікають досить активно протягом достатнього часу, то на поверхні може утворитися шар твердого розчину В(А)- α -фаза змінної концентрації (рис. 14.3), під ним буде перебувати підшар твердого розчину хімічної сполуки A_nB_m - γ -фаза теж змінної концентрації і, нарешті, шар твердого розчину А(В)- β -фаза. На границях розділу шарів концентрація змінюється стрибкоподібно, відповідно до умов рівноважного співіснування фаз, як це впливає з діаграми стану, наведеної на рис. 14.3.

Тривалість процесу хіміко-термічної обробки визначається необхідною глибиною дифузійного шару

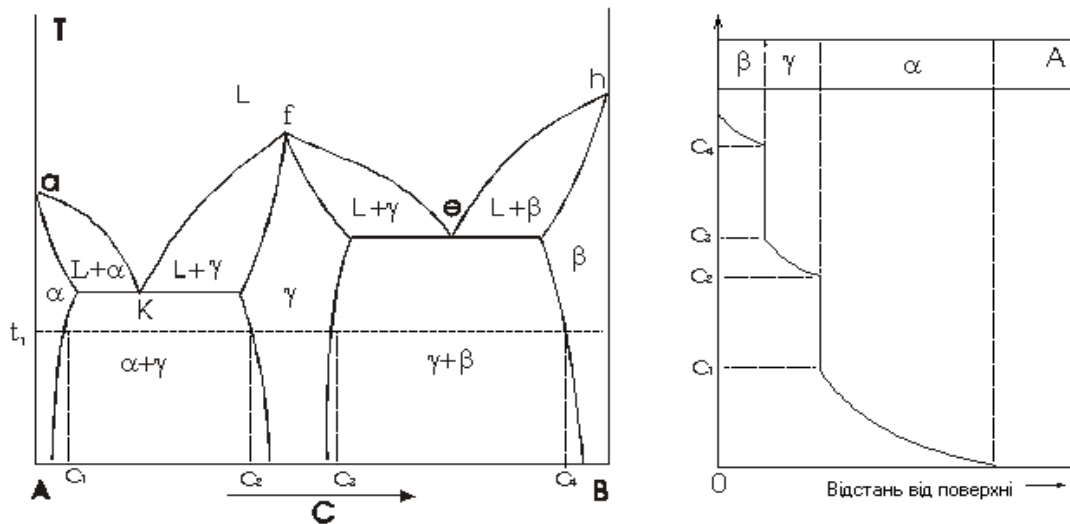


Рис. 14.3. Сплави з обмеженою розчинністю і хімічними сполуками: діаграма стану, розподіл концентрації дифундуючого елементу і будова шару

14.2.2 Цементация сталі

При цементації відбувається поверхнєве насичення металу вуглецем. Оскільки для цементації беруть низьковуглецеву сталь, то серцевина виробу залишається м'якою і в'язкою.

Розрізняють два види цементації: **тверду і газову**.

При **твердій цементації** деталі запаковують у ящик, наповнений карбюризатором - деревним вугіллям з різними добавками. У ящику, у проміжках між шматочками вугілля, є повітря, кисень якого при температурі процесу (1173-1223 К) з'єднується з вуглецем и утворює окис вуглецю CO (утворюється саме CO, а не CO₂, через недостачу кисню).

Однак при температурах процесу окис вуглецю нестійкий і при контакті із залізною поверхнею розкладається з утворенням атомарного вуглецю, що поглинається поверхнею. Таким чином, і при твердій цементації процес протікає з утворенням газової фази.

Процес твердої цементації - досить тривала операція і займає, залежно від необхідної глибини цементації, часто не один десяток годин. Збільшення швидкості цементації досягається застосуванням цементації в газових середовищах.

При **газовій цементації** герметично закрита камера печі наповнена цементуючим газом. Час на прогрів ящика та карбюризатора при цьому способі цементації не затрачається, і швидкість цементації (одержання заданої глибини шару) зростає. Зараз газова цемент-

тація є для масового виробництва основним процесом цементації, і тільки для дрібносерійного або одиничного виробництва використовують більш простий спосіб твердої цементації.

Газова цементація здійснюється в безперервно діючих конвеєрних печах. Цементуючими газами є окис вуглецю і газоподібні вуглеводні. Розкладання цих сполук приводить до утворення активного атомарного вуглецю;



Найбільше поширення одержали граничні вуглеводні (CH_{2n+2}) - метан, етан, пропан, бутан та ін., а з них - метан у вигляді природного газу (92-96% CH_4).

Цементацію сталей проводять при температурі 1173-1203 К. Швидкість процесу суттєво зростає з підвищенням температури.

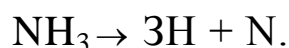
Зміст вуглецю в поверхневому шарі визначається при даній температурі межею розчинності вуглецю в аустеніті (тобто лінією SE діаграми залізо – вуглець, див. рис. 11.1). Отже, чим вища температура цементації, тим більший вміст вуглецю у поверхневому шарі (але він не перевершує 2,0%).

Таким чином, на поверхні вміст вуглецю відповідає проекції точки, що лежить на лінії SE діаграми залізо - вуглець при даній температурі, і потім поступово спадає з віддаленням від поверхні виробу, доходячи до вихідного змісту вуглецю в сталі, що цементується. Дифузійний шар являє собою аустеніт змінного складу від 1,2-1,3%С (при температурі процесу 1173 К) до 0,11- 0,15%С. При охолодженні від температури цементації до кімнатної відбуваються перетворення, що відповідають вмісту вуглецю в даному шарі. Поверхнева зона, у якій вуглецю більше 0,8% має структуру перліт + цементит.

14.2.3 Азотування сталі

Азотуванням називають процес насичення сталі азотом. Азотований шар має високу твердість і не вимагає наступної термічної обробки. Тому азотують вже готові вироби.

Азотування звичайно проводять при температурі 773-873 К. У залізну герметично закриту реторту (муфель), вставлену у піч, поміщають деталі, що піддаються азотуванню. У реторту з балона надходить із певною швидкістю аміак, що дисоціює за реакцією:



Атомарний азот, що утворюється, дифундує в метал.

Підставою для правильних уявлень про процеси азотування є діаграма стану системи Fe-N, наведена на рис. 14.4. В системі Fe-N

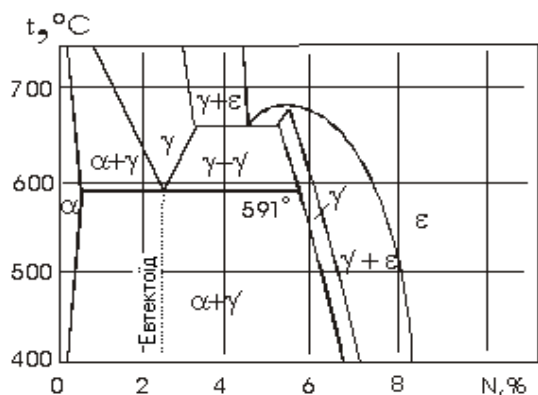


Рис. 14.4. Діаграма стану Fe-N

можливе утворення наступних фаз: α -азотистий ферит, що містить у розчині 0,1%N при 864 K і близько 0,01% при кімнатній температурі; γ -азотистий аустеніт, що існує як рівноважна фаза лише вище евтектоїдної температури (864 K); γ' -нітрид Fe_4N , фаза впровадження з ГЦК грааткою; ϵ -нітрид Fe_3N , теж фаза впровадження, що має гексагональну структуру.

З багатьма легуючими елементами азот також утворює хімічні сполуки - нітриди, наприклад, CrN , Cr_2N , MnN , TiN та ін. Нітриди утворюють метали перехідних груп (залізо, хром, марганець, ванадій, вольфрам, молібден, титан). Висока твердість азотованого шару пояснюється великою дисперсністю нітридних фаз.

Присутність алюмінію в сталі, крім нітридів перерахованих елементів, може викликати утворення нітриду AlN , ковалентні зв'язки в якому обумовлюють дуже високу його термічну стійкість.

В азотованому шарі присутні різні азотисті фази відповідно до діаграми Fe-N і температури процесу.

При температурі азотування нижче евтектоїдної (864 K) азотований шар складається із трьох фаз: ϵ , γ' і α .

Ізотермічний перетин діаграми Fe-N при температурі вище евтектоїдної (873-923 K) показує, що при азотуванні при цих температурах можливе утворення чотирьох фаз: ϵ , γ , γ' і α . При повільному охолодженні із цих температур γ -фаза (азотистий аустеніт) розпадається при 864 K на евтектоїд $\alpha+\gamma'$. Розподіл азоту за глибиною шару має стрибкоподібний характер внаслідок відсутності перехідних двофазних шарів.

На практиці азотуванню піддають леговані сталі. Наявність легуючих елементів, як і вуглецю, істотно не змінює кінетику утворення азотованого шару.

Глибина та поверхнева твердість азотованого шару залежать від температури азотування, його тривалості і складу сталі.

Через низькі температури процесу (773-873 К) нарощення шару в процесі азотування відбувається дуже повільно, приблизно в десять разів повільніше, ніж при цементації. Так, для одержання шару товщиною, наприклад, 0,6 мм, тривалість азотування повинна становити 40 год. (при 823 К).

Азотування застосовують для підвищення твердості, зносостійкості, міцності від утомленості, опору корозії. Залежно від призначення процес азотування виробів має свої особливості. Так, для підвищення в основному корозійної стійкості в атмосфері, воді й деяких інших середовищах (так зване декоративне азотування) досить утворення поверхневого шару з ϵ -фази, що досягається за порівняно короткий час (0,5-1,0 год) при 873-973 К. Цей метод застосовують для будь-яких сталей, у тому числі й простих вуглецевих.

14.2.4 Ціанування сталі

Під *ціануванням* розуміють процес одночасного насичення сталі вуглецем і азотом. Розрізняють тверде, рідке та газове ціанування (останнє іноді називають нітроцементациєю).

Найпоширенішим є рідке ціанування, яке проводять у розплавлених ціаністих солях. При високих температурах ціаністі солі розкладаються з утворенням вільних атомів вуглецю і азоту та дифундують у глиб металу. Газове ціанування здійснюють у сумішах газів, які в певних умовах можуть давати атомарні вуглець і азот (наприклад, суміш світильного газу та аміаку).

Результати ціанування визначаються глибиною шару, концентрацією вуглецю та азоту в поверхневому шарі. На склад та властивості ціанованого шару особливо впливає температура ціанування. Підвищення її збільшує вміст вуглецю в шарі, зниження - збільшує вміст азоту. При високій температурі процес більше наближається до цементації, а при низькій - до азотування. Тому ціанування розділяють на високотемпературне при 1073-1173 К і низькотемпературне при 773-873 К.

Низькотемпературне ціанування застосовують для інструментів зі швидкорізальної сталі, а також для середневуглецевих сталей. Його проводять у ціаністих солях (40% KCN - 60% NaCN) при 843 К тривалістю 0,5 – 3 год. Сталь насичується азотом і в значно меншій мірі вуглецем. У результаті такої обробки на поверхні виникає тонкий (10-

15 мкм) карбонітридний шар $Fe_3(N, C)$, що має високий опір до зношування і менш крихкий, ніж чисті карбіди (Fe_3C) або нітриди (Fe_3N).

Високотемпературне ціанування (цей процес також називають *рідинною цементацією*), застосовують для середньо - і низьковуглецевих сталей, простих вуглецевих і легованих сталей. Ціанування проводять у розплавлених солях приблизно наступного складу: 40% NaCN; 40% NaCl; 20% Na_2CO_3 (для температур 1093-1123 K), або 6% NaCN; 80% $BaCl_2$; 14% NaCl (для температур 1173-1223 K).

Основний компонент складу ціаністих ванн - група CN. Збільшення вмісту CN сприяє підвищенню вмісту вуглецю та азоту в поверхневому шарі (але не збільшенню глибини шару). Результати ціанування у ванні даного складу, у першу чергу глибина шару, залежать від температури та тривалості процесу. Залежно від температури, складу розчинів ванни утворюються різні структури, різна ступінь насичення матеріалу вуглецем і азотом. При високій концентрації азоту на поверхні утворюється карбонітридна фаза типу M_3C , потім йде шар азотистого мартенситу (якщо охолодження від температури ціанування швидке).

У порівнянні з цементованим, ціанований шар має більш високий опір зношування, більшу твердість, кращі корозійні властивості. Ціанування підвищує також міцність металу на втомленість.

Після ціанування відразу проводять гартування, у результаті чого формується поверхня високої твердості.

Ціаністі солі отрутні, і це є істотним недоліком ціанування. Тому цей процес звичайно проводять у спеціальних приміщеннях, де строго дотримуються правила техніки безпеки.

Після ціанування деталі отримують матову красиву поверхню, тому ціаністі ванни часто використовують для надання «товарного» виду продукції. Для цього достатньо нагріти деталі під гартування в ціаністих ваннах без витримки. Це - також одна з областей застосування рідких ціаністих ванн.

14.2.5 Дифузійна металізація

Дифузійна металізація - процес дифузійного насичення поверхневих шарів сталі різними металами. При насиченні хромом цей процес називається *хромуванням*, алюмінієм - *алітуванням*, кремнієм - *силіціюванням* і таке ін. Комбіновані процеси, що полягають в одночасному насиченні хромом і алюмінієм, або хромом і вольфрамом,

називають хромоалітуванням, хромовольфрамунням тощо. Як і при інших видах хіміко-термічної обробки, дифузійну металізацію можна проводити у твердих, рідких і газоподібних середовищах.

При твердій дифузійній металізації металізатором є феросплав з додаванням хлористого амонію (NH_4Cl). В результаті реакції металізатору із HCl або Cl_2 утворюється летуча сполука хлору з металом (AlCl_3 , CrCl_2 , SiCl_4 і таке ін.), яка у результаті контакту з металевою поверхнею дисоціює з утворенням вільних атомів.

Рідку дифузійну металізацію проводять зануренням деталі в розплавлений метал (наприклад, алюміній). Газову дифузійну металізацію проводять у газах, що є хлоридами різних металів.

Дифузія хрому, алюмінію та інших металів протікає значно повільніше, ніж вуглецю та азоту, тому що азот і вуглець утворюють із залізом розчини впровадження, а метали - розчини заміщення. При однакових температурних і часових умовах це приводить до того, що дифузійні шари при металізації у десятки разів більш тонкі, ніж при цементації.

Така мала швидкість дифузії перешкоджає широкому поширенню процесів дифузійної металізації в промисловості. Металізацію проводять при високих температурах (1273-1473 К) тривалий час і тільки особливі властивості шару і можливість економії легуючих елементів при використанні процесів дифузійної металізації обумовлює деяке їхнє застосування в промисловості.

Одною з основних властивостей дифузійно - металізованої поверхні є висока жаростійкість. Тому жаростійкі деталі з робочими температурами до 1273-1373 К виготовляють із простих вуглецевих сталей з наступним алітуванням, хромуванням або силіцюванням.

14.3. Сучасні методи модифікації поверхні металів

14.3.1 Класифікація методів модифікації поверхні

Вище викладені методи хіміко-термічної обробки матеріалів широко застосовуються на практиці, однак їх можливості практично вже вичерпані. Зараз інтенсивно досліджуються нові методи впливу на стан поверхні з метою надання матеріалам необхідних властивостей. Перспективним способом обробки поверхні різних матеріалів є метод впливу на неї потужними іонними і електронними пучками.

Спосіб обробки поверхні іонними пучками *називається іонною імплантацією (іонним легуванням)*. Це універсальний метод введення в будь-який матеріал різноманітних легуючих домішок у суворо контрольованих кількостях. У результаті імплантації в тонкому поверхневому шарі може бути отримана досить висока концентрація введених атомів. Крім того, у цьому шарі утворюється велика кількість дефектів. Ці два фактори впливають на електрофізичні, фізико-механічні, фізико-хімічні і магнітні властивості матеріалів.

Імплантація проводиться за допомогою спеціальних пристроїв - прискорювачів заряджених частинок, які можуть працювати як безперервно, так і в імпульсному режимі. Для цих двох режимів характер взаємодії іонів з поверхнею матеріалу відрізняється глибиною проникнення іонів, що імплантуються, розподілом температурного поля за глибиною легування, структурою поверхні після імплантації.

Характер впливу електронних пучків на матеріали відрізняється від впливу на тверді тіла потоків іонів. По-перше, при цьому не відбувається легування поверхні що оброблюється. По-друге, пробіг електронів у речовині значно більший ніж глибина проникнення іонів. В основному вплив електронного опромінення характеризується кількістю теплоти, яка передається матеріалу, а також швидкістю нагрівання та охолодження. Найбільший інтерес для сучасного матеріалознавства представляють процеси взаємодії імпульсних ($Q = 10^6 - 10^9$ Вт/см², $\tau < 10^{-9}$ с) високоенергетичних електронних пучків з поверхнею неорганічних матеріалів, особливо металів і сплавів. Варіюючи швидкість нагрівання або охолодження, можна змінювати структурний і фазовий склад поверхневих і приповерхневих шарів.

Для більш глибокого розуміння перетворень, що відбуваються в поверхневому шарі матеріалу під впливом пучків заряджених частинок, не можна обійтися без сучасних методів структурного та елементного аналізу, таких, як просвічувальна і растрова електронна мікроскопія, малокутове розсіювання рентгенівського випромінювання, ядерно-фізичні методи структурного та елементного аналізу.

14.3.2 Втрати енергії іонів у твердих тілах

При бомбардуванні твердих тіл іонами виникають наступні ефекти:

- 1) пружні та непружні зіткнення зі зв'язаними електронами речовини;
- 2) пружні та непружні зіткнення з ядрами;
- 3) електромагнітне випромінювання, що супроводжує рух заряджених частинок у речовині.

В області порівняно малих енергій іонів (десятків-сотень кеВ) обмежуються розглядом двох процесів - непружними зіткненнями зі зв'язаними електронами речовини і пружними зіткненнями із ядрами речовини. Випромінювання не здійснює скільки-небудь значного впливу на рух іонів, несуттєві і процеси непружного зіткнення з ядрами речовини. У силу великої різниці мас можна знехтувати і процесами пружного розсіювання на зв'язаних електронах.

Втрати енергії внаслідок непружної взаємодії зі зв'язаними електронами теоретично вивчені досить докладно. Заряджена частинка, проходячи через речовину, втрачає свою енергію через електромагнітну взаємодію з електронами, які при цьому переходять у збуджений стан. Енергія таких станів приймає безперервні значення, якщо після взаємодії електрон перебуває поза атомом, і дискретні, якщо електрон перебуває в одному зі збуджених станів усередині атома. І в тому і в іншому випадку збільшення енергії електрона відбувається за рахунок кінетичної енергії іона, що налітає.

Як ми вже відзначали, іншим процесом, що визначає гальмування іонів, є їх частково пружна взаємодія з атомами мішені. Таким чином, швидкі іони, розсіюючись на атомах речовини у процесі ядерного гальмування передають їм частину своєї кінетичної енергії. Якщо передана енергія невелика (незначно перевищує енергетичний поріг зсуву атома зі свого положення рівноваги E_a), то в кристалітах виникають точкові дефекти. Якщо ж вона у багато разів перевищує E_a , то первинно вибитий атом, рухаючись у речовині, сам створює дефекти, які розташовуються уздовж його треку. Надалі вони можуть змінюватися: має місце їх відпал, скупчення і таке ін.

14.3.3 Глибина проникнення іонів в тверді тіла

Важливим науковим завданням є визначення глибини проникнення іонів у метали і сплави, а також розподіл імплантованих іонів за глибиною. До 60-х років минулого сторіччя основна увага була присвячена розрахункам і експериментальному визначенню пробігів для високоенергетичних іонів ($E > 1 \text{ MeV}$). Інтерес до дослідження пробігів низькоенергетичних іонів виник після того, як було запропоновано використовувати іонні пучки для зміни електрофізичних властивостей напівпровідникових матеріалів. Для імплантації почали використовувати прискорювальні установки на енергії десятки - сотні кілоелектронвольт.

На сьогодні отримані теоретичні вирази для середнього пробігу іонів та для їх розподілу за глибиною, а також складені таблиці пробігів іонів для великої кількості комбінацій іон - мішень в інтервалі енергій 20-1000 кеВ. Крім того, виконана значна кількість експериментальних робіт з визначення пробігів важких іонів у речовині та розподілу концентрації імплантованих іонів.

Цікаві результати одержані при імплантації іонів у монокристали. У цьому випадку пробіги уздовж певних кристалографічних напрямів можуть сильно відрізнитися від пробігів в аморфних матеріалах (так зване *явище каналювання*). Якщо іони влітають під критичними кутами до поверхні монокристалу, то вони попадають у центральну частину одного з каналів де їхнє ядерне гальмування зменшується (рис. 14.5). Значення критичних кутів каналювання залежать від енергії частинок і параметрів кристалічних ґраток матеріалу.

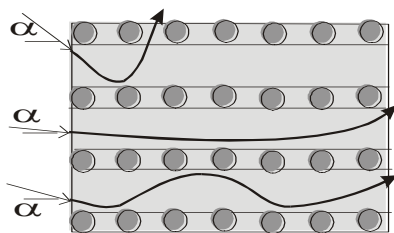


Рис.14.5. Траєкторії каналюваних іонів, що влітають в кристал під різними кутами α

Канальовані іони втрачають енергію в основному за рахунок взаємодії з електронами середовища. Що стосується частинок, які вийшли з режиму каналювання, то вони гальмуються так само, як і в аморфному середовищі. Тому, якщо розбити весь пучок на дві частини - каналювані і неканалювані іони, то розподіл іонів за глибиною буде мати два максимуми (рис. 14.6).

Через малі амплітуди теплових коливань ефект каналювання найбільш чітко проявляється у вольфрамі. У реальному випадку розподіл іонів може бути більше складним.

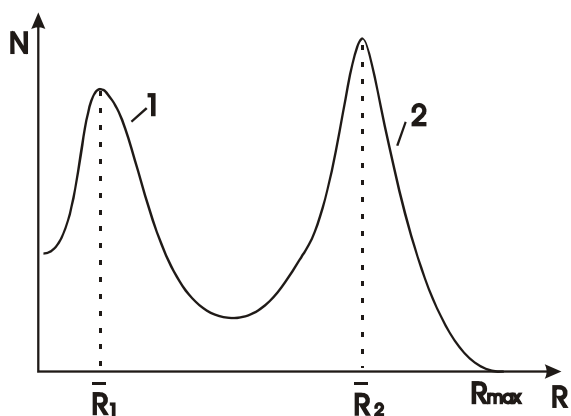


Рис. 14.6. Розподіл іонів впроваджених в орієнтований монокристал за глибиною для хаотичної (1) і добре канальованої (2) частин пучка

Теоретичні розрахунки показують, що при одній і тій же енергії пробіги важких іонів більші, ніж пробіги легких, а підбором заряду іонів і заряду атомів мішені Z_1 і Z_2 можна або підсилити, або послабити ефект каналювання.

14.3.4 Каскадні процеси при взаємодії заряджених частинок з речовиною

При опроміненні твердого тіла важкими іонами з відносно високими енергіями переважаючим механізмом утворення структурних ушкоджень є каскади атом-атомних зіткнень (у випадку електронів каскадні процеси мають місце при енергіях не менших 10 MeV, які не використовуються в практичному матеріалознавстві). Каскади, що виникають від високоенергетичних первинно вибитих атомів (ПВА), охоплюють значні області кристала, породжують велику кількість атомних заміщень, значні вакансійні скупчення та багато міжвузлових атомів.

Каскад може охоплювати значну область кристала і містити в собі до декількох тисяч атомів (рис. 14.7). Час існування каскадів оцінюється як 10^{-13} с.

Динамічні процеси в каскаді носять анізотропний характер.

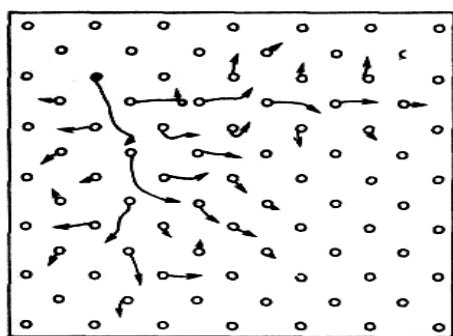


Рис. 14.7. Початкова фаза розвитку зіткнень в алюмінії. ПВА (чорний кружок) мав початкову енергію 100 eV і рухався в площині (100). Стрілками указані напрями руху атомів

Ланцюжки зіткнень поширюються переважно в напрямі найбільшої лінійної густини атомів. Це пов'язано із залежністю граничної енергії зміщення атома від кристалографічного напрямку. Так у нікелі максимальна гранична енергія перевищує мінімальну більше ніж в 3 рази.

Кожний каскад схематично можна представити у вигляді набору окремих ланцюжків заміщень (динамічних краудіонів та інше), які виносять атоми із центра каскаду на периферію. Це приводить до того, що поблизу ПВА створюється ушкоджена область, яка

складається з двох специфічних зон - збідненої (з підвищеною концентрацією вакансій) і збагаченої (з підвищеною концентрацією міжвузлових атомів (рис.14.8), які найчастіше являють собою одиночні гантелі і в дуже рідких випадках - малі міжвузлові кластери).

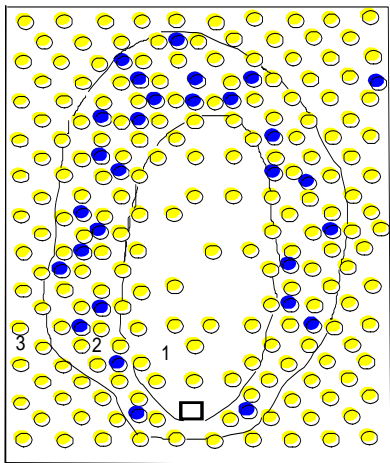


Рис.14.8. Структура зруйнованої області.

Квадрат – початкове положення ПВА: 1 - збіднена зона; 2 - зона, насичена атомами (чорні кружки); 3- незруйнована гратка

Досить важливим для розуміння еволюції структурних дефектів в області каскаду є вивчення процесів відпалу, який зараз прийнято розділяти на термічний і радіаційний. Перший обумовлений термічно активованою взаємодією дефектів один з одним і відіграє помітну роль тільки при відносно високих температурах. Радіаційний же відпал пояснюється спонтанною рекомбінацією і не залежить від температури. Зокрема, рекомбінація пар Френкеля відбувається в режимі радіаційного відпалу. Вакансія і міжвузловий атом взаємно знищуються, якщо наближаються на критичну відстань, яка залежить від виду конкретної кристалічної гратки. Кінетика цих процесів ви-

значає дефектну структуру гратки після опромінення.

Надалі надлишкові вакансії в збідненій зоні можуть поводитися подвійно: частина з них коагулює у вакансійні кластери розміром порядку 1-2 нм, інші поєднуються в дислокаційні петлі. При розвитку каскадів атомних зіткнень значну роль грає процес каналювання. Внаслідок каналювання атом віддачі сповільнюється поступово, віддаючи свою енергію великій кількості вторинних атомів. При цьому жоден з них не одержує енергії, що перевищує поріг зсуву. Каналювання дозволяє ПВА піти далеко від свого початкового положення, і це визначає існування значної області радіаційних ушкоджень поблизу треку. Однак можливе і руйнующе каналювання коли траєкторія руху виглядає так само, як і при звичайному каналюванні, але частинки, що рухаються, передають атомам гратки енергію, яка перевищує поріг зсуву. В результаті виникають ланцюжки зіткнень, які приводять до утворення точкових дефектів.

Наступним важливим каналом релаксації структурних порушень гратки поблизу треку швидкої частинки є перенос атомів. У каскаді атом-атомних зіткнень лише невелика частина енергії йде

на утворення пар Френкеля. Основна ж її доля виділяється у вигляді теплоти. Температурне поле каскаду надає переносу дифузійний характер і здатне інтенсифікувати масоперенесення.

Однак міграція атомів усередині каскаду може відбуватися і у динамічному режимі. Експерименти показують, що процеси масоперенесення в каскаді та поблизу його йдуть набагато інтенсивніше, ніж це впливає з уявлень про термостимульовану дифузію атомів в області яка насичена парами Френкеля. Встановлено, що всередині каскаду має місце явище, назване *динамічним каскадним перемішуванням*. Суть його полягає в тому, що ПВА, переміщуючись від одного зробленого ними зсуву до іншого, здійснюють стрибки, напрямом яких випадковий.

Іншим каналом переносу атомів у динамічному режимі є ланцюжки фокусованих заміщень, які еквівалентні перенесенню одного атома на довжину ланцюжка. Траєкторія таких заміщень теж може бути випадковою, хоча результати машинного експерименту свідчать про те, що вони поширюються переважно у напрямі найбільшої лінійної густини атомів.

Таким чином, утворення пар Френкеля, концентрація яких і визначає інтенсивність перенесення атомів, може бути обумовлено зіткненнями, що зміщують і що заміщують. Знаючи їхню частоту і довжину стрибка, можна обчислити коефіцієнт динамічного каскадного перемішування, що за своїм фізичним змістом близький до коефіцієнта дифузії. На відміну від звичайної термічної дифузії каскадне перемішування може приводити до вирівнювання концентрації дефектів і інших неоднорідностей, тобто перешкоджати утворенню їхніх скупчень.

В останні роки питанню імплантації атомів у режимі динамічного каскадного перемішування з тонких плівок, попередньо нанесених на досліджуваний зразок, приділяється значна увага.

Останнім важливим етапом в еволюції утворення зміщених атомів і рекомбінації пар Френкеля є охолодження області каскаду. Прийнято вважати, що через 10^{-13} - 10^{-12} с після декількох десятків або сотень зіткнень в області каскаду встановлюється максвеловський розподіл атомів і надалі відбувається охолодження за законами класичної теплопровідності. На цьому етапі каскад називають тепловим піком.

14.3.5 Проходження електронів через речовину

Для зміни фізико-хімічних властивостей металів і сплавів застосовують електронні сильнотрумові пучки з енергією від 10^5 еВ до $6 \cdot 10^6$ еВ. Як і для іонів, втрати енергії електронів тут обумовлені іонізацією та збудженням зв'язаних електронів мішені. Разом з цим, у діапазоні низьких енергій має місце також пружна взаємодія електронів з ядрами, що приводить до сильного розсіювання електронів. Що стосується високоенергетичних електронів, то для них істотну роль починає грати електромагнітне випромінювання в електричному полі ядер гальмуючої речовини. Однак у означеному діапазоні енергій гальмовим випромінюванням можна знехтувати.

Пробіг електронів у речовині (практичний пробіг) l_e визначають експериментально, вимірюючи поглинання електронів у фольгах різної товщини. Показано, що пробіг електронів при порівняно малих енергіях значно більший, ніж пробіг важкої частинки тієї ж енергії.

Для теорії і практики радіаційної обробки поверхні металів та сплавів важливо знати не тільки пробіги, але і розподіл поглиненої дози за глибиною.

Зараз використовують два підходи до розв'язання цієї задачі, які дають близькі результати. Це метод Монте-Карло, що базується на тому, що проходження частинок через речовину є випадковим процесом. Параметри кожного елемента траєкторії - довжина вільного пробігу, кут розсіювання, енергія після розсіювання й інші - характеризуються випадковою величиною, що має відомий розподіл. Використовуючи алгоритми генерації на ЕОМ випадкових чисел з довільним розподілом, можна розрахувати випадкові значення елементів траєкторії між двома послідовними зіткненнями. Сукупність таких елементів дає можливість приблизно розрахувати характеристики поля випромінювання, зокрема енерговиділення в кожній точці. Інший метод пошуку розподілу поглиненої дози за глибиною для прискорених електронів складається у розв'язку інтегродиференційного кінетичного рівняння Больцмана, що являє собою вираз для балансу частинок в елементарному об'ємі.

Як це впливає з розрахунків, відмінною рисою взаємодії електронів з поверхнею є сильна залежність поглиненої дози від глибини. Поглинена доза має максимум на глибині $0,1 l_e$, де її значення на 30-40% більше, ніж на поверхні. Тому при обробці металів і сплавів електронами фазові переходи починаються в глибині зразка, а потім розвиваються на поверхні. Даний факт має велике практи-

чне значення для вивчення взаємодії електронів з металами та сплавами.

При проходженні через речовину сильнострумівих електронних пучків утворюється плазма. Взаємодія релятивістського електронного пучка із щільною плазмою розглянуто теоретично в багатьох роботах. Ці роботи дають найбільш чітке уявлення про передачу енергії релятивістським пучком плазмі при різних параметрах системи. Показано, що характер гальмування пучка сильно залежить від початкового розкиду пучка за поперечними складовими імпульсу. Якщо цей розкид невеликий, то електронний пучок ефективно передає свою енергію в плазмову мішень на глибині близько $3,4 \cdot 10^{-6}$ см. Якщо цей розкид збільшується, то ефективність взаємодії пучка з мішенню падає, а глибина проникнення пучка збільшується до сантиметрів.

14.3.6 Імпульсні наносекундні пучки заряджених частинок

Загалом вплив сильнострумівих пучків зводиться до інтенсивного розігріву поверхні металу, її плавленню на глибину порядку пробігу частинок з наступним швидким охолодженням. Температурно-фазові зміни тут визначаються кінетикою охолодження розплаву поблизу точки фазового переходу.

Слід зазначити, що енергетичні можливості потужних іонних пучків більш високі ніж електронних. Сучасна прискорювальна техніка здатна забезпечити пучки із густиною потоку енергії на рівні 10^{13} - 10^{14} Вт/см².

Іонний пучок із густиною струму 10-1000 А/см², тривалістю імпульсу 10^{-8} - 10^{-7} с і енергією іонів 10^2 - 10^3 кеВ нагріває поверхню металу до температур, що відповідають будь-якому агрегатному стану, аж до кипіння. Аналогічні зміни можуть відбуватися і під дією потужнострумівих електронних пучків, особливо пучків порівняно малої енергії, коли через колективні ефекти пробіг електронів у речовині малий.

Розрахунки показали принципово важливу особливість процесу взаємодії потужного наносекундного іонного пучка з поверхнею металу. Енергія, яку можна надати зразку за один імпульс, залежить від густини струму. Існує оптимальне значення густини струму, яке відповідає максимуму переданої зразку енергії. Якщо густина струму іонів більша за оптимальну, то значна частка енергії йде на випаро-

вування атомів на поверхні. Тому енергія, яку зразок здатний «засвоїти» і використовувати для модифікації поверхні, не може перевищувати певного значення, яке залежить від тривалості імпульсу, енергії прискорених іонів і теплофізичних властивостей зразку. Розрахунки показали, що для енергії іонів в інтервалі 500-1000 кеВ оптимальна густина струму не перевищує 150 A/cm^2 за імпульс тривалістю порядку 10^{-7} с. Подібні розрахунки важливі для визначення технічних умов на проектування технологічних прискорювачів.

14.4. Зміна властивостей модифікованих поверхонь

14.4.1 Структурні і фазові перетворення

При опроміненні кристалів іонами різних елементів взаємодія атомів мішені з імплантованими іонами приводить до утворення сполук різних типів (оксидів, карбідів, нітридів, інтерметалідів і ряду інших), а також до структурних перетворень у легованому матеріалі. Народження нових сполук протікає паралельно процесам дефектоутворення, в результаті чого з'являються мікроблючення, області руйнування та пластичної деформації.

У результаті взаємодії іона з металевою матрицею утворюються як відомі сполуки, які можна одержати традиційними способами, так і нові фази, існування яких не передбачаються рівноважними діаграмами стану.

Найбільше число робіт присвячене дослідженню впливу імплантації іонів азоту і вуглецю на синтез хімічних сполук. Так, при імплантації іонів азоту в плівки алюмінію, титану, і цирконію утворюються преципітати полікристалічного нітридів алюмінію AlN, титану TiN і цирконію ZrN розміром 20-200 нм.

При імплантації іонів азоту з енергією 40 кеВ і дозою $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ у тантал утворюється полікристалічний нітрид танталу Ta_4N_6 , який важко одержати звичайним шляхом. Цей нітрид надзвичайно стабільний при високих температурах і стійкий до окислювання.

При легуванні високовуглецевої сталі іонами азоту з енергією 10^5 кеВ і дозою 10^{17} см^{-2} в її поверхневому шарі утворюються в основному нітриди складу $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$.

Обробка алюмінієвої фольги високоенергетичним пучком іонів C_2^+ ($E = 90 \text{ MeV}$,) приводить до утворення нитковидних криста-

лів Al_4C_3 розміром порядку 10^{-9} - 10^{-7} м, при цьому температура поверхні, що опромінювалася, не перевищувала 310 К.

При впровадженні в α -залізо іонів вуглецю з енергією 20 кеВ і дозою 10^{17} см⁻² утворюється гексагональний карбід заліза Fe_2C , що при наступному відпалі в інтервалі температур 576-976 К перетворюється в цементит Fe_3C . У результаті впровадження іонів азоту спостерігається виділення нітриду ϵ - Fe_3N , що зберігає свою стійкість до температури 876 К.

Для пояснення фазових і структурних перетворень використовують модель термічних піків. Впроваджуваний іон утворює каскад зіткнень, уздовж яких виникає «гаряча» зона, де кінетична енергія атомів значно вища енергії інших атомів кристалічної ґратки. Щоб ініціювати ті або інші перетворення в легованому шарі термічний пік повинен характеризуватися необхідною густиною енергії та швидкістю її дисипації. Ці параметри залежать як від маси і енергії імпантованого іона, так і від густини матеріалу мішені та маси її атомів.

Карбіди можуть утворюватися і при імплантації іонів металів у метали. Наприклад, при імплантації іонів титану в α -залізо залишкова кількість вуглецю, завжди присутня у залізі, сприяє утворенню після відпалу при 870 К сполуки титану з вуглецем у вигляді карбіду титану TiC .

При взаємодії потоку заряджених частинок з поверхнею можуть не тільки утворюватися хімічні сполуки, але і відбуватися поліморфні перетворення. Так, структурні перетворення були виявлені при опроміненні плівок нікелю, що містять 3% С и 1% О, пучком іонів аргону та фосфору з енергією 40 кеВ при дозі $6 \cdot 10^{16}$ см⁻² і вище. Тут при опроміненні іонами аргону відбувається перетворення ГЦК \rightarrow ГЦУ, а при опроміненні іонами фосфору - перетворення типу ГЦК \rightarrow аморфна фаза.

Іонне опромінення може викликати фазове перетворення ГЦК \rightarrow ОЦК, що спостерігалось в сплавах на основі заліза при опроміненні їх іонами заліза. При імплантації заліза (ферит) іонами азоту з дозою від $1 \cdot 10^{16}$ до $1 \cdot 10^{18}$ см⁻² з'являється γ -аустеніт. При дозі $4 \cdot 10^{16}$ с \cdot м⁻² з'являється також мартенситна фаза, яка при нагріванні до 426 К переходить у тетрагональну ОЦК - структуру α'' - $Fe_{16}N_2$. Цей нітрид заліза має ряд важливих для практики властивостей. Утворюється також і $Fe_{2+x}N$ -фаза, що має гексагональну структуру.

Цікаві дані відносно перебудови кристалічних структур отримані і при імплантації іонів азоту у залізохромові, залізонікелеві та залізохромонікелеві сплави. У сплавах системи Fe-Cr, що мають ОЦК-гратку, з'являється об'ємцентрована-тетрагональна фаза, що відповідає α' -мартенситному розчину, і ГЦК-фаза, що відповідає γ -залізо-нікелевому твердому розчину. Можуть з'являтися також гексагональна Fe_{2+x}N , гексагональна $(\text{Cr}, \text{Fe})_{2+x}\text{N}$ і орторомбічна $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$ фази. У сплаві Fe-Ni, з мартенситною ОЦК структурою, з'являється тетрагональна мартенситна фаза FeN і нітрид Fe_{2+x}N .

Значне число дослідницьких робіт присвячене імплантації іонів металів у метали. Так, при імплантації іонів алюмінію з енергією 180 кеВ у нікель концентрація алюмінію в поверхневому шарі глибиною 180 нм зростає приблизно до 60-65%. У результаті наступного високотемпературного відпалу утворюються γ' -фаза Ni_3Al , Ni_2Al та стабільна фаза NiAl .

Вивчено зміну дислокаційної структури приповерхніх шарів після іонної імплантації міді із початковою густиною дислокацій $5 \cdot 10^8 \text{ см/см}^3$, опроміненої іонами азоту та вуглецю окремо ($E = 40 \text{ кеВ}$, доза - $10^{17} - 10^{18} \text{ с} \cdot \text{м}^{-2}$). Після опромінення в приповерхневих і більш глибоких шарах виникає розвинена дислокаційна структура, яка характеризується рядом особливостей.

По-перше, спостерігається безліч дислокаційних петель (радіус петель не перевищує 30 нм) вакансійного та міжвузельного типів. З віддаленням від поверхні загальна густина петель спадає, але при цьому відносна частка петель вакансійного типу зростає, а міжвузельного - спадає.

По-друге, дислокаційна структура неоднорідна за глибиною зразка і змінюється від хаотичної до сітчастої та складних дислокаційних переплетень. Місцями вона приймає ноздрюватий характер. Середня густина дислокацій становить 10^{10} см/см^3 і зменшується із глибиною. Хоча довжина пробігу іонів азоту в міді не перевищує 100 нм, наведена дислокаційна структура спостерігається на більших відстанях від легованої поверхні мішені. Неушкоджені шари з вихідною густиною дислокацій виявлені на глибині більшій 20 мкм.

Дислокаційні петлі вакансійного та міжвузельного типів виникають внаслідок конденсації точкових дефектів радіаційного походження. Іншим джерелом петель міжвузельного типу можуть бути імплантовані атоми впровадження. Дислокаційна структура, що формується, особливо ноздрюватого характеру, безумовно, має нераді-

аційне походження. Для її виникнення необхідна достатня пластична деформація. Така деформація може виникнути або під дією статичної напруги, викликаної легованим шаром, або під дією ударних хвиль, що утворюються навколо термічних піків.

14.4.2 Процеси аморфізації

Як вже відзначалося, енергія імпантованих іонів передається кристалу, після чого ініціюється каскад зсувів. Ці каскади існують дуже короткий час (10^{-10} - 10^{-12} с), після чого вони релаксують. Такий процес подібний до охолодження з великою швидкістю (10^{13} - 10^{15} К/с). При цьому поряд із кристалічними можуть утворюватися метастабільні кристалічні, а також аморфні структури. Передумовою для утворення аморфних шарів служить те, що окремі каскади зсувів накладаються один на одній і, при високій густині імпантованих іонів (більше 10^{16} см⁻²), можуть аморфізувати весь поверхневий шар.

Зараз отриманий досить великий експериментальний матеріал з імпантації іонів металоїдів у метали. Так, досліджена імпантація іонів бору, фосфору, вуглецю, азоту, кремнію, миш'яку у такі матеріали як залізо, кобальт, нікель, алюміній, молібден, платину, золото, мідь, індій, тантал, титан.

Дослідження, проведені для різних доз імпантованих іонів, показали, що не всі сполуки метал - металоїд однаковою мірою піддаються аморфізації. Для деяких комбінацій навіть при дуже великих дозах (порядку 10^{18} см⁻²) кристалічна структура матеріалу залишається незмінною. Наприклад, не утворюються аморфні фази при імпантації іонів азоту в залізо, алюміній і титан, а також іонів вуглецю в алюміній та іонів бору в титан.

Факти появи аморфних фаз, що спостерігаються, можна звести до наступного емпіричного правила: бінарні аморфні сплави утворюються при іонній імпантації, якщо метали, що складають сплав, мають малу взаємну розчинність і різну кристалічну структуру. Це правило поширюється на сплави утворені металами з різними кристалічними структурами (ОЦК, ГЦУ, ГЦК). Відповідно до цього не можна стверджувати, що в системах з однаковими кристалічними ґратками не будуть утворюватися аморфні фази, але це правило дозволяє відразу визначити ті умови, при яких аморфні фази утворюються обов'язково.

Потрійні сплави металів з металоїдами вивчені мало. Цікаво, що, наприклад, залізо зберігає кристалічну структуру доти, доки атомна концентрацій вуглецю не перевищує 50%, а додавання в нього порівняно невеликої кількості іншого металу, наприклад 3% титану, приводить до аморфізації, хоча в чистому залізі титан не викликає аморфізації навіть при атомній концентрації близькій до 20%. У той же час при концентрації імплантованих іонів титану близько 20% достатньо 4% вуглецю, для того щоб відбулася аморфізація, тоді як без вуглецю аморфізація заліза іонами титану можлива тільки при атомній концентрації титану близькій до 33%. Це дуже важливо тому, що вуглець часто присутній у залізі.

14.4.3 Мікротвердість

Випробування на твердість є поширеним способом визначення механічних характеристик матеріалів. Знання твердості матеріалу не тільки дозволяє судити про зносостійкість, коефіцієнт тертя, пластичність та міцність досліджуваних матеріалів, але і дає можливість реєструвати структурні та фазові зміни. Слід зазначити, що надійна інтерпретація результатів вимірювання мікротвердості неможлива без проведення структурних і фазових досліджень. До основних факторів, що приводять до росту мікротвердості можна віднести виникнення великої кількості радіаційних дефектів і їх структурування, формування дрібнодисперсних структур, що затруднюють рух дислокацій, утворення твердих фаз і аморфних структур.

У зв'язку з тим, що глибина імплантованого шару часто не перевищує 0,2 мкм, а глибина відбитка практично при будь-якому стандартному навантаженні на індентор значно більша, то фактично вимірюється твердість двох шарів - легованого та нелегованого. Тому навантаження на індентор варто вибирати за можливістю меншим.

При вивченні поверхневих і приповерхніх шарів металів і сплавів, підданих впливу електронних пучків, глибина проникнення яких у матеріал велика (наприклад, 350-400 мкм), можна досліджувати як твердість самої поверхні, так і її зміни за глибиною. Зараз накопичений величезний матеріал з мікротвердості модифікованих поверхонь зі з'ясуванням причин цієї зміни.

Так, при імплантації іонів бору в берилій з дозою $1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻² і енергією 90-250 кеВ в інтервалі атомних концентрацій бору 0-

40% твердість легованої поверхні зі збільшенням у ній вмісту бору зростає в 4,2 рази. Якщо імплантований берилій піддати відпалу, то твердість поверхні різко збільшується за рахунок руху імплантованих іонів бору до поверхні берилію та утворенню преципітатів BeB_2 , які і впливають на твердість легованого шару.

Імплантація іонів аргону ($E = 100$ кеВ, доза – 10^{18} см^{-2}), хімічно нейтрального відносно молібдену, більш ніж у 2 рази підвищує мікротвердість грані молібдену (111). Нагрівання до температури 1470 К знижує мікротвердість до вихідного значення за рахунок відновлення монокристалічності молібдену в результаті відпалу точкових дефектів і виходу атомів аргону з легованого шару.

При імплантації у твердий сплав ВК.6 іонів азоту відбувається збільшення мікротвердості, що зв'язується із утворенням у поверхневому шарі як дефектної структури, так і фази типу N-мартенситу в кобальті.

Мікротвердість легованої сталі 0X16H15M3B після імплантації іонів гелію, нікелю та хрому з енергією 40 кеВ і дозою 10^{18} см^{-2} зростає в 1,2-1,5 рази на поверхні і спадає за глибиною легованого шару незалежно від виду впроваджуваного іона (рис.14.8, а), при цьому глибина області зміни мікротвердості значно більша ніж глибина імплантації. При легуванні сталі іонами гелію твердість не змінюється за глибиною до 25-30 мкм, а у випадку імплантації іонів нікелю та хрому твердість монотонно зменшується. Після імплантації в сталь іонів хрому та відпалу при $T = 723$ К (рис.14.8, б) на глибині 30 - 35 мкм спостерігається максимальне значення мікротвердості.

Основне розходження між електронними та іонними пучками,

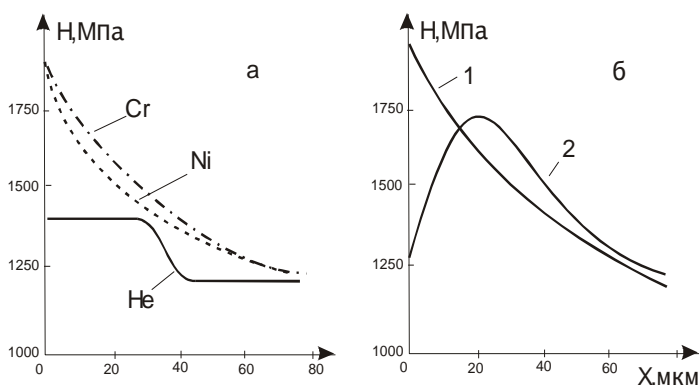


Рис.14.8. Зміна мікротвердості за глибини легованого шару сталі 0X16H15M3B в залежності від виду імплантованого іону (а) і відпалу (б). 1- сталь після імплантації; 2- сталь після імплантації іонів хрому і відпалу

що спостерігається при взаємодії їх з поверхнею твердого тіла, полягає в ступені і глибині теплового впливу. У зв'язку з тим, що пробіг електронів у металах і сплавах значно більший пробігу іонів, за допомогою електронних пучків можна більш ефективно проводити теплову обробку поверхні. У випадку застосування безперервних електронних пучків

(плавлення, зварювання, різання металів і сплавів) відбувається утворення рідкометалічної ванни, у якій після охолодження не спостерігається значних фазових і структурних змін.

Інший характер впливу на поверхню металів і сплавів мають імпульсні електронні пучки із середньою (10^6 - 10^9 Вт/см²) та високою (10^{10} - 10^{12} Вт/см²) густиною потужності. В імпульсному режимі можна проводити швидко нагрівання (до температури плавлення і вище) приповерхніх шарів значної товщини, наступне охолодження яких з досить значними швидкостями, як правило, приводить до істотних змін структури та властивостей опроміненого матеріалу.

У ряді вуглецевих та легованих сталей спостерігається підвищення мікротвердості поверхні в 2-3 рази після впливу імпульсного електронного пучка (тривалістю 10^{-9} - 10^{-3} с, густиною потужності пучка 10^5 - 10^9 Вт/см² і енергією електронів 0,02-2,00 МеВ). Нерівномірний характер, має зміна мікротвердості за глибиною опроміненого електронами матеріалу (рис.14.9). Утворюються дві зони з підвищеною мікротвердістю і дрібнозернистою структурою, розділені зонами зі зниженою мікротвердістю. Така зміна мікротвердості за глибиною опроміненої зони зв'язана зі структурними перетвореннями, що виникають при охолодженні. До кінця імпульсу температура на поверхні сталі вища температури плавлення, а швидкість нагрівання та охолодження поверхневого шару становить 6 - 10^6 К/с. Таким

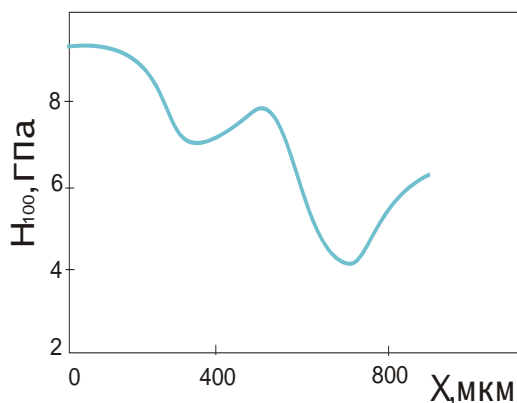


Рис. 14.9. Зміна мікротвердості сталі У7А за глибиною після обробки потужними ел. пучками

чином, в результаті гартування з рідкого стану на поверхні утворюється мартенсит з ультра дрібнодисперсним зерном. Причина утворення другої мартенситної зони з підвищеною мікротвердістю пов'язана зі звичайним гартуванням цієї області із твердого стану, а формування областей з меншою твердістю, очевидно, обумовлено процесами відпуску.

Таким чином, за допомогою безперервних і імпульсних іонних та електронних пучків можна змінювати міцнісні властивості поверхневих і приповерхніх шарів металів і сплавів, не змінюючи геометричних параметрів виробів і зберігаючи при цьому необхідні властивості глибинних областей матеріалу, що оброблюється.

Таким чином, за допомогою безперервних і імпульсних іонних та електронних пучків можна змінювати міцнісні властивості поверхневих і приповерхніх шарів металів і сплавів, не змінюючи геометричних параметрів виробів і зберігаючи при цьому необхідні властивості глибинних областей матеріалу, що оброблюється.

14.4.4 Корозійна стійкість

Одержання корозійно-стійких матеріалів є важливим завданням сучасного металознавства. Якщо довговічність виробу визначається в основному поверхневими процесами, то досить перспективним є нанесення захисних покриттів на металеву основу, або проведення модифікації поверхні за допомогою іонної імплантації. При цьому досягається значна економія дефіцитних і дорогих матеріалів.

Добре відомо, що об'ємне легування заліза хромом, нікелем, титаном кремнієм, ніобієм, молібденом, вольфрамом підвищує корозійну стійкість. Тому в першу чергу, були вивчені властивості заліза після імплантації іонів перерахованих вище елементів.

Електрохімічні властивості поверхні заліза, після імплантації іонами хрому, мало відрізняється від властивостей об'ємнолегованого хромом заліза при близьких концентраціях хрому. Більшість параметрів змінюється у бік підвищення пасивування та корозійної стійкості. Однак при іонному легуванні зсув потенціалу пітингоутворення в позитивному напрямку менший, ніж при відповідному об'ємному легуванні, що означає меншу стійкість іонноімплантованих шарів до пітингової корозії.

Легування заліза іонами нікелю також зміщує потенціали пітингоутворення та пасивації до більш позитивних значень. При забезпеченні 25%-ної концентрації нікелю в поверхневому шарі заліза область активного розчинення в боратному буферному розчині з концентрацією іонів хлору 2400 мг/л при $\text{pH} = 8,5$ практично відсутня.

Існують експериментальні підтвердження позитивного впливу іонного легування титаном, кремнієм, молібденом, вольфрамом і ніобієм на здатність сплавів заліза до пасивації.

Для пасивації заліза може бути використаний і тантал. Відзначимо, що одержання об'ємно-легованого танталом сплаву на основі заліза неможливо через незначну розчинність його в залізі у твердому стані. Імплантація іонів танталу у залізо приводить до одержання шару поверхневого сплаву, що являє собою метастабільний твердий розчин танталу у залізі і має підвищену в порівнянні із залізом корозійну стійкість.

Можлива також і іонна імплантація свинцю, який у нормальних умовах зовсім не розчинний у залізі. Іони свинцю помітно га-

льмують реакції виділення водню на залізі, тому що густина обмінного струму реакції відновлення водню для свинцю на кілька порядків менша, ніж для заліза.

Іонна імплантація застосовується також для підвищення корозійної стійкості титану. Один з елементів, що підвищує корозійну стійкість титану є паладій. Збільшення дози іонів паладію позитивно впливає на пасивацію титану. Імплантація іонів паладію з дозами 10^{16} , $5 \cdot 10^{16}$ і $5 \cdot 10^{17}$ см^{-2} при корозійних випробуваннях в 20%-ному розчині сірчаної кислоти (373 К) приводить до зниження швидкості корозії відносно чистого титану відповідно в 10^2 , 10^4 і 10^5 разів. Дослідження показали, що при тому самому числі впроваджених іонів паладію корозійна стійкість титану помітно змінюється залежно від характеру розподілу паладію в титані. Дослідження поверхонь із різними профілями розподілу імплантованих іонів у матриці, отримані шляхом варіювання режимів процесу імплантації, дозволило знайти, що максимальну корозійну стійкість має титан, опромінений пучком іонів паладію з енергією 30 кеВ і дозою 10^{17} см^{-2} .

Таким чином, можна сказати, що сучасні методи модифікації поверхні дають нові перспективи в одержанні корозійностійких матеріалів.

14.5. Обробка поверхні лазерним випромінюванням

Зараз лазерні технології широко використовують в промисловості для різання, свердління різноманітних матеріалів, включаючи надтверді (алмаз, корунд та ін.), розмірної обробки монокристалів в мікроелектроніці, імплантації домішок в поверхневий шар та термічної обробки поверхні з метою їх зміцнення та додання їм інших корисних властивостей. Застосування лазерів тут обумовлено надзвичайно високою концентрацією енергії випромінювання та трансформацією світлової енергії в теплову на поверхні зразка.

В промисловості широко використовують лазерне гартування сталей. Застосовують цей метод коли треба загартувати окремі ділянки виробу, підчас недоступні (за допомогою системи дзеркал). Під впливом лазерного випромінювання за короткий проміжок часу (10^{-3} - 10^{-7} с) поверхня деталі зі сталі або чавуну нагрівається до дуже високих температур. Поширення теплоти в глиб металу здійснюється шляхом теплопровідності. Після припинення дії ла-

зерного випромінювання відбувається гартування нагрітих ділянок, завдяки інтенсивному відводу теплоти в глиб металу (самогартування). Швидкість охолодження звичайно складає 10^3 - 10^5 К/с.

Нагрівання лазером для термічної обробки здійснюється при питомій потужності 10^3 - 10^4 Вт/см². Для промислових цілей застосовують в основному СО₂-лазери потужністю 0,5-5,0 кВт. Для зниження відбивної здатності поверхні металу і, отже, підвищення ефективності лазерного нагрівання на поверхню наносять плівки сульфідів (Fe₂S₃), фосфатів (Mg₃(PO₄)₂, Zn₃(PO₄)₂), а також сажі, колоїдний розчин вуглецю в ацетоні та інші неметали і фарби.

Нагрівання може здійснюватися лазерами імпульсного та безперервного випромінювання. При безперервному режимі зона лазерного впливу має форму смуги шириною до 3 мм (рис. 14.10, а).

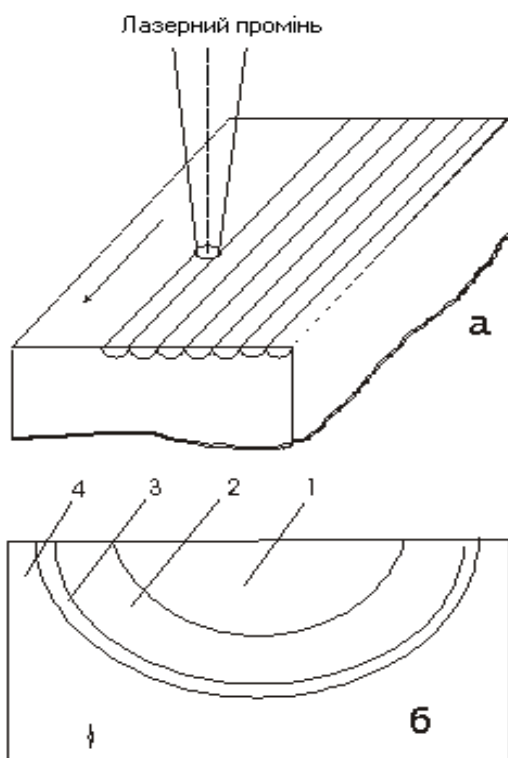


Рис. 14.10 Схема зміцнення поверхні неперервним лазерним опромінюванням (а). Схема будови зони зміцнення (б): 1 - зона плавлення; 2 - зона термічного впливу; 3 - зона неповного гартування; 4 - початкова структура

Для обробки поверхні необхідно сканувати промінь із взаємним перекриттям або без перекриття зон зміцнення. Швидкість обробки поверхні в безперервному режимі становить 10^2 - 10^4 мм/хв. Залежно від густини потужності лазерного випромінювання нагрівання здійснюється як з розплавленням металу, так і без нього. Критична питома потужність, вище якої відбувається оплавлення поверхні, становить (2-6) 10^4 Вт/см². Чим вища потужність випромінювання, менший діаметр плями та швидкість її переміщення, тим більша товщина зміцненого шару. Найбільша товщина шару без оплавлення сталі не перевищує 1,5-2,0 мм. При обробці з оплавленням товщина зміцненого шару більша.

Структура середньо вуглецевих (0,35-0,45% С) сталей за товщиною зони лазерного впливу включає (рис.

14.10, б): зону плавлення, що складається частіше з дендритних кристалів мартенситу, з максимальною твердістю, Н 800-850; зону термічного впливу яка складається з азотисто-вуглецевого марте-

нситу у верхній частині (H 800), що зазнала повний відпал і з структури мартенсит + ферит у нижній частині, що не зазнала повного гартування; зону відпуску зі зниженою твердістю, - H 500-650; зону вихідної структури та твердості.

Поверхнєве гартування при нагріванні лазером без оплавлення підвищує зносостійкість сталей в 2-4 рази (залежно від сталі).

Лазерну обробку успішно застосовують для поверхневого зміцнення сірого, ковкого та високоміцного чавунів. Завдяки оплавленню поверхні та утворенню ледебуритного і мартенситного підшару твердість на поверхні досягає H 750-900. При відсутності оплавлення твердість після нагрівання лазером підвищується в результаті гартування тонкого поверхневого шару.

При лазерному опромінюванні поверхонь кристалічних матеріалів створюються умови для активного масоперенесення, тому лазерні технології використовують для імплантації в поверхню легуючих елементів. Для цього на поверхню зразка різними способами наносять тонкий шар імплантанту і обробляють лазерним випромінюванням цю поверхню в режимі розплавлення. Інший спосіб полягає в тому, що в зону розплаву вносять порошковий імплантат. Результат лазерної імплантації близький до іонної та електронної імплантації.

ГЛАВА 15 НЕМЕТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ

До неметалічних матеріалів належать полімерні матеріали органічні і неорганічні: різні види пластичних мас, композиційні матеріали на неметалічній основі, каучук і гума, клеї, герметики, лакофарбові покриття, а також графіт, скло, кераміка. Їхні різноманітні властивості широко використовуються на практиці. Основою неметалічних матеріалів є полімери, головним чином синтетичні.

15.1. Полімери

15.1.1 Класифікація полімерів

Полімерами називають речовини молекули яких складені із численних елементарних ланок (мономерів) однакової структури (у випадку різнорідних ланок утворюються сополімери). Відносна молекулярна маса полімерів становить від 5000 до 1000000. Між атомами, що входять в основний ланцюжок діють міцні ковалентні зв'язки, а молекули зв'язані або силами Ван-дер-Ваальса, або водневими зв'язками. Властивості полімерів визначаються не тільки хімічним складом молекул, але й їх будовою та взаємним розташуванням.

Природними полімерами є каучук, целюлоза, слюда, азбест, природний графіт. Однак провідною групою є синтетичні полімери.

За складом всі полімери поділяють на **органічні, елементоорганічні та неорганічні**.

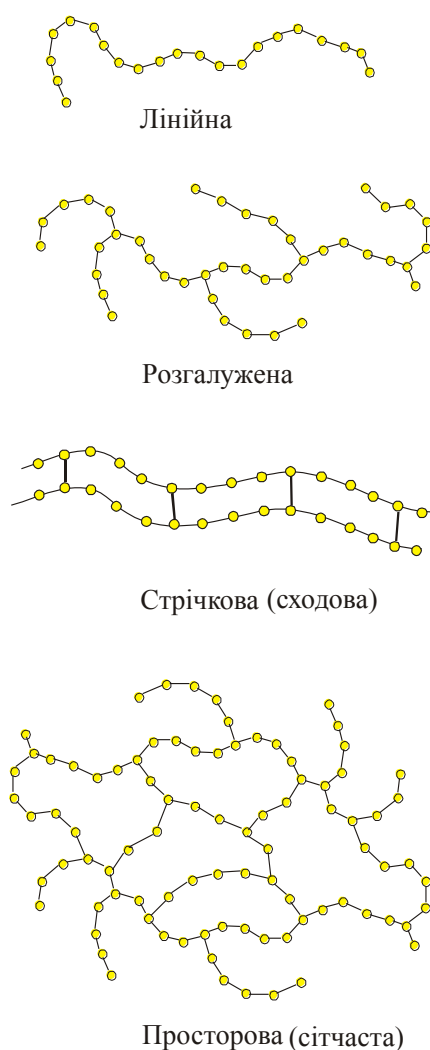
Органічні полімери у свою чергу поділяють на **карболанцюгові** полімери, де основний молекулярний ланцюжок утворений тільки атомами вуглецю та **гетероланцюгові**, де в молекулярному ланцюжці присутні атоми інших елементів. Останні істотно змінюють властивості полімеру. Так, атоми кисню сприяють підвищенню гнучкості ланцюжка, атоми фосфору та хлору підвищують вогнестійкість, атоми сірки надають газонепроникність, атоми фтору, навіть у вигляді радикалів, надають полімеру високу хімічну стійкість і таке ін. Органічними полімерами є смоли та каучук.

Елементоорганічні сполуки містять у складі основного ланцюжка неорганічні атоми (Si, Ti, Al) і органічні радикали (CH₃, C₈H₅, CH₂). Ці радикали надають матеріалу міцність і еластичність, а неорганічні атоми надають підвищену теплостійкість. Представниками їх є

кремнійорганічні сполуки. У природі такі полімери не зустрічаються.

До **неорганічних** полімерів належать силікатне скло, кераміка, слюда, азбест. Їх основу складають оксиди кремнію, алюмінію, магнію, кальцію та ін. У силікатах існують два типи зв'язків: атоми в ланцюжку з'єднані ковалентними зв'язками (Si-O), а ланцюжки між собою - іонними зв'язками. Неорганічні полімери відрізняються більш високою густиною, високою теплостійкістю. Однак скло і кераміка крихкі, погано переносять динамічні навантаження. До неорганічних полімерів належить також карболанцюговий полімер – графіт.

Різноманіття властивостей полімерів обумовлено структурою макромолекул. За формою макромолекул полімери поділяють на **лінійні, розгалужені, стрічкові (сходові), просторові або сітчасті** (рис. 15.1). Лінійні макромолекули полімеру уявляють собою довгі зигзагоподібні або закручені в спіраль ланцюжки.



Гнучкі макромолекули з високою міцністю уздовж ланцюжка та слабкими міжмолекулярними зв'язками забезпечують еластичність матеріалу, його здатність розм'якшуватися при нагріванні, а при охолодженні знову твердіти (поліетилен, поліаміди та ін.).

Розгалужені макромолекули містять відгалуження, що перешкоджає їх щільному пакуванню (поліізобутилен).

Макромолекула сходового полімеру складається із двох ланцюжків, з'єднаних хімічними зв'язками. Сходові полімери мають більш твердий основний ланцюг і мають підвищену теплостійкість, більшу твердість, вони нерозчинні в стандартних органічних розчинниках (кремнійорганічні полімери).

Просторові або сітчасті полімери утворюються при сполученні макромолекул між собою в поперечному напрямі міцними хімічними зв'язками безпосередньо або через хімічні елементи або радикали. У

Рис. 15.1 Можливі форми макромолекул полімерів

результаті утворюється сітчаста структура з різною густиною сітки. Рідкосітчасті (сітчасті) полімери втрачають здатність розчинятися та плавитися, вони мають високу пружність (м'які гуми). Густосітчасті (просторові) полімери відрізняються твердістю, підвищеною теплостійкістю, нерозчинністю. Просторові полімери є основою конструкційних неметалічних матеріалів. До сітчастих полімерів належать також пластинчасті (паркетні) полімери, наприклад графіт.

Природні полімери утворюються в процесі біосинтезу у клітинах живих організмів. За допомогою екстракції, фракційного осадження та інших методів вони можуть бути виділені з рослинної та тваринної сировини. Синтетичні полімери можуть бути одержані в результаті реакції поліконденсації, коли молекули двох різних мономерів об'єднуються, створюючи хімічні групи, що чергуються. Довжина молекул визначається числом активних кінцевих груп ланцюжка доступних для реакції з мономером або активними кінцевими групами інших полімеризованих молекул. Інший спосіб це є ланцюгова реакція полімеризації, де участь приймають тільки молекули одного мономеру. Реакція починається при введенні ініціатора, який викликає розрив подвійних зв'язків молекул мономеру, створюючи групи з вільними хімічними зв'язками. Ці групи швидко реагують з подібними групами іншого мономера або полімерними молекулами. Процес продовжується поки не витрачається ініціатор. Довжина молекули визначається числом молекул мономеру, які можуть бути приєднані до того як буде витрачений ініціатор і всі активні молекули прореагують.

За фазовим станом полімери поділяють на аморфні і кристалічні. Електронно-мікроскопічні та рентгенографічні спостереження показують, що макромолекули в полімерах розташовуються впорядковано, створюючи стійкі відносно механічних впливів так звані надмолекулярні структури.

Аморфні полімери однофазні і побудовані з лінійних молекул, зібраних в пачки або у глобули. Пачка складається з багатьох рядів макромолекул, розташованих послідовно один за одним, а глобула - зі згорнутих у клубки ланцюжків. Глобулярна структура полімерів дає невисокі механічні властивості за рахунок крихкого руйнування за границями глобул. При підвищених температурах глобула розвертається в лінійні утворення, що сприяє підвищенню механічних властивостей полімерів. Структури в цих полімерах термодинаміч-

но нестабільні і характеризуються відносно невеликим часом життя.

Кристалічні полімери утворюються в тому випадку, якщо їх макромолекули досить гнучкі і мають регулярну структуру. Тоді при відповідних умовах можливий фазовий перехід усередині пачки та утворення кристалічних структур із тривимірною впорядкованістю. Будова кристалів визначається елементарною коміркою, один з періодів якої збігається з періодом лінійної молекули. Вектори основних трансляцій мають довжину значно більшу, ніж у металевих кристалах. В основному полімери утворюють кристали нижчих сингоній, але зустрічаються і кубічні (наприклад, $C_{10}H_{16}$ – β -модифікація адмантана, структурний клас $Fm\bar{3}m$, $a = 0,945$ нм).

Кристалічні полімери утворюються у вигляді огранованих монокристалів (рис.15.2), ізотропних і анізотропних (текстурованих)



Рис. 15.2 Огранювання кристалів поліетилену.

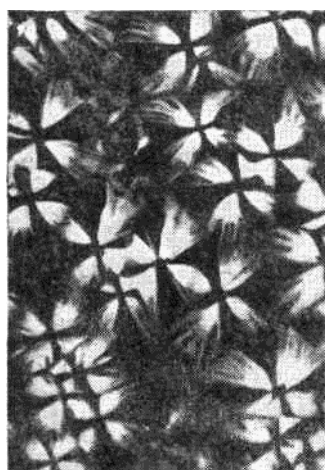


Рис.15.3. Сферолітні структури в поліетиленовій плівці

полікристалів, глобулярних кристалів. Часто утворюється сферолітна структура. (рис. 15.3). Сфероліти складаються із променів, утворених чергуванням кристалічних і аморфних ділянок. Кристалічні структури є термодинамічно стабільними і при відсутності зовнішніх силових полів зберігаються необмежений час (поліетилен, поліпропілен, поліаміди та ін.). Кристалічність надає полімеру більшу твердість і теплостійкість.

Кристалізація полімерів відбувається в певному інтервалі температур. Це пояснюється тим, що, як правило, при низьких температурах полімерні ланцюжки менш рухливі, у результаті чого утворюються тільки невеличкі мало стабільні кристали з низькою температурою плавлення. При підвищенні температури рухливість молекул збільшується, отже утворюються більш крупні і досконалі кристали з більшою температурою плавлення. У звичайних умовах повної кристалізації не відбувається і структура полімерів залишається двофазною. Ступінь кристалічності можна визначити рентгенографічним методом, або калориметричним. В остан-

ньому випадку порівнюються зміни ентропії кристалізації досліджуваного зразка і повністю кристалічного полімеру.

Полімери підрозділяють на полярні та неполярні. Полярність визначається наявністю в їхньому складі електричних диполів. Першою умовою полярності є присутність у полімері полярних зв'язків (угруповань -C1, -F, -ОН), другою - відсутність симетрії в їхній структурі. За полярністю зв'язку $C-H < C-N < C-O < C-F < C-C1$. У неполярних полімерах дипольні моменти груп атомів взаємно компенсуються. Неполярні полімери (на основі вуглеводнів) є високоякісними високочастотними діелектриками, вони мають гарну морозостійкість. Полярність надає полімеру твердість, теплостійкість, але морозостійкість у полярних матеріалів низька.

Полімери по відношенню до нагрівання поділяють на **термопластичні та термореактивні**. Термопластичні полімери при нагріванні розм'якшуються, навіть плавляться, при охолодженні твердіють; цей процес оборотний. Структура макромолекул таких полімерів лінійна або розгалужена.

Термореактивні полімери на першій стадії утворення мають лінійну структуру і при нагріванні розм'якшуються, потім внаслідок протікання хімічних реакцій твердіють (утворюється просторова структура) і надалі залишаються у твердому стані (термостабільному).

15.2. Деякі властивості полімерів

Будова полімерів визначає їх фізико-механічні та хімічні властивості. Так, внаслідок високої молекулярної маси вони нездатні переходити в газоподібний стан, при нагріванні утворювати в'язкі рідини, або зовсім розм'якшуватися, легко розчинятися. Різний ступінь організації надмолекулярних структур полімерів, приводить до значного розкиду їхніх фізико-механічних властивостей.

15.2.1 Механічні властивості полімерів

Полімери можуть перебувати в склоподібному, високоеластичному і в'язкотекучому станах, які є різновидами аморфного стану. Зі зміною температури лінійний або розгалужений полімер може переходити з одного фізичного стану в інший.

Високоеластичний стан властивий тільки полімерам з великою молярною масою, характеризується здатністю матеріалу до значних оборотних змін форми при невеликих навантаженнях (коливаються

ланки, і макромолекула здобуває здатність згинатися). В'язкотекучий стан - це аналог рідкого стану з дуже великою в'язкістю (рухлива вся макромолекула).

Фізичний стан полімеру визначають за характером їх деформації. Деформація полімерів у загальному випадку складається із трьох складових: пружної, високоеластичної і в'язкотекучої. Вони пов'язані з різними молекулярними механізмами: оборотне розтягання хімічних зв'язків і деформація валентних кутів визначають пружність; оборотна зміна конформацій макромолекул обумовлює високоеластичність; необоротне ковзання макромолекул одних відносно одних призводить до в'язкої течії.

На рис.15.4. наведені залежності деформації від температури

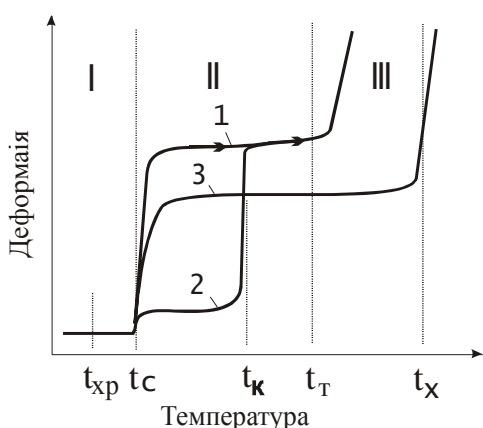


Рис. 15.4. Термомеханічні криві некристалічного лінійного (1), кристалічного (2) та рідко сітчастого (3) полімерів (t_c , t_k , t_T , t_x - температури скловання, кристалізації, початку в'язкої течії, і початку хімічного розкладання відповідно). I-III - ділянки склоподібного, високо еластичного та в'язкотекучого станів

при сталому напруженні для полімерів (*термомеханічні криві*). Для лінійного полімеру, що не кристалізується (крива 1) область I - область звичайних пружних деформацій ($\epsilon = 2-5\%$). При температурі нижчій t_{xp} полімер стає крихким. Руйнування відбувається в результаті розриву хімічних зв'язків у макромолекулі. В області II невеликі напруження викликають переміщення окремих сегментів макромолекул і їхню переорієнтацію в напрямі діючої сили. Після зняття навантаження молекули в результаті дії міжмолекулярних сил приймають вихідну рівноважну форму. Високоеластичний стан характеризується значними оборотними деформаціями (сотні відсотків). Біля точки t_m крім пружної та високоеластичної деформації виникає і пластична.

Кристалічні полімери нижче температури кристалізації t_k - є твердими, але мають різну твердість (див. рис. 15.4, крива 2) внаслідок наявності аморфної частини, яка може перебувати в різних станах. При t_k кристалічна частина плавиться і термомеханічна крива майже стрибкоподібно досягає ділянки кривої 1, яка відповідає високоеластичній деформації для некристалічного полімеру. Рідкосітчасті

полімери (типу гуми) мають термомеханічну криву типу 3. Вузли сітки перешкоджають відносному переміщенню полімерних ланцюжків. У зв'язку із цим при підвищенні температури в'язка течія не наступає, розширюється високоеластична область аж до температур хімічного розкладання полімеру (t_x). Температурні переходи (t_c і t_m) є одними з основних характеристик полімерів.

Залежність напруження від деформації у лінійних і сітчастих полімерах різна. При дії значних напружень у лінійних склоподібних полімерах розвиваються значні деформації, які за своєю природою близькі до високоеластичних. Вони виникають за рахунок деякої рухливості сегментів макромолекул. Ці деформації одержали назву змушено-еластичних, а саме явище - змушеною еластичністю. Змушено-еластичні деформації мають місце в інтервалі температур $t_{xp} - t_c$, а при нагріванні вище t_c вони оборотні (рис. 15.5, а). Максимум на кривій відповідає умові $d\sigma/d\varepsilon = 0$ і називається межею вимушеної еластичності $\sigma_{\varepsilon\varepsilon}$.

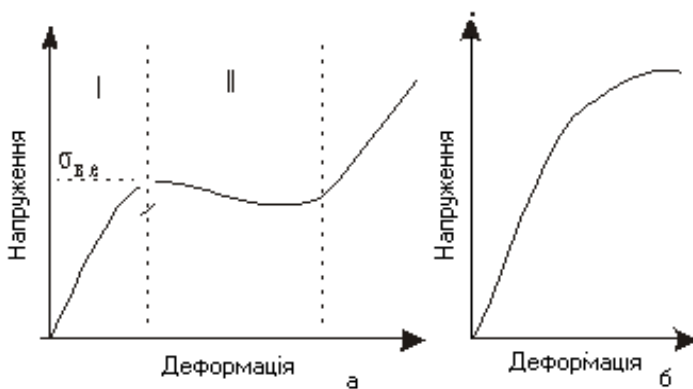


Рис. 15.5. Діаграма розтягу: а) склоподібного полімеру; б) полімеру з щільно сітчастою структурою.

У полімерів із щільною сітчастою структурою під дією навантаження виникає пружна та високоеластична деформація, пластична деформація звичайно відсутня. У порівнянні з лінійними полімерами пружні деформації складають відносно більшу частину, високоеластичні деформацій набагато менші. Природа високоеластичної

деформації, як і в лінійних полімерах, полягає в оборотній зміні конформації полімерної молекули, але максимальна деформація при розтягуванні звичайно не перевищує 5-15 %.

Для кристалічних полімерів залежність напруження від деформації виражається лінією із чіткими переходами (рис.15.6.). Після пружної деформації (ділянка I), на зразку моментально виникає «шийка», після чого подовження зростає при постійному значенні сили до значної величини. На цій стадії шийка (ділянка II) подовжується за рахунок більш товстої частини зразка. Після того як весь зразок перетвориться в шийку, процес переходить у третю стадію (ділянка III), що закінчується розривом. За своєю структурою



Рис. 15.6. Залежність напруження від деформації для кристалічного лінійного полімеру

та властивостями шийка відрізняється від вихідного зразка: елементи кристалічної структури тут орієнтовані в одному напрямі.

15.2.2 Орієнтаційне зміцнення

При повільному розтягуванні полімерів, що перебувають у високоеластичному або в'язкотекучому стані, їх макромолекули та елементи надмолекулярних структур орієнтуються в силовому полі і набувають упорядковану структуру в порівнянні з неорієнтованими. Після того як досягнута бажана ступінь орієнтації, температуру знижують нижче t_c в наслідок чого отримана структура фіксується.

У процесі орієнтації зростає міжмолекулярна взаємодія, що призводить до підвищення t_a , зниження t_{xp} і особливо до підвищення міцності. Властивості матеріалу стають анізотропними. Одноосьову орієнтацію створюють при одержанні волокон, труб, а багатоосьову - у процесі одержання плівок. Міцність при розриві в напрямі орієнтації збільшується в 2-5 рази, а у перпендикулярному напрямі вона зменшується на 50-70%. Модуль пружності в напрямі одноосьової орієнтації збільшується приблизно в 2 рази.

15.2.3 Релаксаційні властивості полімерів

Механічні властивості полімерів залежать від часу дії та швидкості прикладення навантажень. Під дією прикладених напружень відбувається як розпрямлення та розкручування ланцюжків (змінюється їх конформація), так і переміщення макромолекул, пачок і інших

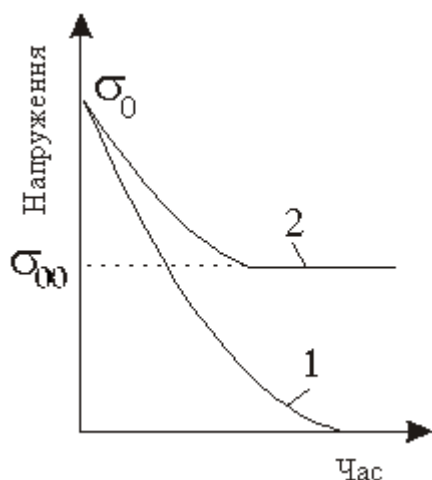


Рис.15.7. Релаксація напруження для розтягнутого лінійного (1) та сітчастого (2) полімерів.

надмолекулярних структур. Все це вимагає певного часу, і встановлення рівноваги (релаксація) досягається не відразу (від 10^4 с до декількох діб та місяців). Напруження у залежності від типу полімеру прямує до нуля, або до деякого рівноважного значення σ_∞ (рис.15.7)

15.2.4 Старіння полімерів

Під старінням полімеру розуміють його зміну фізико-механічних властивостей викликану розвитком у масі полімеру різних хімічних реакцій пов'язаних з окислюванням, утворенням вільних радикалів і деполімеризацію з одиничними розривами ланцюжків або виникненням поперечних зв'язків під дією зовнішніх факторів. Розрізняють старіння теплове, світлове, озонне та атмосферне. Процеси старіння прискорюються під дією механічних напружень.

Якщо переважає деструкція, то полімер розм'якшується, виділяються летучі речовини (наприклад, у натуральному каучуку), при структуруванні підвищуються твердість, крихкість, спостерігається втрата еластичності (бутадієновий каучук, полістирол). При високих температурах (473-773 К і вище) відбувається розкладання органічних полімерів, при цьому піроліз полімерів, супроводжується випаровуванням летучих речовин зі всього об'єму речовини.

Стабільні до термодеструкції полімери, що мають високу теплоту полімеризації (поліетилен, поліфеноли), а також полімери з полярними заступниками (фторполімери). Стійки до озону кремнійорганічні сполуки.

Для вповільнення процесів старіння в полімерні матеріали додаються стабілізатори (різні органічні речовини), антиоксиданти (аміни, феноли та ін.).

15.2.5 Радіаційна стійкість полімерів

Під дією іонізуючих випромінювань у полімерах відбуваються іонізація і порушення, які супроводжуються розривом хімічних зв'язків та утворенням вільних радикалів. Це приводить до перебудови структури за рахунок процесів зшивання або деструкції. При зшиванні збільшується молекулярна маса, підвищуються теплостійкість і механічні властивості. При деструкції, навпаки, молекулярна маса знижується, підвищується розчинність, зменшується міцність.

Структуруються такі полімери як поліетилен, поліпропілен, полістирол, фенолоформальдегідні та епоксидні смоли, полівінілхлорид та ін. Деструктуються політетрафторетілен, політрифтор хлоретілен, нітроцелюлоза, поліметилметакрилат. Для підвищення радіаційної стійкості в полімери вводять антиради (ароматичні аміни, феноли, що дають ефект розсіювання енергії).

15.2.6 Адгезія

Адгезією називається злипання різнорідних тіл, приведених у контакт. Кількісно адгезія оцінюється питомою силою (H/m^2) руйнування сполуки, що називається адгезійною міцністю.

На здатності полімерів до адгезії засноване їхнє використання як плівкоутворювальні матеріали (клеї, герметики, покриття), а також при одержанні наповнених і армованих полімерних матеріалів.

Для пояснення адгезії запропоновані наступні теорії: адсорбційна, електрична та дифузійна. В адсорбційній теорії вважається, що плівка втримується на поверхні матеріалу в результаті дії міжмолекулярних сил, аналогічно адсорбції. У рамках електричної теорії вважається, що адгезія - результат дії електростатичних і ван-дер-ваальсових сил. Електростатичні сили визначаються подвійним електричним шаром, що завжди виникає при контакті різнорідних тіл. У дифузійній теорії передбачається, що при утворенні зв'язку між неполярними полімерами електричний механізм адгезії неможливий і адгезія обумовлюється переплетенням макромолекул поверхневих шарів у результаті їх взаємодифузії.

15.3 Пластичні маси

15.3.1 Загальні відомості

Пластмасами називають штучні матеріали, що одержують на основі органічних полімерів. Пластмаси, отримані на основі термопластичних полімерів, називають **термопластичними або термопластами**, а отримані на основі термореактивних смол - **терморективними або реактопластами**.

Термопласти випускають як без наповнювача, наприклад поліетилен, органічне скло та ін., так і з наповнювачами у вигляді мінеральних і синтетичних волокон (органопласти).

Терморективні полімери після твердіння та переходу в термостабільний стан крихкі, тому вони, в основному, не мають самостійного застосування, а використовуються як сполучні (матриці) при одержанні полімерних композиційних матеріалів.

Загальними особливостями пластмас є: мала густина (до $2 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{m}^3$); низька теплопровідність ($0,1-0,3 \text{ Вт}/(\text{м К})$); гарні електроізоляційні властивості; висока хімічна стійкість; фрикційні й антифрикційні властивості; значне теплове розширення. Міцність силових

пластиків порівнянн з міцністю сталі і навіть вища. Пластмаси мають гарні технологічні властивості. Недоліками пластмас є невисока теплостійкість, низькі модулі пружності в порівнянні з металами, а для деяких пластмас схильність до старіння.

В основі термопластів лежать полімери з лінійною або слабо розгалуженою структурою. Вони можуть піддаватися повторній переробці при нагріванні. Менш термостійкі термопласти вже при 333-343 К різко знижують свої фізико-механічні властивості, більше теплостійкі структури можуть працювати до 423-523 К, а термостійкі із твердими ланцюжками та циклічними структурами стійкі до 673-873 К. При тривалому статичному навантаженні в термопластах з'являється вимушено-еластична деформація і їх міцність знижується. Зі збільшенням швидкості деформування не встигає розвиватися високоеластична деформація і з'являється твердість, іноді навіть крихке руйнування. Більш міцними і твердими є кристалічні полімери. Межа міцності термопластів становить 10-100 МПа, модуль пружності $(1,8-3,5) \cdot 10^3$ МПа. Вони добре чинять опір утомі, їхня довговічність вища, ніж у металів.

Розглянемо деякі пластмаси, що знайшли широке використання.

15.3.2 Неполлярні термопласти

Поліетилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ - продукт полімеризації газу етилену. Залежно від умов одержання поліетилен має різний ступінь кристалічності (від 55 до 95 %) і різну густину. Чим вища густина та кристалічність поліетилену, тим вища міцність і теплостійкість матеріалу. Довгостроково поліетилен можна застосовувати в інтервалі температур від 203 К і до 333-373 К. Поліетилен хімічно стійкий і при нормальній температурі не розчинюється в жодному з відомих розчинників. Недоліком поліетилену є його схильність до старіння. Для захисту від старіння в поліетилен вводять стабілізатори та інгібітори (2-3 % сажі сповільнюють процеси старіння у 30 разів). Під дією іонізуючого випромінювання поліетилен твердіє: здобуває більшу міцність і теплостійкість.

Поліетилен застосовують для виготовлення труб, литих і пресованих несилкових деталей, плівок. Він служить покриттям на металах для захисту від корозії, вологи, як електричні ізолятори.

Поліпропілен $(-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-)_n$ – твердий, хімічно стійкий, нетоксичний матеріал, що зберігає форму до температури 423 К. Поліпропіленові плівки і волокна міцні й еластичні. Недоліком поліпропілену є його невисока морозостійкість (до -263, 253 К) і схильність до старіння. Поліпропілен застосовують для виготовлення труб, конструкційних деталей автомобілів, холодильників, корпусів насосів, різних ємностей та ін. Плівки використовують у тих же цілях, що і поліетиленові.

Полістирол $(-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-)_n$ - твердий, прозорий, аморфний полімер, що добре фарбується та розчинюється у бензолі. Недоліками полістиролу є його невисока теплостійкість, схильність до старіння та утворенню тріщин.

З полістиролу виготовляють деталі для радіотехніки і приладів, деталі машин, ємності для води та хімікатів, плівки для електроізоляції.

Фторопласт-4 (фторлон-4) політетрафтор етилен $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ є аморфно-кристалічним полімером (ступінь кристалічності від 45 до 85%). Тривалий час може працювати при температурі 533 К, і руйнується при температурі вище 688 К. Аморфна фаза має високу еластичність, що зберігається навіть при температурах близьких до абсолютного нуля температур. Фторопласт-4 стійкий до дії розчинників - кислот, лугів, окислювачів, а руйнується тільки під дією розплавлених лужних металів і елементарного фтору. Це найбільш високоякісний діелектрик, крім того, пластик не змочується водою. Він має дуже низький коефіцієнт тертя ($\mu = 0,04$), що не залежить від температури. Фторопласт-4 не переходить у в'язко текучий стан, що утрудняє виготовлення виробів з нього звичайними методами.

Недоліком фторопласта-4 є виділення токсичного фтору при високій температурі. Фторопласт-4 застосовують для виготовлення труб, вентилів, кранів, насосів, мембран, ущільнювальних прокладок, манжет, сильфонів, радіотехнічних деталей, антифрикційних покриттів на металах (підшипники, втулки). З різновиду фторопласта 4 (фторопласт-42) виготовляють волокно та плівку фторлон. Фторлонова тканина не горить, хімічно стійка, застосовується для ємностей, рукавів, спецодягу, діафрагм та ін.

15.3.3. Полярні термопласти

Фторопласт-3 (фторлон-3) політрифторхлоретілен $(-\text{CF}_2-\text{CFC1-})_n$. Введення атома хлору порушує симетрію ланок макромолекул. Тому, матеріал стає полярним, діелектричні властивості знижуються, але з'являється пластичність і полегшується переробка матеріалу у виробі. Фторопласт-3, повільно охолоджений після формування, має кристалічність близько 80-85 %, а загартований – 30-40 %. Інтервал робочих температур від 168 К до 343 К. Він стійкий до дії кислот, окислювачів, розчинів лугів і органічних розчинників. Модифікований політрифторхлоретілен - фторопласт-3М має більшу теплостійкість (робоча температура 423-443 К), він більш еластичний і легше формується, ніж фторопласт-3.

Фторопласт-3 використовують як низькочастотний діелектрик, крім того, з нього виготовляють труби, шланги, клапани, насоси, захисні покриття металів та ін.

Органічне скло - це аморфний термопласт на основі складних ефірів акрилової та метакрилової кислот, прозорий у видимому та ультрафіолетовому діапазонах. Має густину $1,18 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ (що в 2 рази менше густини силікатного скла), високу стійкість до дії розведених кислот і лугів, вуглеводневих палив. При температурі 353 К органічне скло починає розм'якшуватися. Його старіння у природних умовах протікає повільно. Недоліком є невисока твердість.

Підвищення термостійкості та міцності органічного скла досягається не орієнтуванням, а шляхом полімеризації з іншими полімерами одержують частково зшити структуру (термостабільне скло).

Органічне скло використовують у літакобудуванні, автомобілебудуванні. З нього виготовляють світлотехнічні деталі, оптичні лінзи та ін.

Полівінілхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl-})_n$ це аморфний полімер, що має високі електроізоляційні властивості і не підтримує горіння. Непластифікований твердий полівінілхлорид називається вініпластом. Вініпласт має високу міцність і пружність. З нього виготовляють труби, деталі вентиляційних установок та теплообмінників, захисні покриття для металу, лицевальні плитки. Його недоліками є низька довтривала міцність і низька робоча температура (333-343 К), крихкість при низьких температурах. При введенні пластифікатора одержують поліхлорвініловий пластикат, що має морозостійкість до 223 К і температуру розм'якшення 433-468 К. Він застосовується для ізоляції проводів і кабелів, ущільнювальних прокладок.

Поліаміди - це пластмаси (капрон, нейлон, анід та ін.) із загальною формулою $(-NH-CO-(CH_2)_m-NH-CO-(CH_2)_n-)$, де метиленові групи $(-CH_2-)$ повторюються від 2 до 10 разів. Між групами CO і NH, які належать різним ланцюжкам, виникає водневий зв'язок, що сприяє утворенню регулярної структури та підвищує температуру плавлення до 483 – 537 К. При одноосьовій орієнтації утворюються поліамідні волокна, нитки, плівки.

Поліаміди мають низький коефіцієнт тертя ($\mu < 0,05$). Вони удароміцні та здатні поглинати вібрацію, стійкі до лугів, бензину, спирту. Недоліками поліамідів є деяка їх гігроскопічність та схильність до старіння внаслідок окислення при переробці. З поліамідів виготовляють шестірні, втулки, підшипники, болти, гайки, шківни та ін.

Поліуретани містять уретанову групу $(-NH-COO-)$. Залежно від вихідних речовин, що застосовуються при одержанні поліуретанів, вони можуть мати різні властивості: бути твердими, еластичними і навіть термореактивними. Властивості поліуретану близькі до властивостей поліамідів. Область їх робочих температур від – 200 К до 443 К. З поліуретану одержують малогігроскопічні і хімічно стійкі плівки та волокна.

Поліетилентерефталат (лавсан, майлар, терілен) - складний полієфір. Лавсан є кристалічним полімером; при швидкому охолодженні розплаву можна одержувати аморфний полімер, що при нагріванні понад 353 К починає кристалізуватися. Температура плавлення лавсану 528-530 К, морозостійкість до 223 К. Він є діелектриком і має високу хімічну стійкість. З лавсану виготовляють шестірні, кронштейни, канати, ремені, тканини, плівки, волокна та ін.

Полікарбонат (дифлон) - складний полієфір вугільної кислоти. Це кристалічний полімер, якому при плавленні і наступному охолодженні можна надати аморфну структуру. Такий матеріал стає склоподібним і прозорим. Полікарбонату властива гнучкість і одночасно міцність і твердість у великому діапазоні температур. Полікарбонат хімічно стійкий до розчинів солей, розведеним кислотам і лугам, ма-слам; руйнується міцними лугами. З полікарбонату виготовляють гнучкі і міцні плівки, шестірні, підшипники, авто- та радіодеталі тощо. Його використовують в криогенній техніці для роботи в середовищі рідких газів.

Поліарілати - складні гетероланцюгові полієфіри. Їм властиві висока термічна стійкість і морозостійкість (до 173 К), гарні показники міцності, хімічної стійкості, антифрикційні властивості. Поліа-

рілати використовуються для виробництва підшипників, що працюють у вакуумі без застосування мастильного матеріалу, а також як ущільнювальні матеріали в буровій техніці.

Пентапласт є хлорованим простим поліефіром. Він повільно кристалізується. Міцність пентапласту близька до міцності вініпласту, але він витримує температуру 676 К і добре формується. Пентапласт нехладотекуч, стійкий до стирання, має задовільні електроізоляційні властивості, водостійкий. За хімічною стійкістю він займає проміжне положення між фторопластом і вініпластом. З пентапласту виготовляють труби, клапани, деталі насосів і точних приладів, ємності, плівки та захисні покриття на металах.

Поліформальдегід - простий поліефір - лінійний полімер, що має в ланцюзі кисень $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$. Підвищена кристалічність (75 %) і надзвичайно щільне пакування кристалів дають сполучення таких властивостей, як твердість, висока ударна в'язкість і пружність. Температурний інтервал застосування полімеру від 233 до 403 К; він водостійкий, стійкий до мінеральних масел і бензину. Поліформальдегід використовують для виготовлення зубчастих передач, шестірень, підшипників, клапанів, деталей автомобілів та ін.

Термостійкі пластики. У цих полімерах феніленові ланки чергуються із гнучкими ланками (амідними, сульфідними та ін.). Температура їх експлуатації досягає 673 К. Крім полімерів із гнучкими ланками існують полімери із твердими ланцюгами, у які вводяться стійкі гетероцикли. Циклічні структури стійкі до 873 К і вище.

Практичний інтерес мають ароматичні поліаміди, поліфеніленоксид, полісульфон і гетероциклічні полімери - полііміди та полібензімідазолі.

Ароматичний поліамід - фенілон - містить фенільні радикали, з'єднані групами $-\text{NH}-\text{CO}-$. Це лінійний гетероланцюжковий полімер, здатний кристалізуватися та довгостроково працювати при температурі 523 - 533 К ($t_{\text{пл}} = 703$ К). Фенілон морозостійкий (навіть при температурі рідкого азоту), має підвищену радіаційну, хімічну стійкість та зносостійкість. З фенілону виготовляють підшипники, ущільнювальні деталі, зубчасті колеса, радіодеталі. З нього одержують плівки, волокна, папір (номекс).

Арилокс - Поліфеніленоксид - простий ароматичний поліефір, аморфний, важко кристалізується, за термічною стабільністю поступається фенілону. Його можна довгостроково застосовувати при температурах 400-420 К. Має високу хімічну стійкість, низьке водопог-

ливання, гарні фізико-механічні характеристики. З полі феніленоксиду виготовляють деталі устаткування, хірургічні інструменти, ізоляцію на високочастотних установках.

Полісульфон - простий ароматичний полієфір, у макромолекулах якого між феніленовими групами є ланки - SO_2 - (підвищують стійкість до нагрівання), групи -O-, -C(CH₃)₂ - (зменшують жорсткість). Це аморфний полімер. Матеріал термічно стабільний, хімічно стійкий, за механічними властивостями близький до поліфеніленоксиду. Полісульфон застосовують у вигляді плівок, литих виробів і покриттів для експлуатації при температурі від 170 до 450 К (в інертній атмосфері до 673 К). З нього виготовляють деталі автомобілів, верстатів, побутових машин, електротехнічних виробів.

Полііміди - ароматичні гетероциклічні полімери. Ланцюжок макромолекул містить амідні цикли та ароматичні ядра, з'єднані гнучкими зв'язками -O-, -CO-. Залежно від структури полііміди можуть бути термопластичними та термореактивними. Найбільше практичне застосування одержали лінійні полііміди. Полііміди відрізняються високими механічними і електроізоляційними властивостями, широким діапазоном робочих температур (від 70 до 570 К), стійкістю до радіації. На основі поліімідів одержують плівки, що за міцністю не уступають лавсановим. Полііміди є стійкими до дії розчинників, масел, слабких кислот; руйнуються при тривалому впливі киплячої води та водяного пару. Вони можуть довгостроково працювати у вакуумі при високих температурах. Полііміди мають високі механічні властивості, стійкі до стирання, мають низький коефіцієнт тертя. Їх використовують як матеріал конструкційного, антифрикційного та електроізоляційного призначення.

Полібензімідазоли є ароматичними гетероциклічними полімерами. В основному ланцюзі макромолекул утримуються бензімідазолні цикли. Полімери можуть мати кристалічну або аморфну будову, бути термопластичними та термореактивними. Зшита структура виникає при введенні агентів, що зшивають. Полібензімідазоли мають високу термостійкість (температура розкладання на повітрі 573-873 К), гарні міцнісні та діелектричні властивості. Волокна вогнестійкі та термостійкі. Полібензімідазоли застосовують у вигляді плівок, волокон, тканин для спеціальних костюмів. Композити на основі полібензімідазолів можуть використовуватися в якості абляційних термозахисних матеріалів. Одержують також композитні антифрикційні матеріали, що мають високу термостійкість і самозмащувальні властивості.

15.3 Композиційні матеріали

15.3.1 Полімерні композиційні матеріали

Композити, це матеріали з металевою, керамічною або полімерною основою (матрицею) із заданим розподілом у ній зміцнювачів різної природи.

Прообразом сучасних композиційних матеріалів є залізобетон. Бетон застигає навколо сталевих арматур і утворює своєрідний моноліт у якому бетон сприймає в основному стискаючі навантаження, а арматура - ті, що розтягують. Варто підкреслити, що композит має нові (у порівнянні зі складовими його компонентами) властивості. Останнє і є основною метою при створенні композиційних матеріалів.

Основними властивостями матеріалів, що визначають якість роботи конструкцій є межа міцності, модуль пружності і густина. При розрахунках звичайно користуються питомою міцністю і питомим модулем пружності. Це відношення межі міцності і модуля пружності до питомої ваги. Якщо розділити питому міцність на прискорення вільного падіння, то ми отримаємо максимальну довжину нитки з матеріалу постійного перетину, яка може висіти вертикально вниз, без обриву під своєю власною вагою. Враховуючи розмірність цих величин, питома міцність і питомий модуль пружності вимірюються в кілометрах, тобто мають розмірність довжини. Сучасні сталі мають питомі міцності порядку 25-32 км, а питомі модулі пружності – 2500-2600 км. Ці значення є майже граничними для металевих конструкційних матеріалів. Деяким виключенням є алюміній-літійові сплави. Введенням літію до складу алюмінієвих сплавів вдається знизити їхню густину на 8-12 % зберігаючи при цьому міцність і навіть трохи підвищуючи модуль пружності.

Питома міцність деяких сучасних композиційних матеріалів досягає 100 км, а питомий модуль пружності - 10^4 км. Розвиток тріщин втомі у композитах відбувається у 100 разів повільніше, ніж у будь-якому звичайному сплаві.

Широкий спектр самих різних за властивостями волокон і сполучних матеріалів дозволяє створювати нові композити з заданими властивостями. Досягається це не тільки варіюванням складу композитів, але і шляхом оптимального розташування волокон у каркасах майбутніх виробів.

У залежності від типу сполучного матеріалу композити поділяються на **полімерні, металеві і керамічні**.

У полімерних композитах як сполучні застосовують різні термопласти, наприклад поліаміди, полікарбонат, а також термореактивні фенолоформальдегідні, кремнійорганічні, епоксидні смоли, неграничні поліефіри та їх різні модифікації, у які іноді вводяться пластифікатори, затверджувачі, прискорювачі або сповільнювачі, розчинники.

Як армуючі наповнювачі використовуються скляні або органічні волокна, азбест, тканини, папір та ін. Залежно від форми частинок наповнювача полімерні композиційні матеріали можна розділити на **порошкові, волокнисті та шаруваті**.

Пластмаси з порошковими наповнювачами є композиціями термореактивного полімеру з органічними (деревне борошно) або мінеральними (мелений кварц, азбест, слюда, графіт та ін.) порошками. Порошкові пластмаси ізотропні, мають невисоку механічну міцність і низьку ударну в'язкість, задовільні електроізоляційні показники. Їх застосовують для несилкових конструкційних і електроізоляційних деталей.

Полімерні композити з волокнистими наповнювачами виготовляють на основі термопластів і реактопластів, а як наповнювачі застосовують скляні, азбестові полімерні та інші волокна.

В 20-х роках минулого сторіччя А.П. Александров і С.Н. Журков досліджуючи скляні волокна знайшли, що при зменшенні діаметра їх міцність зростає у десятки разів. Так, волокно діаметром 22 мкм має міцність 22 кг/мм^2 , а діаметром 2,5 мкм – уже 560 кг/мм^2 . Таке зміцнення пов'язане зі зменшенням кількості дефектів у тонких нитках. Саме з цієї причини увага фахівців була залучена до волокон, ниток, тобто до тіл малого поперечного перерізу. Волокна почали виготовляти з бору, вуглецю, оксиду алюмінію, карбїду кремнію. Так, вуглецеві волокна, будучи в 5 разів легші сталі, у 3 рази перевершують міцність її кращих сортів.

У 1971-му році американська хімічна компанія «Дюпон» виготовила перші партії армідних волокон типу **кевлар**. За своєю хімічною структурою кевлар близький до капрону і нейлону, але якщо останні формують з розплаву, то армідні волокна одержують розчиненням синтетичних смол у сірчаній кислоті з пропущенням розчину через фільтри діаметром соті частини міліметра. Після спеціальної термообробки волокно здобуває високу міцність і твердість. З волокон кевлару виготовляють тканини найрізноманітнішого плетіння – одношарові і багатошарові, із простим і складним переплетенням, що забезпечує потрібні експлуатаційні властивості майбутнього композиційного матеріалу.

Останнім часом поряд із синтетичними волокнами у виробництві композитів використовуються безперервні базальтові волокна. Однак лідером серед армуючих матеріалів є скляне волокно.

У скловолокнітах як зміцнювач використовується безперервне або коротке волокно діаметром 5-20 мкм. Неорієнтовані скловолокніти містять коротке волокно і мають ізотропні механічні характеристики. Це дозволяє пресувати з них деталі складної форми. Орієнтовані скловолокніти містять наповнювач у вигляді довгих волокон,

що розташовуються орієнтовано окремими пасмами і ретельно склеюються сполучним полімером. Це забезпечує високу міцність склопластику.

Скловолокніти залежно від виду сполучного можуть працювати при температурах від 213 до 473 К, витримувати значні інерційні перевантаження. Іонізуючі випромінювання мало впливають на їх механічні та електричні властивості. З них виготовляють деталі високої точності.

Асбоволокніти виготовляються на основі фенолоформальдегідних смол з наповнювачем з волокон азбесту. Перевагою асбоволокнітів є підвищена теплостійкість (понад 470 К), стійкість до кислих середовищ і високі фрикційні властивості. Асбоволокніти використовують для виготовлення гальмових пристроїв гальмування, кислототривких ємностей, труб.

Волокніти являють собою композиції з волокнистого бавовняного наповнювача, просоченого фенолоформальдегідним сполучником. Застосовують для виготовлення деталей, що працюють на вигин і крутіння (рукоятки, шківни, маховики і таке ін.).

Шаруваті пластмаси. Шаруваті пластмаси є силовими конструкційними та виробничими матеріалами. Листові наповнювачі, покладені шарами, надають пластику анізотропність. Матеріали випускають у вигляді листів, плит, труб, заготовок, з яких механічною обробкою одержують різні деталі.

У **склотекстолітах** застосовують як наповнювач скляні тканини або неткані орієнтовані матеріали (нитки яких не перегинаються). Склотекстоліт на фенолоформальдегідному сполучнику має високі електроізоляційні властивості. Склотекстоліти на основі кремнійорганічних смол мають відносно невисоку механічну міцність, але відрізняються високою теплостійкістю і морозостійкістю, мають стійкість до окислювачів і інших хімічно активних реагентів, не викликають корозії металів. Епоксидні сполучники забезпечують склотекстолітам найбільш високі механічні властивості і дозволяють виготовляти з них великогабаритні деталі. Великогабаритні деталі також виготовляють зі склотекстолітів на основі ненасичених полієфірних смол.

Залежно від складу, структури і технології одержання механічні властивості склопластиків можуть змінюватися на 7 – 15%. Ступінь анізотропії міцності склопластиків на розрив у поздовжньому та поперечному напрямках може досягати 10, що значно вище, ніж для мета-

лів. Анізотропія пружних властивостей виражена слабкіше. Довгостроково, не знижуючи міцності, склопластики можуть працювати при температурі 470-670 К, однак короткочасно протягом декількох десятків секунд склопластики витримують кілька тисяч градусів, являючись абляційними теплозахисними матеріалами. Вони застосовуються в авіаційній і ракетній техніці.

Деякі склотекстоліти мають витривалість при вигині до $1,5 \cdot 10^7$ циклів. Склопластики мають високу демпферну здатність, добре працюють при вібраційних навантаженнях. Односпрямовані скловолоніти на високомодульних волокнах мають питому міцність 95 км.

Склопластики застосовуються в різних галузях техніки. З них виготовляють несучі деталі літальних апаратів, кузови та кабіни автомобілів, автоцистерни, залізничні вагони, корпуси човнів, захисні огороження, вентиляційні труби, контейнери та ін.

Гетинакс отримують на основі модифікованих фенольних, аніліноформальдегідних і карбамідних смол і різних сортів паперу. Гетинакс можна застосовувати при температурі до 605-415 К. Він стійкий до дії хімікатів, розчинників, харчових продуктів: використовується для внутрішнього облицювання пасажирських кабінів літаків, залізничних вагонів, кают суден, у будівництві.

Текстоліт складається зі спресованої бавовняної тканини просоченої терморезистивними смолами. Він добре поглинає вібраційні навантаження. Текстоліт як конструкційний матеріал застосовують для виготовлення зубчастих коліс, при цьому шестеренні передачі працюють безшумно при частоті обертання до $30\,000 \text{ хв}^{-1}$. Текстолітові вкладки підшипників служать в 10-15 разів довше бронзових. Однак робоча температура текстолітових підшипників невисока (350-360 К). Вони застосовуються в прокатних станах, відцентрових насосах, турбінах тощо.

Деревношаруваті пластики (ДСП) складаються з тонких листів дерева, просочених феноло- і крезольно-формальдегідними смолами спресованих у листи. Вони мають високі фізико-механічні властивості, низький коефіцієнт тертя і з успіхом замінюють текстоліт, а також кольорові метали та сплави. Із ДСП виготовляють шестірні, підшипники, шківни, втулки, повзуни лісопильних рам, корпуси насосів, деталі автомобілів і залізничних вагонів, човнів, деталі текстильних машин, матриці для штампування. Недоліком ДСП є чутливість до вологи.

Асботекстоліт містить 38-43 % сполучного, інше - азбестова тканина. Асботекстоліт є конструкційним, фрикційним і термоізоляційним матеріалом. Найбільш високу теплостійкість має матеріал на кремнійорганічному сполучному (573 К), а механічна міцність вища у фенольних асбопластиків. З асботекстоліту виготовляють лопатки ротацийних бензонасосів, фрикційні диски, гальмові колодки. Асботекстоліт витримує короткочасно високі температури і застосовується як теплозахисний та теплоізоляційний матеріал (протягом 1-4 год. витримує температуру 523-773 К та короткочасно 3200 К і вище).

15.3.2 Полімерні композити з вуглецевими волокнами (вуглепластики)

У вуглепластиках зміцнювачами є вуглецеві волокна. Крім чудових міцнісних характеристик вуглепластики мають високу радіаційну стійкість, високу теплопровідність та морозостійкість, низький коефіцієнт термічного розширення, високу міцність втоми, низьку енергоємність. Їх вібростійкість у 2 рази вища, ніж алюмінієвих сплавів і в 8-9 разів вища, ніж у сталях. Одним з головних недоліків вуглепластиків є висока вартість.

Властивості вуглепластиків залежать від характеристик зміцнювача. Механічні властивості вуглецевих волокон визначаються як методом їх одержання, так і властивостями вихідної сировини. Вихідною сировиною для вуглецевого волокна служать в основному хімічні пан-волокна. Шляхом термічної обробки в середовищі азоту або аргону з них одержують вуглецеві волокна міцністю 500 -700 кг/мм² (330-540 км) і модулем пружності 50-80 тис. кг/мм² (57 тис. км). Густина вуглецевих волокон $(1,3- 1,6) \cdot 10^3$ кг/м³. За теплопровідністю вони близькі до металів, і набагато перевершують нержавіючі сталі за корозійною стійкістю в деяких середовищах. Зараз одержують відносно дешеві, але гірші за якістю, вуглецеві волокна з кам'яновугільної та нафтової сировини.

Робочі температури вуглепластиків з матрицями з полімерних смол не перевищують 473 К.

15.3.3. Газонаповнені пластмаси

Газонаповнені пластмаси складаються із твердого полімеру - сполучника, яке утворює стінки комірок, або пори наповнені газом - наповнювачем. Використовують як термореактивні, так і термопластичні полімери. Така структура обумовлює надзвичайно малу густину і високі тепло-звуко-ізоляційні характеристики матеріалу. Газонаповнені пластмаси поділяють на пінопласти, поропласти та стільникопласти.

Пінопласти – матеріали, де газоподібні наповнювачі ізольовані один від одного тонкими шарами полімеру. Загальна густина пінопластів коливається від 20 до 300 кг/м³. Замкнено-ноздрювата структура забезпечує гарну плавучість і високі теплоізоляційні властивості пінопластів. Коефіцієнт теплопровідності у них низький (від 0,003 до 0,007 Вт/м·К). Міцність пінопластів невисока і залежить від густини матеріалу.

Найбільш розповсюдженими термопластичними пінопластами є пінополістирол і пінополівінілхлорид, які можуть використовуватися при температурах 213-333 К. Терморезистивні пінопласти на основі фенолоформальдегідної смоли та фенолокаучукові працюють до температур 393-433 К, а пінопласт на кремнійорганічній основі короткочасно витримує температуру 573 К.

Пінопласти застосовують для теплоізоляції приміщень, холодильників, труб, тощо, для додання плавучості. Пінопласт, будучи легким заповнювачем, підвищує питому міцність, твердість і вібростійкість конструкцій. М'які й еластичні пінопласти (типу поролону) застосовують для амортизаторів, м'яких сидінь, губок.

Поропласти (губчаті матеріали) з відкритою пористою структурою, внаслідок чого присутні в них газоподібні включення вільно сполучені один з одним і з навколишньою атмосферою. Внаслідок такої структури вони володіють значним водопоглинанням.

Стільникопласти виготовляють із тонких гофрованих листових матеріалів, (різні тканини, просочені фенолоформальдегідним, поліімідним і ін. сполучниками), які склеюють у вигляді стільникової структури. Стільникопласти використовують як легкі заповнювачі в панелях, що складаються із шарів стільникопласта та приклеєної до них несучої обшивки. Стільникопласти мають високі теплоізоляційні та електроізоляційні властивості. Їх застосовують для виготовлення панелей в авіа- і суднобудуванні для несучих конструкцій, при створенні зовнішнього теплозахисту та теплоізоляції космічних кораблів, посудин у криогенній техніці, в антенних обтічниках літаків і ін.

15.3.3 Композити з керамічною основою

До керамічних композитів відноситься широкий клас матеріалів основу яких складає кераміка, яка утворюється в процесі спеціальних технологічних процесів.

Широкого застосування набули вуглець-вуглецеві композити, які також відносять до керамік. Тут вихідною сировиною для матриці служать терморезистивні полімерні смоли. Ними просочують вуглецеві волокна, потім вони укладаються у заданому напрямі і нагріваються в інертному середовищі. Смола обвуглюється, перетворюючись у вуглець. Суміш волокон і вуглецю, що отримали, знов просочують полімерними смолами і обвуглюють. Операцію повторюють кілька разів. У результаті одержують матеріал який зберігає міцність до температури 2273 К. Одним з основних недоліків вуглець-вуглецевих композитів є здатність до окислення при високих температурах. Тому ці матеріали захищають тонким шаром кераміки.

Як матрицю також часто використовують карбід кремнію, нітрид кремнію, скло, ситали. Армування проводять волокнами з карбіду та нітриду кремнію, вуглецевими та металевими волокнами. Волокна відрізняються не тільки за хімічним складом, але і за довжиною: існують нитковидні кристали (вуси), короткі волокна і дуже довгі (безперервні).

Хімічна природа матриці та зміцнювача, а також довжина волокон визначають спосіб створення керамічних композитів. Короткі волокна і нитковидні кристали змішують з порошком, а потім спікають. Довгі волокна просочують суспензією керамічного порошку в рідині і спікають. Якщо як матриця використовується скло, то композит нагрівають до необхідної в'язкості і відразу пресують вироби.

Якщо в інших типах композитів основне навантаження несуть волокна, то основна роль волокон у керамічних композитах полягає в гальмуванні тріщин у матриці.

Композити на основі карбіду і нітриду кремнію використовують при виробництві авіаційних двигунів, газових турбін (ККД газової турбіни залежить від температури теплоносія на вході). Якщо високолеговані сучасні сталі витримують температуру 923-1023 К, то застосування кераміки на основі карбіду і нітриду кремнію дозволяє підняти робочі температури до 1673-1973 К.

15.3.4 Металеві композити

Виробництво металокомпозитів почалося з 1970 року, коли в США освоїли випуск борних волокон для армування алюмінію. Волокна одержували осадженням бору з газової суміші водню і трихлористого бору на нагрітому вольфрамовому дроті діаметром 12,5 мкм. Потім наносився шар (2-3 мкм) карбіду кремнію або карбіду бору для підвищення термостійкості і рівня адгезії з матеріалом матриці. Згодом вольфрам замінили на вуглецеву основу. Міцність борних воло-

кон складає 300-400 кг/мм². Сьогодні для армування металів все частіше застосовують волокна з карбїду кремнію та окису алюмінію. Особливий інтерес привертає карбїд кремнію завдяки малій густині, високій хімічній стійкості, стабільності властивостей у широкому інтервалі температур починаючи від абсолютного нуля і до 773 К. У наш час розроблені технології виробництва волокон карбїду кремнію – ніканолу, а також нитковидних кристалів карбїду кремнію. Міцність кристалів досягає 1400 кг/мм², при досить високому модулі пружності.

Технологія одержання металокомпозиту включає укладання за потрібним профілем волокон і плазмове напилювання на них металу. Багатошарові композити, отримані таким способом, є заготівками для майбутніх деталей.

Нитковидні кристали, як правило, просочують розплавом, або користуються методом порошкової металургії. Металокомпозити можна піддавати механічній обробці (пресуванню, різанню, фрезеруванню, тощо).

15.4 Клеї та герметики

15.4.1. Склад та класифікація плівкоутворювальних матеріалів

Клеї та герметики являють собою розчини або розплави полімерів, а також неорганічних речовин, які у процесі твердіння утворюють міцні плівки з високою адгезією.

До складу цих матеріалів входять наступні компоненти: плівкоутворювальна речовина (в основному терморективні смоли, каучук), яка визначає адгезійні, когезійні властивості та основні фізико-механічні характеристики; розчинники (спирти, бензин та ін.) для створення певної в'язкості; пластифікатори для усунення усадкових явищ у плівці та підвищення її еластичності; отверджувачі та каталізатори для переведення плівкоутворювальної речовини у термостабільний стан; наповнювачі у вигляді мінеральних порошоків, що підвищують міцність сполуки, а також зменшують усадку плівки. Для підвищення термостійкості вводять порошки Al, Al₂O₃, SiO₂, для підвищення електропровідності - срібло, мідь, нікель, графіт.

Клеї призначені для склеювання різних матеріалів, а герметики - для забезпечення ущільнень і герметизації швів, стиків, ємностей і таке ін.

Недоліками багатьох клейових сполук є низька тривала теплостійкість (до 623 К), невисока міцність склеювання, схильність до ста-

ріння. Разом з тим, клеї на основі кремнійорганічних і неорганічних полімерів стійкі при температурах понад 1273 К.

Міцність склеювання залежить від явища адгезії, когезії та механічного зчеплення плівки з поверхнею матеріалів. Її можна підвищити шляхом підвищення механічного зчеплення плівки з поверхнею матеріалу яку роблять шорсткою.

На процес склеювання впливає природа матеріалів, що склеюються. Так, полярні матеріали вимагають застосування полярних клеїв.

Адгезійні властивості металів різні. У міру зменшення цих властивостей метали можна розташувати в наступному порядку: сталь, бронза, алюмінієві сплави, мідь, залізо, латунь.

При склеюванні пластиків кращим клеєм є розчин або розплав цього ж пластику. Якщо пластики неполярні і не розчиняються в розчинниках (поліетилен, фторопласт-4, поліпропілен), то характер їхньої поверхні змінюють механічним або хімічним шляхом.

Клеї поділяють на смоляні та гумові. Смоляні клеї можуть бути термореактивними і термопластичними. Термореактивні смоли дають міцні теплостійкі плівки, що застосовують для склеювання силових конструкцій з металів і неметалічних матеріалів. Клеї на основі термопластичних смол (полівінілацетату, акрилату та ін.) мають невисоку міцність, особливо при нагріванні, і застосовуються для несилових сполучень неметалічних матеріалів.

Гумові клеї відрізняються високою еластичністю і застосовуються для склеювання гуми з гумою або гуми з металами.

Неорганічні клеї відносяться до високотемпературних.

Герметики повинні мати високу адгезію до металів і інших матеріалів, еластичність та непроникність для різних середовищ, тепломорозостійкість, високу хімічну стійкість. Герметики розділяють на каучукові, каучуково-смоляні та смоляні.

15.4.2 Конструкційні смоляні і гумові клеї

Смоляні клеї. Як плівкоутворювальні речовини в цій групі клеїв застосовують термореактивні смоли, які твердіють в присутності каталізаторів і отверджувачів при нормальних або підвищених температурах.

Клеї холодного склеювання, як правило, мають недостатню міцність, особливо при підвищених температурах. При гарячому склею-

ванні відбуваються більш повне твердіння смоли і клейова сполука набуває міцність і теплостійкість. Теплостійкість підвищують також введенням мінеральних наповнювачів.

Термостійкі клеї одержують на основі ароматичних полімерів, що містять гетеро цикли (полібензimidазолів, полііmidів), а також на основі карборан утримуючих полімерів. **Карборани** - це борорганічні сполуки з загальною формулою $B_nC_2H_{n+2}$. За властивостями вони близькі до ароматичних систем. Зараз створені карборан утримуючі фенольні, епоксидні, кремнійорганічні та інші клеї.

Розглянемо основні види клеїв. Клеї можуть бути отримані на основі чистих смол, або для підвищення еластичності смолу сполучають із каучуком, термопластами та ін.

Клеї на основі модифікованих фенолоформальдегідних смол. Ці клеї застосовують переважно для склеювання металевих силових елементів, конструкцій зі склопластиків і т. ін.

Фенолокаучукові композиції є еластичними теплостійкими плівками з високою адгезією до металів. Клейові сполуки теплостійкі, добре витримують циклічні навантаження, еластичні, водостійкі і можуть використовуватися в різних кліматичних умовах.

Фенолополівінілацеталеві композиції найбільше широко використовують у клеях БФ. Клеї БФ-2 і БФ-4 являють собою розчини фенолоформальдегідної смоли, сполученої з полівінілбутиралем (бутваром). Клеї БФ-2 і БФ-4 застосовують для склеювання металів, пластмас, кераміки та інших твердих матеріалів.

Фенолкремнійорганічні клеї містять як наповнювачі азбест, алюмінієвий порошок та ін. Клеї є термостійкими, вони стійкі до води, мають гарну вібростійкість та тривалу міцність. Клеї здатні працювати при температурі 773-873 К.

Клеї на основі епоксидних смол. У результаті полярності, епоксидні смоли мають високу адгезію до всіх матеріалів. Ствердіння клеїв відбувається за допомогою отверджувачів. Ствердіння смол можна вести як холодним, так і гарячим способом. Епоксидні клеї гарячого ствердіння є конструкційними силовими клеями. Їх застосовують для склеювання металів, склопластиків, феритів, кераміки. Для всіх епоксидних клеїв характерна гарна механічна міцність, атмосферостійкість, стійкість до мінеральних масел, високі діелектричні властивості.

Поліуретанові клеї. До складу клею входять поліефіри, поліізоціонати та наповнювач (цемент). При змішуванні компонентів відбу-

вається хімічна реакція, у результаті якої клей твердіє. Клеї мають універсальну адгезію (полярні групи NHCO), гарну вібростійкість та міцність, стійкі до масел, але ці клеї токсичні.

Клеї на основі кремнійорганічних сполук. Кремнійорганічні полімери мають невисокі адгезійні властивості, тому часто ці речовини сполучають із іншими смолами, а також вводять ще і мінеральні наповнювачі. Ці клеї теплостійкі, стійкі до масла, бензину, мають високі діелектричні властивості, не викликають корозії металів і застосовуються для склеювання легованих сталей, титанових сплавів, скло- і асбобластиків, графіту, неорганічних матеріалів.

Клеї на основі гетероциклічних полімерів. Полібензимидазольні та поліімідні клеї міцні, мають високу стійкість до термічної та радіаційної деструкції, хімічно стійкі. Клейові сполуки можуть працювати протягом сотень годин при температурі 573 К, а також при криогенних температурах. Цими клеями можна склеювати корозійностійкі сталі, титанові сплави, склопластики і різні композиційні матеріали.

Гумові клеї. Гумові клеї призначені для склеювання гуми, гуми з металом, склом та ін. Вони являють собою розчини каучуку або гумових сумішей в органічних розчинниках. Склеювання проводять при температурі вулканізації 413-423 К. При введенні до складу клейової композиції активаторів і прискорювачів одержують клей що самовулканізується (процес вулканізації протікає при нормальній температурі). Для збільшення адгезії вводять синтетичні смоли (приклад такої композиції клей 88 НП).

15.4.3. Неорганічні клеї

Неорганічні клеї відносяться до високотемпературних. Вони можуть існувати у вигляді концентрованих водяних розчинів неорганічних полімерів; у вигляді твердих порошоків, які спочатку плавляться, а потім твердіють, і у вигляді дисперсій, які твердіють або внаслідок хімічного впливу порошку і рідини (клей-цемент), або без хімічної взаємодії при висиханні (клеї-пасти). Застосовують фосфатні, керамічні та силікатні неорганічні клеї.

Фосфатні клеї є розчинами фосфатів. Часто до складу клеїв вводять наповнювачі інертні або активні. Порошки металів утворюють аморфні кислі фосфати. Клей на алюмохромфосфатній основі твердіє при температурах від 293 до 523 К. Він має гарну адгезію,

водо- і кислотостійкий, витримує температури 1273-2073 К та застосовується для склеювання різних металів, графіту та ін.

Силікатні клеї. Рідким склом можна склеювати скло, кераміку, скло з металом, азбест. Алюмосилікати з різними наповнювачами утворюють клеї, що твердіють при 393 К за 1-2 год. Клеями можна склеювати різномірні матеріали (метали, скло, кераміку).

Керамічні клеї (фрити) є тонкими суспензіями оксидів MgO, Al₂O₃ Si₂ та ін. у воді. Такі клеї наносять на поверхні, підсушують, а потім при невеликому тиску нагрівають до температури плавлення компонентів та витримують протягом 15-20 хв. Міцність сполучення зберігається при температурі 773-1273 К.

15.4.4. Герметики

Герметики застосовують для ущільнення та герметизації клепанних, зварних і болтових з'єднань, паливних відсіків і баків, різних металевих конструкцій, приладів, агрегатів.

Тіоколові герметики одержують на основі полісульфідного каучуку. Сірка, що входить до складу основного молекулярного ланцюга, надає плівці високу газо- і паронепроникність. Вони мають високу адгезію до металів, деревини, бетону, стійки до палива і масел. Термін служби герметиків 25 років. Їх застосовують в авіаційній і автомобільній промисловості, у суднобудуванні, для будівельної техніки.

Анаеробні герметики одержують на основі поліакрилатів. Плівка герметиків стійка до вібрації та ударів. Вони можуть працювати в агресивних середовищах і при високому тиску, довгостроково при температурах від 253 до 473 К, короткочасно до температури 573 К. Недоліком цих герметиків є висока вартість.

Кремнійорганічні герметики відрізняються підвищеною теплостійкістю. Застосовуються для поверхневої герметизації металевих сполук, електрорадіоапаратури, для внутрішніх клепанних і зварених сполучень. Вони можуть працювати при температурах від 213 до 523 К, стійки у різних кліматичних умовах і витримують вібрацію та удари.

Епоксидні герметики можуть бути холодного і гарячого ствердіння; працюють в умовах тропічної вологості, при вібраційних і ударних навантаженнях; застосовуються для герметизації металевих і склопластикових виробів.

Фторкаучукові герметики тепло-, масло-, паливо- стійки, працюють в агресивних середовищах. Їх основою є низько- і середньомолекулярні каучуки. Вони можуть довгостроково працювати при температурі 523 К. Недоліками цих герметиків є незадовільна морозостійкість (250 К), недостатня пластичність та висока вартість. Основне застосування фторкаучукові герметики знаходять в автомобільній і авіаційній промисловості.

15.5. Скло

15.5.1 Класифікація скла

У широкому розумінні слова, до скла відносять усі тверді матеріали із просторовою неупорядкованістю будь-якого параметра, Наприклад, так зване **структурне скло**, характеризується неупорядкованістю в розташуванні атомів або молекул, у **спіновому склі** відсутня впорядкованість у просторовому розташуванні магнітних моментів атомів. При цьому в структурному відношенні спінове скло може бути як кристалічним, так і аморфним.

У результаті розвитку технології надшвидкого охолодження розплаву і ряду інших технологій кількість речовин, які одержані у твердому аморфному стані, дуже розширилася. Класифікація твердих аморфних речовин наведена у вигляді схеми на рис. 15.8.



Рис.15.8. Класифікація твердих аморфних речовин

За хімічним складом структурне скло можна класифікувати в такий спосіб:

1. **Скло елементарне** – складаються з одного елемента, наприклад Si, Ge, B, P, Se. В основному вони використовуються як модельні та мають чисто науковий інтерес. Разом з тим некристалічний кремній використовують у сонячних батареях як робочий матеріал, а селени - як світлочутливий матеріал у копіювальній техніці (лазерні принтери, ксерографія).

2. **Оксидне скло.** Основою цього виду скла є оксиди SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 тощо. При додаванні деяких металів утворюються силікатне, германатне, фосфатне та боратне скло. Оксидне скло дуже крихке при кімнатній температурі і є оптично прозорим діелектриком. Область використання оксидного скла дуже широка: наукове приладобудування, будівництво, промисловість, декоративне мистецтво.

3. **Халькогенідне скло.** Це скло утворене сульфідами, селенідами і телуридами елементів, наприклад GeO_2 , P_4Se_4 , As_2Te . Халькогенідне скло має гірші механічні властивості і більш низьку термічну стабіль-

ність в порівнянні з оксидним склом. Майже все воно інтенсивно поглинає у видимій частині спектра і є непрозорим матеріалом з напівпровідниковими властивостями. Халькогенідне скло застосовується в копіювальній техніці та як прозоре середовище в інфрачервоній області спектра.

4. **Металеве скло** (аморфи). Розрізняють металеве скло типу метал-метал (наприклад, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$) і типу метал-металоїд (наприклад, $\text{Fe}_{80}\text{Y}_{20}$, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$). Це скло має металевий тип провідності, дуже міцне і пластичне при кімнатній температурі. Металеве скло застосовується в основному як гарний магнітом'який матеріал.

5. **Полімерне скло**. Утворюється полімерами з нерегулярними послідовностями мономерів (наприклад, полістирол), а також сітчастими (розгалуженими) полімерами. Некристалічність цих матеріалів є наслідком нерегулярності вихідної молекулярної структури. Часто застосовується як конструкційний і електроізоляційний матеріал.

У традиційній інтерпретації до скла відносять тверді аморфні речовини, які утворюються при охолодженні розплаву з порівняно невеликою швидкістю -10^2 К/с. Крім цього, до традиційного скла відносять тільки неорганічні речовини з переважно ковалентним типом зв'язку. Це величезна група матеріалів, що використовуються у сучасній оптичній, волоконній копіювальній та іншій техніці.

Незважаючи на те, що скло є одним з найдавніших штучних матеріалів, дотепер немає задовільної загальної теорії склоутворення, яка б пояснила, як формується ця структура, і чому склоутворюючі речовини мають відому специфіку властивостей. Зараз відбувається інтенсивний аналіз різних факторів склоутворення в рамках чотирьох основних аспектів: структурного, хіміко-зв'язкового, термодинамічного та кінетичного.

15.5.2. Структура скла

Модель безперервної неупорядкованої сітки (ННС). В 1936 році шведський учений В. Захаріасен запропонував модель структури оксидного скла. Тут за аналогією із силікатами, структуру оксидного скла утворюють елемент-кисневі поліедри які створюють і кристал, але їхнє об'єднання не має строгого порядку та періодичності як у кристалах. Було встановлено, що рентгенограми кварцового скла найкраще інтерпретуються в рамках моделі безперервної неупорядкованої сітки (ННС) тетраедрів SiO_4 . Атом кремнію, оточений чотирма атомами кисню, відповідне об'єднання відображає ближній порядок у структурі скла. Для порівняння на рис.15.9 а, б схематично наведена

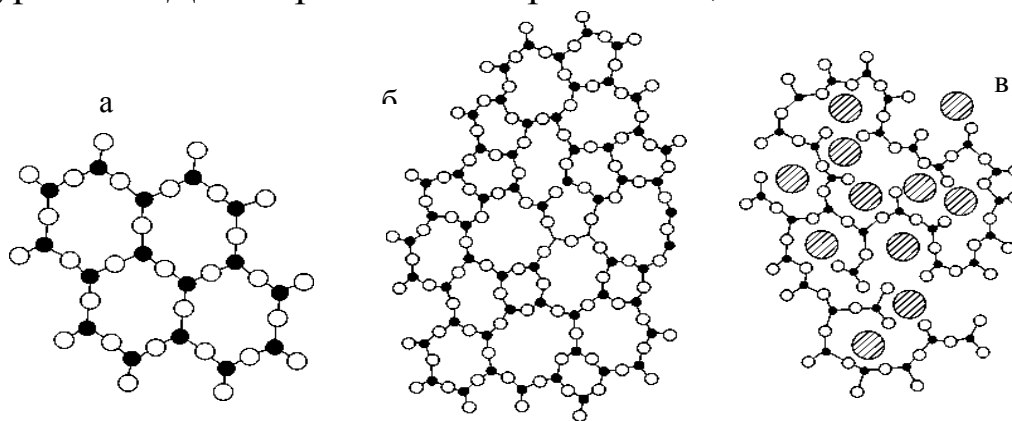


Рис. 15.9 Схематичне зображення на площині будови кварцу

(а), кварцевого скла (б), натрієво - силікатного скла (в).

● - атом кремнію, ○ – атом кисню, ⊗ атом натрію

структура кристалічного кварцу та структура склоподібного кварцу у вигляді безладної сітки. Оскільки на рисунку представлена схема у двовимірному зображенні, кожний атом кремнію оточений тільки трьома атомами кисню. Зрозуміло, що в реальному тетраедрі один атом кремнію та три атоми кисню не можуть перебувати в одній площині. Тому схема дає трохи перевернену картину дійсної моделі В. Захаріасена.

Кристалітна гіпотеза. Відповідно до цієї гіпотези структура скла являє собою сукупність дрібних хаотично орієнтованих кристалів (кристалітів). Кристалітна гіпотеза обумовлена двома групами експериментальних фактів.

1. Результати дослідження скла структурно-чутливими методами (електронна мікроскопія, малокутове розсіювання рентгенівських променів, ЯМР - ядерний магнітний резонанс, ЕПР - електронний парамагнітний резонанс, інфрачервона та раманівська спектроскопії та ін.) добре інтерпретуються в припущенні існування в склі структу-

рних угруповань, аналогічних, але трохи змінених відносно наявних у відповідних кристалах. Навіть структура елементарного скла неоднорідна в масштабі 1-2 нм, що трактується як наявність середнього порядку в ньому.

2. Є зв'язок між параметрами структурних (поліморфних) перетворень у кристалах і температурами досить різкої зміни властивостей скла, що здавалося б указує на наявність дрібних кристалітів і їхніх поліморфних сумішей у структурі скла.

Однак кристалітна гіпотеза в чистому вигляді не використовується, тому що пряма аналогія із кристалом приводить до протиріч, що важко розв'язати.

Цікаві дослідження проведені з виявлення своєрідності поліморфізму в склі SiO_2 . Відомо, що SiO_2 утворює обмежене число кристалічних модифікацій. У той же час в аморфних плівках SiO_2 можна здійснити безперервний ряд поліморфів, що можна зв'язати з перекручуванням кристалічної структури кристалітів (втрачається зміст самого поняття кристаліт).

Для скла, що містить два або більше компонентів, характерна хімічна неоднорідність. Так, при введенні в SiO_2 оксиду натрію безперервність кремнієво-кисневої сітки порушується за рахунок часткових обривів зв'язків Si-O-Si, що з'єднують тетраедри між собою. З'являються так звані немостикові атоми кисню (рис. 15.9 в). Для такого складного за складом скла мало знати тільки ближній порядок; необхідно визначити його будову на відстанях, що перевищують міжатомні (середній порядок).

Структура більш складного скла може складатися з різних угруповань атомів. На жаль, діапазон розмірів зазначених вище угруповань становить 1,0 – 1,2 нм і є найбільш важким для структурного аналізу. Тому зараз неясно, який середній порядок утворюється і яка його роль в організації структури скла.

Граничним випадком хімічно неоднорідного скла на макрорівні є скло ліквідаційної природи. При охолодженні ряду склоутворюючих розплавів утворюється скло, що складається з фаз різного складу, відділених поверхнями розділу. Одна складова структури збагачена легко розчинними компонентами скла (лужні оксиди, оксид бору) і є хімічно нестійкою, а інша – нерозчинними (оксиди кремнію та алюмінію) і є хімічно стійкою. При обробці розчинниками такої речовини одержують пористе скло з розміром пор від декількох до 100 нм. Пористе скло застосовується як адсорбент і як “молекулярне сито”, яке

пропускає дрібні молекули і не пропускає більші. При введенні в пори неорганічних сполук і наступній термообробці при 1273–1473 К одержують матеріали, з загальною назвою **імпрегровані кварцоїди**. Вони являють собою масивне, у багатьох випадках зовсім прозоре скло, у якому вже немає пор. Це скло має особливі властивості, що обумовлені складом уведених у пори речовин.

Таким чином, кристалітна гіпотеза та гіпотеза безперервної неупорядкованої сітки є лише крайніми моделями скла і у чистому виді ніколи не реалізуються. Для опису реальних структур запропоновані численні моделі скла, проміжні між ННС і кристалітною (наприклад, модель перекрученого сіткового кластера (вірону), мікропаракристалітів, напруженого змішаного кластера (з елементами поліморфізму), молекулярного кластера та ін.). Під кластерами взагалі розуміють зв'язані сукупності атомів, що утворюються в нерівноважних умовах, тобто проміжні утворення, нездатні до тривалого самостійного існування при наявності контакту між ними. Такі умови реалізуються, наприклад, при швидкому охолодженні перенасиченого газу, що ініціює процес конденсації. Протягом короткого проміжку часу в газі з'являться багатоатомні асоціати, наприклад, частинки сполуки $(\text{H}_2\text{O})_n$, якщо це водяна пара. Іншими словами, кластери термодинамічно нестійкі і зникають у міру досягнення рівноваги в системі. Залежно від температури і тиску вони або виростають до макроскопічних розмірів і утворюють конденсовану фазу (крапельки рідини або кристали), або навпаки, дисоціюють на атоми і молекули, які присутні у насиченій парі.

15.5.3. Особливості хімічних зв'язків у склі

Відомо, що органічне і типове неорганічне скло засноване на ковалентному зв'язку і тому схильність певних речовин до склоутворення зв'язують із переважанням в ньому саме цього типу зв'язків. Такими є потужні ковалентні зв'язки, що діють між атомами тугоплавких оксидів елементів III-V груп періодичної системи (Si, Ge, B, As, P). Ковалентний зв'язок є двоелектронним, з різко вираженою вибірковою, близькодією і спрямованістю. Однак ковалентний зв'язок є необхідною, але не достатньою умовою склоутворення. Далеко не з будь-якого ковалентного кристала, розплавивши та остудивши його, можна одержати скло. Наприклад Si і SiO_2 обидва мають тетраедрич-

ну структуру в ближньому порядку та близькі температури плавлення (1961 і 2266 K), але різко розрізняються за здатністю до склоутворення. Тому виникає проблема хімічного зв'язку у склі яку можна переформулювати в такий спосіб. Чи виникає структуроутворення (клас-тероутворення) у склі як результат появи особливих хімічних зв'язків (наприклад, зв'язків відсутніх у кристалах тієї ж сполуки), або воно має іншу природу, а зміни зв'язків є вторинним? Що відбувається з ковалентною сіткою при нагріванні, і якими силами забезпечується підвищена зв'язаність фрагментів у склоутворюючих розплавах?

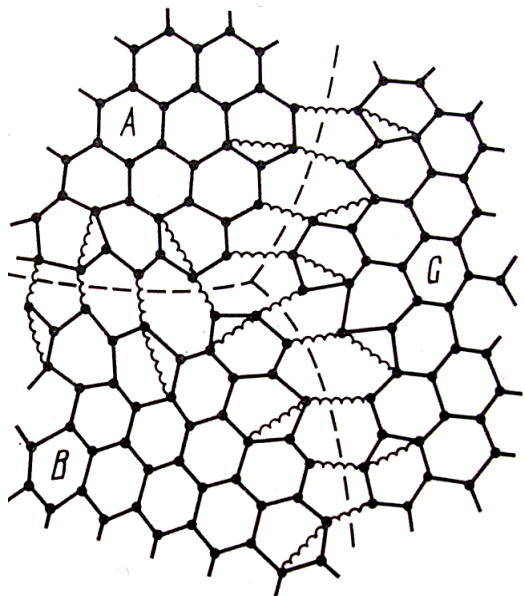


Рис. 15.10. Кластерна модель скла на основі трицентрового зв'язку (A, B, C - окремі кластери, пунктир - міжкластерні границі)

Деякі дослідники припускають, що в склі поряд з ковалентними зв'язками існують зв'язки іншого типу - досить сильні, щоб разом з ковалентними брати участь у побудові міцної структурної сітки, але досить м'які, щоб забезпечувати релаксацію твердих ковалентних зв'язків та їхнє перемикання. Як такі зв'язки розглядають так звані трицентрові зв'язки, що виникають у ковалентній сітці і які забезпечують її стабільність та клас-теризацію (рис.15.10).

Разом з тим, відомі деякі різновиди скла засновані на інших видах зв'язку (наприклад іонна, (див. рис.15.8), тому існуючі підходи до опису природи діючих зв'язків у склі поки що не мають загальноприйнятого і узагальнюючого розв'язку.

15.5.4. Термодинаміка та кінетика скловання

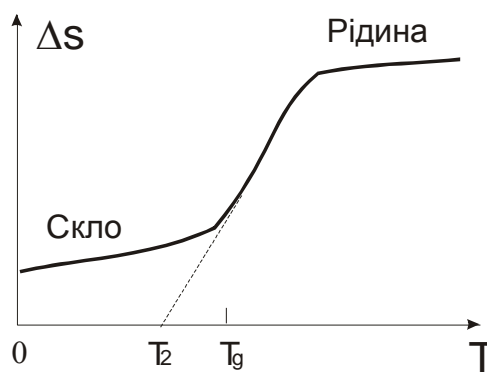


Рис. 15.11. Температурна залежність надлишкової ентропії переохолодженого гліцерину. ΔS - різниця між ентропією рідини та кристалу

Одним із центральних пунктів термодинаміки скла є парадокс Козмана. Якщо надлишкову ентропію переохолодженого склоутворюючого розчину інтерполювати в область знижених температур, то її величина досягає нульового значення при температурі T_2 , набагато більшої ніж 0 K, а при подальшому охолодженні приймає від'ємні значення, тобто при $T <$

T_2 ентропія метастабільної рідини стає меншою за ентропію рівноважного кристала (рис.15.11). Рідина уникає цієї абсурдної ситуації, різко змінюючи свою поведінку поблизу температури скловання з переходом в особливий (склоподібний) стан, коли надлишкова ентропія слабо залежить від температури і зберігає додатну та досить значну величину при 0 К (залишкова ентропія скла).

Зміна ходу залежності ентропії від температури, що спостерігається Козман пов'язує з тим, що скло являє собою самостійну термодинамічну фазу, але саме скловання носить риси кінетичного переходу.

Сучасна дискусія про природу скловання по суті, зосереджується на питанні, чи представляє собою скло таку фазу, і тоді перехід метастабільна рідина-скло є фазовим переходом того або іншого роду, або скло є просто “заморожений” розплав, а скловання чисто кінетичне явище. Різні автори вбачають у цьому явищі риси фазового перетворення першого або другого роду, однак більшість схиляються до думки, що скло є просто «заморожений» розплав, а скловання є чисто кінетичним явищем.

Слід зазначити, що у рамках термодинаміки немає кількісних критеріїв, які б однозначно відокремлювали склоутворюючі речовини від несклоутворюючих.

При переохолодженні багатьох розплавів на величину $(0,75-0,86)T_m$ відбувається їхня кристалізація (T_m - температура кристалізації). Деякі склоутворюючі розплави при повільному охолодженні проходять критичні температури без кристалізації і трохи нижче цих температур при $T_g = (0,63-0,78)T_m$ переходять у скло. Очевидно, що при збільшенні швидкості охолодження все більша кількість речовин може уникнути кристалізації і перейти у твердий аморфний стан. У такий спосіб у чисто кінетичному підході різниця між склом та аморфними речовинами зникає. Кінетичні підходи торкаються питання з якою швидкістю повинен охолоджуватися даний матеріал, щоб уникнути кристалізацію.

Встановлено, що критична швидкість охолодження залежить як від хімічного складу склоутворюючої маси, так і від наявності незначних кількостей домішок (наприклад, благородних металів Pt, Au). Так, для евтектичного складу спостерігається підвищена схильність до склоутворення, а при введенні лише 0,01 ат% Pt у $(\text{Na}_2\text{O})_{40}(\text{SiO}_2)_{60}$ критична швидкість охолодження збільшується з 13 до 80 К/с.

Кінетику склоутворення зручно аналізувати за допомогою температурних залежностей в'язкості η і питомого об'єму V матеріалу.

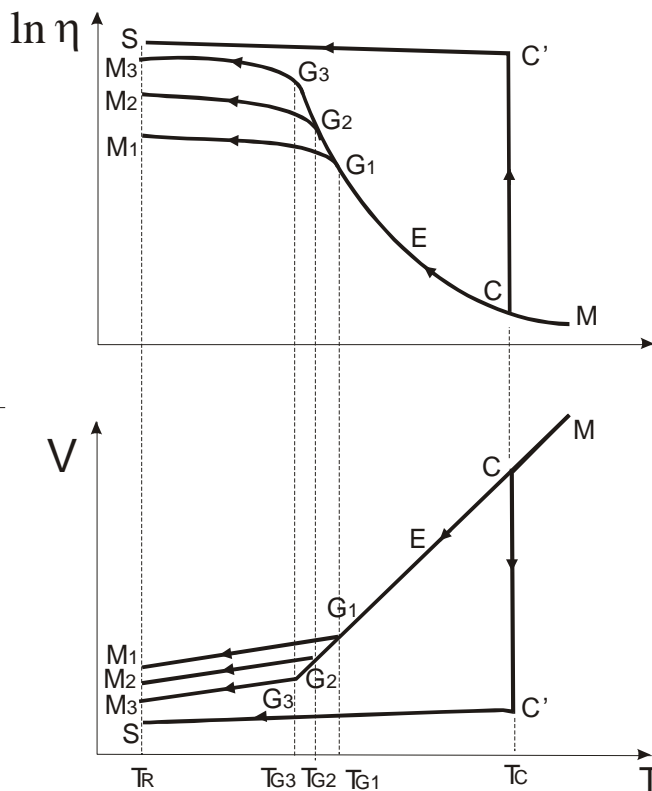


Рис 15.12. Ілюстрація кінетики склоутворення при швидкостях охолодження нижчих (криві MCC'S) і вищих (криві MCEG₁M₁, MCEG₂M₂, MCEG₃M₃) критичної. η – в'язкість. V – питомий об'єм.

Якісний вид температурних залежностей логарифма в'язкості та питомого об'єму розплаву і скла, наведений на рис.15.12. Нехай вихідний розплав перебуває при деякій температурі $T > T_c$, де T_c - температура рівноважної кристалізації. При охолодженні в'язкість розплаву починає повільно зростати, а питомий об'єм зменшуватися (криві MC). Якщо швидкість охолодження менша, ніж характерна для даного розплаву критична швидкість охолодження, то при $T = T_c$ відбувається кристалізація, в'язкість речовини стрибком зростає на 10-15 порядків, а питомий об'єм стрибком зменшується на кілька відсотків (перехід C-C'). При подальшому охолодженні

отриманого кристала його в'язкість буде слабко рости, а питомий об'єм слабко зменшуватися (лінії C'S). Якщо швидкість охолодження перевищує критичну, то кристалізації при $T = T_c$ не відбудеться. Розплав перейде в стан переохолодженої рідини, і його в'язкість буде продовжувати плавно рости, а питомий об'єм зменшуватися. Важливо, що структура переохолодженого розплаву при цьому буде встигати змінюватися вслід зниженню температури: при цьому кожній температурі відповідає своя структура. Говорять, що розплав у таких умовах перебуває у стані метастабільної рівноваги. З одного боку, його структура перебуває в рівновазі з температурою, з іншого боку - ця рівновага метастабільна, оскільки, якщо припинити охолодження, то через деякий час розплав кристалізується.

Ріст в'язкості переохолодженого розплаву зв'язують зі зменшенням рухливості атомів при охолодженні. Після деякого переохолодження залежність $\eta(T)$ стає настільки сильною, що зниження температури на

20-40 К може викликати ріст в'язкості розплаву на три - п'ять порядків. Такий сильний ріст в'язкості рано чи пізно порушує стан метастабільної рівноваги, атомна рухливість зменшується настільки, що структура розплаву перестає встигати змінюватися вслід зниженню температури. Матеріал конфігураційно «заморожується» або, як говорять, відбувається скловання. Температура, при якій це відбувається, називається температурою скловання T_{G1} . Точка скловання на рис. 15.12 позначена як G_1 . При $T < T_{G1}$ в'язкість розплаву відносно слабо росте зі зменшенням температури (крива G_1M_1), а залежність $V(T)$ при $T = T_{C1}$ зазнає злам. У результаті охолодження склоутворюючого розплаву з деякою швидкістю T_1 викличе його скловання при $T = T_{C1}$, як наслідок, при кімнатній температурі T_R одержимо скло, що є немов би “замороженим” розплавом з в'язкістю та питомим об'ємом, що відповідають точкам M_1 . Підкреслимо у цьому зв'язку, що функції радіального розподілу розплаву та відповідного скла досить близькі. Скловання і є той безперервний перехід з рідкого стану у твердий.

Принципово важливо, що структура та властивості скла сильно залежать від швидкості гартування розплаву. Так, якщо розплав охолоджується зі швидкістю $T_2 < T_1$, то скловання буде мати місце при деякій іншій температурі $T_{C2} < T_{C1}$. При цьому гартування відбувається відповідно до кривої MCE_2M_2 , і при кімнатній температурі отримуємо скло з властивостями, що відповідають точкам M_2 : в'язкість його буде більша, а питомий об'єм - менший. Якщо ще знизити швидкість гартування, то в'язкість отриманого скла знову збільшиться, а питомий об'єм зменшиться. Таким чином, при зміні швидкості гартування властивості скла, що одержується, можна змінювати безперервним чином. Це відповідає безперервному спектру структурних станів матеріалу.

Вище згадувалося, що розплав зазнає скловання тільки при швидкості гартування, що перевищує критичну. Ця величина визначається хімічним складом розплаву. Наприклад, оксидне скло можна одержувати охолодженням розплаву безпосередньо в плавильній печі, що відповідає швидкості охолодження на рівні десятків або сотень градусів у годину.

Розглянемо еволюцію скла при наступній термообробці. Невпорядкованість структури визначає підвищену енергію скла в порівнянні із кристалічним станом. Тому при будь-якій температурі в склі йдуть мимовільні необоротні атомні перебудови, результатом і рушійною силою яких є зменшення вільної енергії структури. Сукуп-

ність цих перебудов прийнято називати *структурною релаксацією* (СР). Некристалічність структури при цьому зберігається.

Швидкість СР, тобто число атомних перебудов в одиницю часу в одиниці об'єму, сильно залежить від температури та теплової передісторії. Звичайно при кімнатній і більше низьких температурах ця швидкість дуже низька, хоча і може бути виміряна. Так, шибки в дуже старих будинках, вік яких вимірюється сотнями років, помітно товщі у нижній частині. Скло немов би повільно тече під дією земного притягання. Ця течія і є одним із проявів СР, оскільки сила ваги робить її спрямованою. У кристалах такі процеси неможливі, бо кристалічна ґратка сама себе стабілізує.

Необоротна СР приводить до необоротної зміни всіх фізичних властивостей скла. При цьому одні властивості змінюються відносно слабо, а інші - дуже сильно. Наприклад, густина скла у результаті СР може зрости на 0,5-1%, а в'язкість при одній і тій же температурі - у сто тисяч разів!

Швидкість СР, таким чином, є найважливішим параметром, що характеризує стабільність властивостей скла. Ця швидкість сильно залежить від його теплової передісторії. Встановлено, що швидкість СР мала при всіх температурах менших максимальної температури попереднього відпалювання T_a . Тому зміна властивостей скла при цих температурах проявляється тільки за більші проміжки часу. Нагрівання до деякої температури T_1 , що вища T_a на кілька десятків градусів, збільшує швидкість СР у тисячі і навіть мільйони разів.

Відпалювання при $T = T_1$, приводить до швидкого зниження швидкості СР, так що при всіх температурах $T < T_1$ ця швидкість стає малою. Якщо у подальшому нагріти скло до температури $T_2 > T_1$, то описана еволюція швидкості СР повториться. Таким чином, для стабілізації властивостей скла необхідно використовувати попереднє високотемпературне відпалювання.

Скло є нерівноважною структурою і тому досить тривале відпалювання при високих температурах приводить до його кристалізації. На рис 15.13. представлені дифрактограми отримані від невипалених

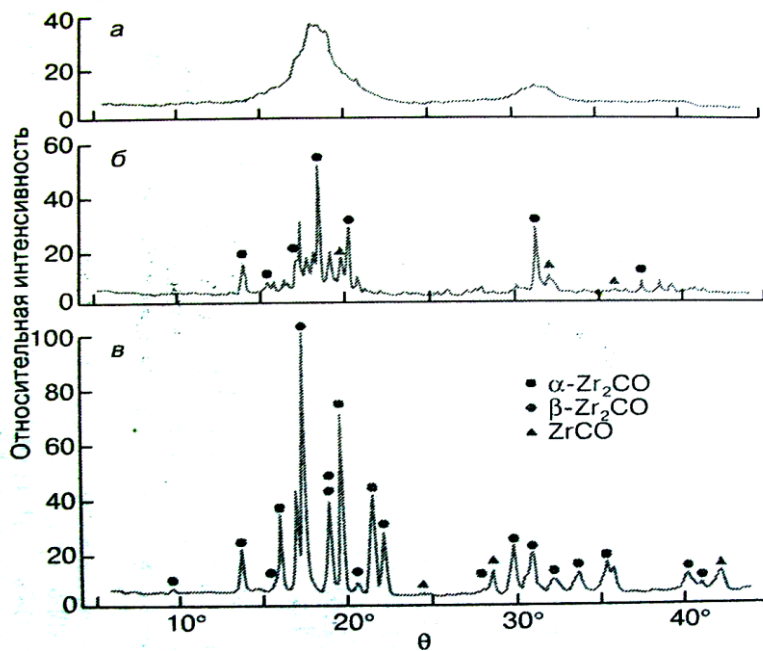


Рис.15.13. Рентгенівські дифрактограми від скла $Zr_{65}Co_{35}$ (а) і продуктів його часткової (б) та повної (в) кристалізації

(а) і випалених (б, в) зразків скла сполуки $Zr_{65}Co_{35}$. Замість двох розмитих областей підвищеної інтенсивності що характеризують неупорядкований стан скла, з'являються гострі дифракційні максимуми на рентгенограмах випалених зразків, що свідчить про кристалізацію скла.

Загальну картину еволюції скла при термообробці можна проілюструвати рис.15.14, де схематично показана залежність питомої вільної

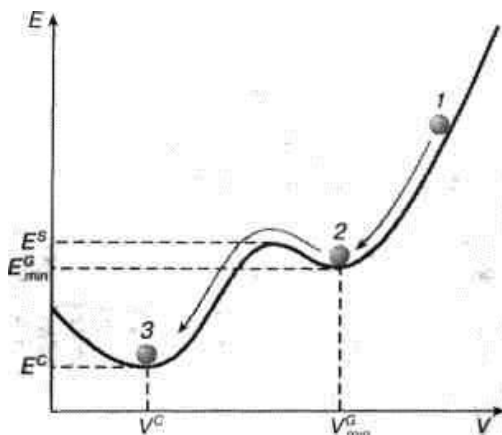


Рис 15.14. Схематична залежність вільної енергії скла від питомого об'єму структури

енергії E від питомого об'єму V скла. Точка 1 відповідає склу у вихідному стані з максимальною вільною енергією і максимальним питомим об'ємом. Будь-яка термообробка приводить до зменшення E і V , тобто руху вліво і вниз від точки 1. Це і є структурна релаксація. Кінцевим результатом СР є перехід скла в стан 2 метастабільної рівноваги з мінімальною вільною енергією E^G_{min} і мінімальним питомим об'ємом V^G_{min} . При цьому, якщо ви-

вести скло із цього стану трохи вправо або вліво від точки 2 (це досягається спеціальною термообробкою), то згодом стан метастабільної рівноваги може відновитися. Фізичні причини реалізації метастабільної рівноваги в склі залишаються поки нез'ясованими.

Скло в стані метастабільної рівноваги відділено від кристалічного стану з енергетичним бар'єром $\Delta E = E^S - E_{\min}^G$, де енергія E^S визначається як показано на рис. 15.14. Якщо енергія ΔE надається ззовні, то скло кристалізується переходячи в стан з абсолютним мінімумом вільної енергії.

Отже, для будь-якого скла характерна:

- а) наявність ближнього і відсутність дальнього порядку в розташуванні атомів;
- б) сильна залежність структури і властивостей від параметрів та способу приготування;
- в) нерівноважність структури і, як наслідок, безперервна зміна властивостей у межах некристалічного стану при будь-якій термообробці;
- г) кристалізація як кінцевий результат еволюції структури.

15.6. Виробництво та застосування скла

Широке застосування скла обумовлене унікальним сполученням у ньому корисних фізико-механічних і хімічних властивостей. Найпоширенішим в промисловості і побуті є силікатне скло на основі сполуки SiO_2 .

Кварцове скло являє собою розплавлений і потім охолоджений кремнезем SiO_2 (кварцовий пісок). Кварцове скло зберігає високу міцність аж до температури 1273 К, має дуже низький коефіцієнт теплового розширення, має високий питомий опір, воно прозоре у видимому та ультрафіолетовому діапазоні. Разом з тим, для одержання кварцового скла необхідні високі температури (понад 2546 К), що обумовлює його високу вартість і обмежує область застосування виробами спеціального призначення, такими як хіміко-лабораторний посуд, оболонки ртутних ламп і компоненти оптичних систем, що працюють при високих температурах.

Натрієве силікатне скло складаються із суміші кремнезему SiO_2 і соди (оксид натрію Na_2O) у співвідношенні 3:1. Така сполука плавиться при температурі приблизно 1100 К. Недоліком цього різновиду скла є те, що воно розчиняється у воді. Цей недолік усувається додаванням невеликих кількостей інших окидів – MgO , Al_2O_3 , BaO , CaO . Якщо головними компонентами шихти є SiO_2 , Na_2O , і вапно CaO , то таке скло називаються натрієво-вапняно-силікатним або вапняним. З невеликими змінами в складі це скло використовують для виготовлення листового і дзеркального скла, склотари, колб електроламп і ба-

гатьох інших виробів. Це скло відносно легко плавиться та переробляється у вироби, а сировинні матеріали для них доступні і недорогі. Зараз майже 90% скла, що виробляється є вапняним.

При сплавленні оксиду свинцю Pb із кремнеземом, оксидами натрію або калію та малих добавок інших оксидів одержують свинцеве скло. Таке скло має дуже високі діелектричні властивості, має високі значення показника заломлення і дисперсії тобто володіє параметрами важливими в технічній оптиці і в художньому застосуванні. Більшість видів скла, що ми називаємо кришталем, є свинцевими.

При переважній заміні оксиду натрію на оксид бору B_2O_3 одержують боросилікатне скло (пірекс). Воно має підвищену хімічну стійкість, дуже низький коефіцієнт термічного розширення. Пірекс використовують для виробництва промислових труб, робочих коліс відцентрових насосів і домашнього кухонного посуду. Дзеркало одного з найбільших телескопів на горі Паломар у Каліфорнії виготовлено зі скла сорту пірекс.

Існує багато інших видів скла спеціального призначення, наприклад алюмосилікатне, фосфатне, боратне, скло з різноманітним фарбуванням для виготовлення лінз, світлофільтрів, освітлювального устаткування, домашнього призначення та художніх виробів.

Скло варять при температурі від 1473 до 1873 К досить тривалий час - від 12 до 96 годин. Такий режим забезпечує протікання необхідних хімічних реакцій. Великі маси скла (одночасно кілька сотень тонн) варяться у ванних печах безперервної дії. З однієї сторони установки безупинно подається шихта, а з іншої сторони виходить готова продукція. У такому режимі деякі печі працюють кілька років. Після варіння скло переробляється у вироби. Зараз розрізняють чотири головних методи його обробки - видування, пресування, прокатка та лиття.

Використовуючи додаткову термообробку (гартування + високо-температурний відпуск) одержують загартоване скло, що має дуже високу міцність, гнучкість, високу стійкість до стирання і всіх видів механічного та теплового удару. Таке скло (наприклад, автомобільне) розбивається на дрібні округлі шматочки, які відносно нешкідливі.

Порівняно новими конструкціями зі скла є склопакети. Вони складаються із двох або більше листів скла, герметично з'єднаних за периметром рамкою. Простір між листами заповнено чистим і сухим повітрям. Склопакети значно зменшують теплові втрати, запобігають проникненню пилу і вологи у приміщення.

З 1931 г почався випуск скловолокна у формі ниток з діаметром меншим 1 мкм. Скловолокно термостійке, не горить, не поглинає вологи, не розкладається, не проводить електричного струму. З нього виготовляють склотканину, скловату, його широко використовують при виробництві композиційних матеріалів.

В 1940 році було освоєне виробництво піноскла. Його одержують при нагріванні здрібненого коксу зі склом. Після охолодження утворюється твердий ноздруватий матеріал, що не тоне у воді, не горить, має високотемпературні теплоізоляційні властивості.

На поверхню скла можна наносити металеві плівки, які мають дуже високу адгезією. Широко застосовується скло з провідним покриттям у вигляді тонкого, прозорого у видимій частині спектру шару оксидів металу (SnO_2 , In_2O_3 , ZnO). Виготовлені з такого скла панелі променистого нагрівання можуть працювати при температурі до 623 К. Вони дають довгохвильове інфрачервоне випромінювання, що більшість речовин і середовищ поглинає з ефективністю 90% і більше. Таким способом виготовляють настільні скляні випромінювачі та нагрівачі для приміщень. Провідні покриття наносять на вітрове скло літаків що запобігає їх зледенінню.

В 1947 році було виявлено, що скло на основі деяких сполук при впливі ультрафіолетового випромінювання утворює сховане зображення, яке може бути виявлене при нагріванні скла трохи вище температури відпалювання. Колірна гама зображення залежить від виду світлочутливого металу введеного в шихту. Деякі види такого скла різко змінюють хімічну активність в опромінених місцях. Це дозволяє витравлювати у склі отвори діаметром порядку 1 мкм, у кількості до 100 тис отворів на 1 см^2 . Таке скло використовується для виготовлення світлових табло, декоративних плиток, чутливих елементів дозиметрів. Після впливу проникаючого випромінювання деякі з таких видів скла яскраво світяться при опроміненні ультрафіолетовим світлом, а інші змінюють свій колір. Інтенсивність флюоресценції або ступінь зміни фарбування залежить від дози опромінення.

15.7. Ситали

Шляхом повної або часткової керованої кристалізації неорганічного скла одержують ситали (інші назви - склокераміка, пірокерами).

До складу скла, що застосовується для одержання ситалів, входять оксиди Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO та ін. і каталізатори кристалізації (нуклеатори) – колоїдні барвники (солі Cu , Au , Ag), TiO_2 , фто-

ристі і фосфатні сполуки та ін., які розподіляються в склі у вигляді дрібнодисперсних частинок і являються в певних умовах центрами кристалізації. Після формування скляного виробу його нагрівають до температури утворення ядер кристалізації та витримують доти, поки все скло не кристалізується. Ситалові вироби одержують також порошковим методом спікання.

Ситали підрозділяють на фотоситали, термоситали та шлакоситали.

Фотоситали одержують зі скла літієвої системи з нуклеаторами - колоїдними барвниками. Фотохімічний процес протікає при опроміненні скла ультрафіолетовими або рентгенівськими променями, при цьому зовнішній вигляд його не змінюється. Процес кристалізації відбувається при повторному нагріванні виробу.

Термоситали отримують зі скла систем $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ та інших з добавкою TiO_2 , FeS і нуклеаторів. Кристалічна структура ситалу створюється тільки в результаті повторної термообробки попередньо відформованих виробів.

Структура ситалів багатофазна, складається із зерен, однієї або декількох кристалічних фаз, скріплених між собою склоподібним прошарком. Вміст кристалічної фази коливається від 30 до 95 %. За зовнішнім виглядом ситали можуть бути непрозорими і прозорими (кількість склофази до 40 %).

Шлакоситали одержують на основі доменних шлаків і каталізаторів (сульфати, порошки заліза та ін.); крім цього вводяться сполуки фтору для посилення ситалізації.

Властивості ситалів визначає їх структура і фазовий склад. На відміну від звичайної кераміки, склокераміка не має пор, а її кристали мають менші розміри (1-2 мкм) і є більш однорідними. У порівнянні зі склоомисловою, склокераміка твердіша, у кілька разів міцніша та не деформується до більш високих температур.

Густина ситалів становить $(2,40-2,95) \cdot 10^3$ кг/м³. Твердість їх наближається до твердості загартованої сталі. Міцність ситалу до температури 973-1053 К зменшується незначно, однак при більш високих температурах швидко спадає. Ситали відносяться до крихких матеріалів. Мають малий коефіцієнт тертя ($\mu_{mp} = 0,07-0,19$). Коефіцієнт лінійного розширення лежить у межах $\alpha = (7-300) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹. За теплопровідністю ситали перевершують скло, вони мають високу хімічну стійкість до кислот і лугів при високих температурах. Ситали газо- і водо- непроникні, є гарними діелектриками.

Із ситалів виготовляють обтічники ракет, склокерамічний посуд, циліндри двигунів, підшипники, труби для хімічної промисловості, деталі радіоелектроніки, філь'єри для витягування синтетичних волокон. Покриття із ситалів захищають метали від дії високих температур. Із ситалів можуть бути виготовлені лопатки повітряних компресорів, сопла реактивних двигунів, тощо.

15.8. Кераміка

Кераміка (грецьк. *Keramike* - гончарне мистецтво, від *keramos* – глина), вироби та матеріали, що одержують спіканням (при високих температурах 1473-2773 К) глин і їх сумішей з мінеральними добавками, а також оксидів металів та інших неорганічних сполук (карбідів, боридів, нітридів, силіцидів тощо).

15.8.1 Кераміка на основі алюмосилікатів

Основними матеріалами, які використовуються у виробництві керамічних виробів, є пластичні глинисті породи (глини, каоліни, бентоніти), добавки до пластичних матеріалів, що знижують пластичність і усадку мас при сушінні та випалі (кремнезем SiO_2 , шамот і бій керамічних виробів), речовини, що плавляться, і які сприяють утворенню при випалі легкоплавких сполук та зниженню температури випалу виробів (польові шпати, карбонати кальцію і магнію).

Глинисті матеріали утворюються на поверхні земної кори в результаті різних геологічних процесів. Найбільш активним з них є вивітрювання - механічне руйнування і фізико-хімічне розкладання гірських порід, що містять кремнезем SiO_2 і глинозем Al_2O_3 .

Мінеральний склад глин відрізняється неоднорідністю, тому глини підрозділяють на мономінеральні, коли глиниста речовина складається переважно з одного мінералу, і полімінеральні, коли глиниста речовина складається з декількох мінералів. Глинисті мінерали являють собою водні алюмосилікати ($x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$), де x , y , z мають різні значення.

До глинистих мінералів відносять: каолінит - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монтморилоніт - $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 - 5\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, гідрослюду (іліт) - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та ін.

Мономінеральні глини, що складаються переважно з каолініту або мінералів каолінітової групи, називають *каоліном*. Каолін відрізн-

няється від інших глин високим вмістом глинозему Al_2O_3 , меншою пластичністю, він має властивість надавати підвищену білизну обпаленому керамічному матеріалу.

Польові шпати - широко розповсюджені породоутворюючі мінерали, що представляють собою алюмосилікати лужних, лужноземельних металів (ортоклаз - $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$, альбіт - $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$, анортит - $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, цельзіан - $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, нефелін - $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ та ін.).

Використання польового шпату як плавня засновано на його здатності плавитися при температурі 1473 К у дуже в'язке склоподібне тісто - польовошпатове скло, що, заповнюючи всі проміжки між частками керамічної маси, склеює їх, а при охолодженні застигає з ними в монолітну масу. Одночасно відбувається розчинення частини кварцових і глинистих зерен керамічної маси з утворенням муліту $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.

Карбонати кальцію і магнію (вуглекислий кальцій CaCO_3 - вапняк, крейда, мармур; вуглекислий магній MgCO_3 - магнезит; подвійна вуглекисла сіль кальцію та магнію $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$ - доломіт) самі по собі не плавляться. Однак при температурі 1073...1273 К в результаті їхнього розкладання утворюються оксиди кальцію CaO і магнію Mg , які вступають у взаємодію зі складовими керамічної маси. При цьому виникають легкоплавкі сполуки, які, відіграючи роль плавнів, знижують вогнетривкість і температуру спікання керамічної маси.

Після тривалого випалу сумішей розглянутих мінералів утворюється кераміка яка є багатофазною системою. Її основу (90-99%) становлять кристалічні фази, що представляють собою певні хімічні сполуки або тверді розчини. Інше припадає на аморфну (склоподібну) фазу, що у вигляді прошарків зв'язує кристалічну фазу. Кераміка також може містити пори де перебуває газоподібна фаза.

Наприклад, кристалічна фаза, твердого фарфору, складається в основному (15...30%) з муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), зерен первинного кварцу (8...10%) і ще одного різновиду кварцу, що утворився - кристобаліту (6...10%). Кристали муліту становлять основу (кістяк) фарфору та забезпечують йому механічну міцність і малий температурний коефіцієнт лінійного розширення.

Склоподібна фаза твердого фарфору, що складає близько 60% всієї маси у фарфорі, являє собою кварцепольовошпатове скло, що утворилося в результаті плавлення часточок польового шпату та кварцу, що входять до складу вихідної маси. Склоподібна фаза фарфору

- це маса, що проросла дрібними довгастими кристалами муліту. Склоподібна фаза знижує білизну і термостійкість виробів, але сприяє підвищенню їх прозорості.

Газова фаза - третя структурна складова фарфору, що заповнює всі закриті пори (2:..4%), наявні в матеріалі. По перше, це повітря, що залишається у порах, а також газоподібні продукти реакцій розкладання органічних і інших речовин, що входять до складу матеріалів, та з'являються у процесі випалу.

Варіюючи складом керамічної маси, дисперсністю компонент, температурою та тривалістю випалу одержують величезну розмаїтість керамік (твердий та м'який фарфор, напівфарфор, фаянс, гончарна кераміка і т. ін.).

Високі експлуатаційні та художньо-декоративні якості кераміки на основі алюмосилікатів обумовлюють її широке застосування в техніці, у будівництві та побуті.

15.8.2. Технічна кераміка

Головними компонентами при виробництві технічної кераміки є оксиди та безкисневі сполуки металів. Більшість видів спеціальної технічної кераміки має щільну полікристалічну будову. Для її одержання використовують специфічні технологічні методи.

Кераміка на основі чистих оксидів

У виробництві оксидної кераміки використовують наступні оксиди: Al_2O_3 (корунд, анатаз), ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , Th_2O , UO_2 . Структура кераміки однофазна полікристалічна з малим вмістом пор і склоподібної фази. Температура плавлення чистих оксидів перевищує 2273 К, тому їх відносять до класу високовогнетривів. Кераміка із чистих оксидів дуже стійка до окислювання. Вона має високу міцність при стисканні порівняно з міцністю при розтяганні або вигині. З підвищенням температури міцність кераміки знижується.

Кераміка на основі Al_2O_3 (корундова) має високу міцність, хімічну стійкість та відмінні діелектричні властивості. Термічна стійкість корунду невисока.

З корундової кераміки виготовляють різці, філь'ери для протягування дроту, деталі високотемпературних печей, високотемпературні підшипники, деталі насосів, свічі запалювання у двигунах внутрішнього згорання, тиглі для

плавлення металів і оксидів. Кераміку із щільною структурою використовують як вакуумну, пористу - як термоізоляційний матеріал.

Кераміка з оксиду цирконію (ZrO_2) має низький коефіцієнт теплопровідності. Може застосовуватися при температурах 2473 К. Кераміка використовується для виготовлення вогнетривких тиглів, як теплоізоляція печей, і реакторів, як покриття на металах для захисту останніх від високотемпературних середовищ.

Кераміка на основі оксидів магнію і кальцію стійка до дії лужних шлаків різних металів. Термічна стійкість їх низька. Оксид магнію при високих температурах летучий, оксид кальцію здатний до гідратації навіть на повітрі. Їх застосовують для виготовлення тиглів, крім того, MgO використовують для футеровки печей.

Кераміка на основі оксиду берилію відрізняється високою теплопровідністю, що обумовлює її високу термостійкість. Міцність матеріалу невисока. Оксид берилію добре розсіює іонізуюче випромінювання високих енергій, має високий коефіцієнт уповільнення теплових нейтронів. Застосовується для виготовлення тиглів для плавки деяких чистих металів, як вакуумна кераміка в ядерних реакторах.

Кераміка на основі оксидів торію та урану має високу температуру плавлення, але радіоактивна. З неї виготовляють тиглі для плавки родію, платини, іридію та інших металів, теплоелементи енергетичних реакторів (UO_2), використовують у конструкціях електропечей (ThO_2).

Безкиснева кераміка

Безкисневу кераміку виготовляють із сполук металів з вуглецем (карбіди), з бором (бориди), з азотом (нітриди), кремнієм (силіциди) і із сіркою (сульфіди). Ці сполуки відрізняються високою вогнетривкістю (2773-3773 К), твердістю, крихкістю і зносостійкістю. Карбіди і бориди добре пручаються окисленню до температур 1173-1273 К, а силіциди витримують температуру 1573-1973 К.

Карбіди. Широке застосування одержав карбід кремнію карборунд (SiC). Він має високу жаростійкість (1773 -1873 К), високу твердість, стійкість до кислот. З карборунду виготовляють нагрівальні стрижні, його використовують для захисних покриттів графіту і як абразив.

Бориди. Ці сполуки мають металеві властивості, їхня електропровідність дуже висока ($\rho = (12- 57) 10^{-1}$ Ом м). Вони зносостійкі, тверді,

стійки до окислення. В техніці застосовують дибориди тугоплавких металів TiB_2 , ZrB_2 і ін.). Диборид цирконію стійок у розплавах алюмінію, міді, чавуну, стали та ін. Його використовують для виготовлення термопар, що працюють при температурі понад 2273 К у агресивних середовищах, труб, ємностей, тиглів. Покриття з боридів підвищують твердість, хімічну стійкість і зносостійкість виробів.

Нітриди. Неметалічні нітриди є термостійкими матеріалами, вони мають низькі теплопровідність і електропровідність. При звичайній температурі це ізолятори, а при високих температурах - напівпровідники. Твердість і міцність цих нітридів менша, ніж твердість і міцність карбідів і боридів. Вони стійкі до окислення, дії металевих розплавів.

Нітрид бору α - BN - «білий графіт» - має гексагональну, графітоподібну структуру. Це м'який порошок, який використовується як вогнестійкий мастильний матеріал. Спечений нітрид бору гарний діелектрик при 2073 К у безкисневому середовищі. Нітрид бору застосовується як матеріал обтічників антен літальних апаратів. Іншою модифікацією цієї сполуки є β -BN - алмазоподібний нітрид бору з кубічною структурою, який називається ельбором. Його одержують при високому тиску і температурі 1633 К у присутності каталізатора. Густина ельбору 3450 кг/м^3 , температура плавлення 3273 К. Він є заміником алмаза, стійкий до окислення до 2273 К (алмаз починає окислюватися при температурі 1073 К).

Нітрид кремнію (Si_3N_4) стійкий на повітрі та в окислювальній атмосфері до 1873 К. За питомою міцністю при високих температурах Si_3N_4 перевершує всі конструкційні матеріали, а за вартістю він дешевший ніж жароміцні сплави у кілька разів. Нітрид кремнію застосовується у двигунах внутрішнього згоряння (голівки блоку циліндрів, поршні та ін.), стійкий до корозії.

Силіциди відрізняються від карбідів і боридів напівпровідниковими властивостями, окалинотійкістю, вони також стійки до дії кислот і лугів. Їх можна довгостроково застосовувати при температурі 1573 - 1973 К, до 1273 К вони не реагують із розплавленим свинцем, оловом і натрієм. Дисиліцид молібдену $MoSi_2$ використовують як електронагрівник у печах при температурі 1973 К. Зі спеченого $MoSi_2$ виготовляють лопатки газових турбін, соплові вкладки двигунів; його використовують як твердий мастильний матеріал для підшипників, для захисних покриттів тугоплавких металів від високотемпературного окислення.

Сульфіди. Із сульфідів знайшов практичне застосування тільки дисульфід молібдену (MoO_2), що має високі антифрикційні властивості. Його застосовують як сухий вакуумостійкий мастильний матеріал. Робочі температури на повітрі від 123 до 708 К, у вакуумі до 1373 К, в інертному середовищі до 1813 К. Дисульфід молібдену електропровідний, немагнітний, стійкий до радіації, воді і кислотам (крім міцних HCl , HNO_3 , і царській горілці). При температурі вище 673 К починається процес окислення з утворенням оксидної плівки, а при 865 К утворюється MoO_8 , що є абразивом.

Деякі фізичні властивості технічної кераміки наведені табл.15.1.

Таблиця 15.1

Кераміка	Темп. плавл., К	Густина 10^3 кг/м ³	Межа міцн., 10^2 МПа		Модуль Юнга, ГПа	Тверд. за шкал. Мооса	Коефіцієнт лінійного розширення, α , 10^{-6} К ⁻¹	Питом. електроопір, Ом см
			Зти-скання	Розтяг				
Al_2O_3	2323	3,99	30,0	2,6	382	9	8,4	10^{16}
ZrO₂	2973	5,60	21,0	1,5	172	7-8	7,7	10^4
BeO	2853	3,02	8,0	1,0	310	9	10,6	10^{14}
MgO	3073	3,58	14,0	1,0	214	5-6	15,6	10^{15}
CaO	2843	3,35	-	-	-	4-5	13,8	10^{14}
ThO ₂	3323	9,69	15,0	1,0	140	7	10,2	10^{13}
UO ₂	2033	10,9	9,8	-	164	6	10,5	10^3
SiC	2873	3,2	2,25	1,5	394	9,2	5,2	-
TiB ₂	3253	4,5	1,35	1,4	-	-	8,1	-
ZrB ₂	3313	6,09	-	-	-	-	6,9	-
α -BN	2623	2,34	5,0	1,1	8,65	1-2	7,5	-
Si ₃ N ₄	2053	3,20	-	-	317	-	2,7	-
MoSi ₂	2303	6,24	11,3	2,8	430	-	8,3	-

ГЛАВА 16. ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ

16.1 Алотропні форми вуглецю

Вуглець може утворювати декілька алотропних модифікацій. Це давно відомі алмаз, графіт, карбін і нещодавно відкриті графен, фулерени та нанотрубки.

Електронна конфігурація атома вуглецю $1s^2 2s^2 2p^2$, отже, його чотири зовнішніх електрони відповідають різним орбітям; два електрони не спарені. У зв'язаному стані (валентному) один з електронів $2s$ переходить на p -орбіталь так, що стан атома може бути поданий як $1s^2 2s^1 2p^3$. Отже, один атом має три $2p$ і один $2s$ -електрони: $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Можливі кілька видів гібридизації: sp , sp^2 і sp^3 (рис.16.1). При гібридизації типу sp змішуються атомні орбіталь s і p . При цьому орбіталь, наприклад, p_y і p_z не змінюються, а орбіталь p_x і s дають гібридну форму. Оскільки гібридна функція може мати вигляд $s+p$ або $s-p$, то виникають дві орбіталь, спрямовані діаметрально протилежно одна одній. Якщо відбувається гібридизація s і двох p -функцій, на-

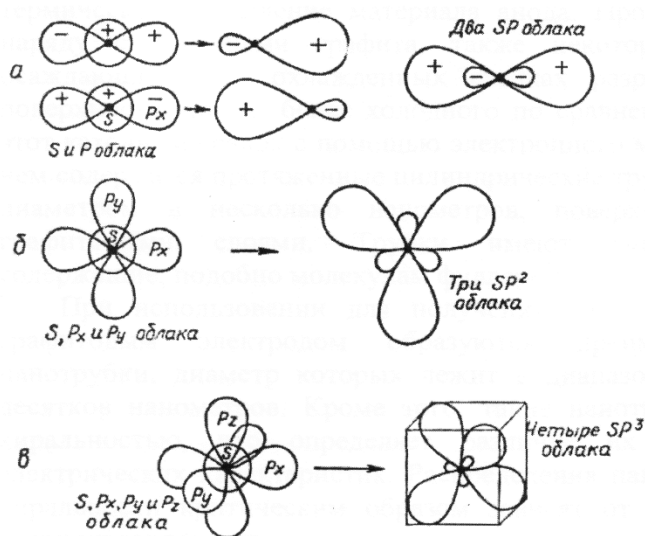


Рис. 16.1. Схема гібридизації електронних станів. а - утворення двох sp -гібридних хмар. б - утворення трьох sp^2 -гібридних хмар. в - утворення чотирьох sp^3 -гібридних хмар

приклад, p_x і p_y (p_z залишається незмінною), то виникають три тригональні атомні орбіталь типу sp^2 . Ці орбіталь на схемі мають вигляд квітки конюшини (рис.16.1, б). Цей вид гібридних орбіталей виявився дуже важливим для опису подвійних зв'язків.

При гібридизації типу sp^3 змішуються всі атомні орбіталь s і p . При цьому всі орбіталь дають гібридну форму. Гібридні орбіталь мають виражену спрямованість: орбіталь атома вуг-

лецю спрямовані до кутів тетраедра, у центрі якого міститься атом вуглецю. Схематично посилення спрямованості - орієнтація електронної хмари - показано на рис. 16.1 в. Очевидно, що це є наслідок ослаблення частин атомних орбіталей, що мають різні знаки, і посилення частин атомних орбіталей, що мають однакові знаки.

Розглянемо структуру алотропних форм вуглецю: алмазу, графіту і карбіну.

Структура *алмаза* забезпечується sp^3 -гібридизацією. Кожний атом вуглецю розташований у центрі тетраедра, вершинами якого служать чотири найближчих атоми. Така структура визначає властивості алмаза як найбільш твердої із відомих речовин.

Структура *графіту* забезпечується sp^2 -гібридизацією. Атоми формують шестикутні кільця, що утворюють, у свою чергу, міцну і стабільну сітку. Сітки розташовуються шарами (рис.16.2.). Відстань між атомами, розташованими у вершинах правильних шестикутників, дорівнює $a = 0,142$ нм, між шарами – $c = 0,335$ нм. Шари слабо зв'язані між собою. Така структура (міцні шари вуглецю, слабо зв'язані між собою) визначає специфічні властивості графіту: високу анізотропію властивостей кристалів графіту у взаємно перпендикулярних напрямках, низьку твердість і здатність легко розшаровуватися на дрібні лусочки. Між базисними площинами графіту є вільні електрони, що надають йому електро- і теплопровідність, металевий блиск.

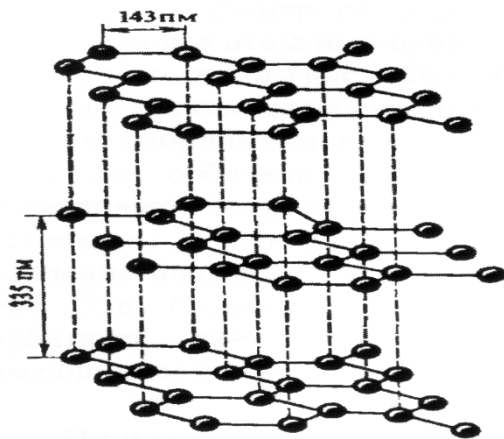


Рис. 16.2. Структура кристалічної ґратки графіту

Графіт не плавиться при атмосферному тиску, а при 3973 К сублимує (випаровується), минаючи стадію плавлення. Рідкий стан вуглецю досягається при 4273 К і тиску вищому 10 МПа.

Графіт зустрічається у природі, його також одержують штучно. Якість природного графіту невисока, він містить багато домішок, пористий, має майже ізотропні властивості. Тому його застосовують лише як антифрикційний матеріал та у електротехніці.

Штучний графіт розділяють за методом одержання на технічний і піролітичний. Технічний графіт одержують нагріванням нафтового коксу та кам'яновугільного пеку до 3273 К. Піролітичний графіт одержують із газоподібної сировини. Він являє собою продукт піролізу вуглеводнів (метану), що осаджується на нагріті до 1273-2773 К пове-

рхні з технічного графіту або кераміки. Пірографіт характеризується високим ступенем анізотропії, рівним 100:1 (і більше).

Для підвищення густини і міцності графіту проводять його рекристалізацію під тиском до 50 МПа і температурі понад 2773 К.

Фізико-механічні властивості штучного графіту сильно залежать від технології одержання, густини, ступеня текстурованості матеріалу та ін.

Графіт є дуже крихким матеріалом. Для графіту характерне збільшення міцності і модуля пружності при нагріванні. До температури 2473 – 2673 К міцність технічного графіту підвищується на 40-60 % і лише при подальшому нагріванні міцність зменшується. Питома міцність становить 11 км.

Теплопровідність графіту сильно анізотропна. У площині гексагональної сітки пірографіт має коефіцієнт теплопровідності 372 Вт/(м·К), а в перпендикулярному напрямі 1,16-3,5 Вт/(м·К). Тому його можна використовувати і як провідник теплоти, і як теплоізолятор. Коефіцієнт лінійного розширення графіту низький і з підвищенням температури збільшується незначно.

Коефіцієнт чорноти графіту становить 0,7 - 0,9, і зростає при нагріванні та збільшенні шорсткості поверхні. Коефіцієнт тертя графіту низький ($\mu = 0,28$), тому він застосовується як антифрикційний матеріал, здатний працювати без мастила в умовах високих або низьких температур, значних швидкостей, агресивних середовищ і таке ін.

Починаючи з температури 673 К, графіт окисляється. Тому поверхню графіту захищають або введенням легуючих добавок (Nb, Ta, Si), які роблять структуру графіту дрібнозернистою, підвищують твердість і міцність, або нанесенням захисних покриттів. Для останнього застосовують силіціювання графіту шляхом обробки його поверхні парами кремнезему (при цьому на поверхні графіту утворюється карбід кремнію, що має високу твердість та міцність) або наносять покриття з кераміки (найчастіше наноситься Al_2O_3).

Графіт застосовують як високотемпературний конструкційний матеріал у літальних апаратах та їхніх двигунах, в енергетичних ядерних реакторах (графіт має малий перетин захоплення нейтронів і здатність сповільнювати їх швидкість), як антифрикційний матеріал і у вигляді вуглеграфітових волокнистих виробів.

Кристалічна форма карбіну складається з паралельно орієнтованих ланцюжків вуглецевих атомів з sp-гібридизацією валентних електронів у вигляді прямолінійних макромолекул поліінового (-C-C-C=C-

C-...) або кумуленового ($=C=C-C=C=...$) типів. Карбін конденсується у вигляді білого вуглецевого осаду на поверхні при опроміненні пірографіту лазерним пучком. Твердість карбіну є проміжною між алмазом та графітом.

Відомі й інші форми вуглецю, такі як аморфний вуглець, білий вуглець (чаоїт) тощо. Але всі ці форми є композитами, тобто сумішшю малих фрагментів графіту та алмазу.

16.2 Графен

Графен (англ. Graphene) - двовимірна аллотропна модифікація вуглецю, утворена шаром атомів вуглецю товщиною в один атом, що знаходяться в sp^2 -гібридизації та сполучені за допомогою σ - і π -зв'язків у гексагональну двовимірну кристалічну ґратку. Його можна представити як одну площину графіту, відокремлену від об'ємного кристала (рис. 16.3). За оцінками, графен має велику механічну жорсткість і рекордно велику теплопровідність (модуль Юнга графена $E = 1,0 \pm 0,1$ ТПа а теплопровідність $\sim 5 \cdot 10^3$ Вт $m^{-1} K^{-1}$) (рис. 16.4). Висока рухливість носіїв заряду (максимальна рухливість електронів серед усіх відомих матеріалів) робить його перспективним матеріалом наноелектроніки де він розглядається можливим заміником кремнію в інтегральних мікросхемах.

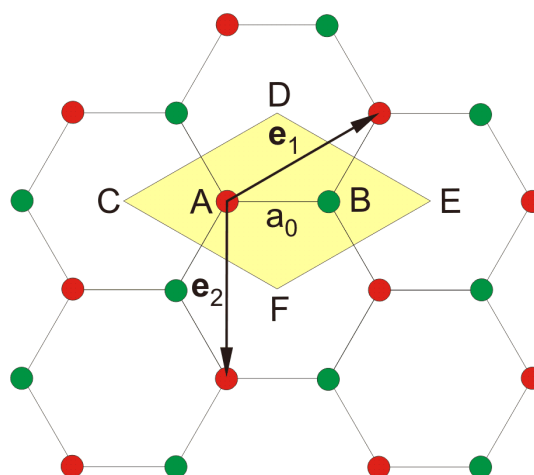
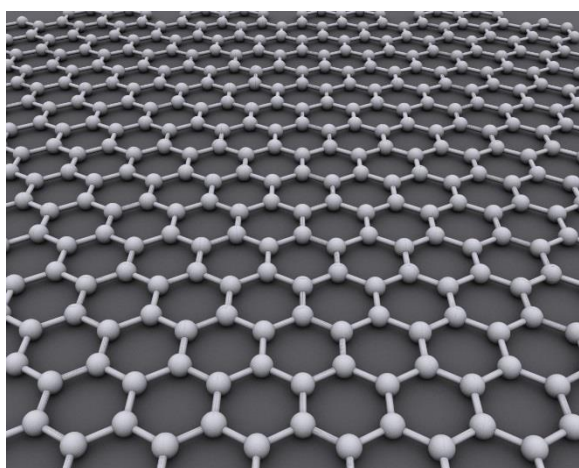


Рис. 16.3. Зображення гексагональної ґратки графену (а). Жовтим кольором показана елементарна комірка, червоним і зеленим кольорами показані вузли різних підґраток кристала. e_1 і e_2 - вектора трансляцій (б)

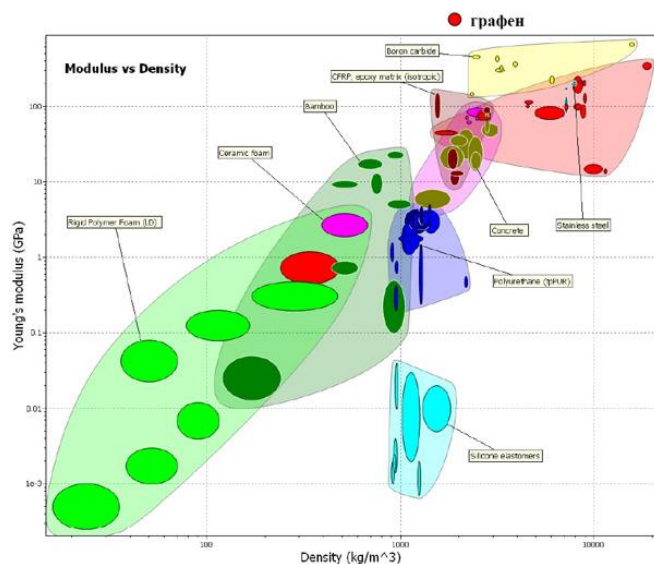


Рис. 16.4. Діаграма «модуль Юнга - густина» для різних речовин. Червоним кружечком відмічено місце графена на діаграмі. Цей матеріал має найбільшу механічну жорсткість з відомих речовин. Густина графена вказана як для графіта

Графен є двовимірним кристалом, що складається з одиночного шару атомів вуглецю, зібраних у гексагональну ґратку. Його теоретичне дослідження почалося задовго до отримання реальних зразків матеріалу, оскільки з графена можна зібрати тривимірний кристал графіту. Графен є базою для побудови теорії цього кристала. Графіт є напівметалом, і, як було показано в 1947 році П. Воллесом, не має забороненої зони. В зонній структурі графена також відсутня заборонена зона, при цьому в точках дотику валентної зони і зони провідності енергетичний спектр електронів і дірок є лінійною функцією хвильового вектора. Такого роду спектри мають безмасові фотони і ультрарелятивістські частинки, а також нейтрино. Тому кажуть, що ефективна маса електронів і дірок в графені поблизу точки дотику зон дорівнює нулю. Але тут варто зауважити, що, незважаючи на схожість фотонів і безмасових носіїв, у графена є кілька суттєвих відмінностей, що роблять носії в ньому унікальними за своєю фізичною природою, а саме: електрони і дірки є ферміонами, і вони заряджені. В даний час аналогів для цих безмасових заряджених ферміонів серед відомих елементарних частинок немає. Як результат, якщо електронні властивості традиційних матеріалів описуються рівнянням Шредінгера, електронний транспорт в графені описується рівнянням Дірака.

Особливості зонної структури графена приводять до того, що електрони в матеріалі можуть долати субмікронні відстані практично без розсіяння (балістично).

Незважаючи на такі специфічні особливості графену, до 2005 року експериментального підтвердження вони не отримували, оскільки не вдавалося синтезувати сам матеріал. Крім того, ще раніше було теоретично доведено, що вільну ідеальну двовимірну плівку графіту

отримати неможливо через нестабільність її щодо згортання або скручування. Теплові флуктуації призводять до плавлення двовимірного кристала при будь-якій кінцевій температурі.

Інтерес до графену з'явився знову після відкриття вуглецевих нанотрубок, оскільки вся вихідна теорія графена будувалася на простій моделі розгортки циліндра з атомів вуглецю - нанотрубки. Тому теорія графена як додатка до теорії нанотрубок добре опрацьована.

Спроби отримання графена, прикріпленого до іншого матеріалу, почалися з експериментів, що використовували простий олівець (шляхом відриву атомних площин від графіта скотчем), і продовжилися з використанням атомно-силового мікроскопа для механічного видалення шарів графіту, але на перших етапах не досягли успіху. Використання графіту з впровадженими (інтеркальований графіт - сполуки, подібні графітіду калію КС8) в міжплощинний простір чужорідними атомами (для збільшення відстані між сусідніми шарами і їх розщеплення) теж не привело до результату.

У 2004 році російськими та британськими вченими була опублікована робота в журналі Science, де повідомлялося про отримання графена на підкладці окисленого кремнію. Таким чином, стабілізація двовимірної плівки досягалася завдяки наявності зв'язку з тонким шаром діелектрика SiO_2 за аналогією з тонкими плівками, вирощеними за допомогою молекулярно-променевої епітаксії. Вперше були виміряні провідність, ефект Шубнікова - де Гааза, ефект Холла для зразків, що складаються з плівок вуглецю атомарної товщини.

Метод відлущування (скотч-метод) є досить простим і гнучким методом отримання графену, оскільки дозволяє працювати з усіма шаруватими кристалами, тобто тими матеріалами, які являються слабкозв'язаними (порівняно з силами в площині) шарами двовимірних кристалів. У подальших дослідженнях було показано, що його можна використовувати для отримання інших двовимірних кристалів: BN , MoS_2 , NbSe_2 , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, тощо.

Шматочки графена також можна виготовити з графіту, використовуючи хімічні методи. Для цього мікрочастинки графіту піддаються дії суміші сірчаної та азотної кислот. Графіт окислюється, і на краях зразка з'являються карбоксильні групи графена. Їх перетворюють на хлориди за допомогою тіонілхлориду. Потім під дією октадециламіну в розчинах тетрагідрофурана, тетрахлорметана і дихлоретану вони переходять в графенові шари товщиною 0,54 нм. Цей хімічний метод

не єдиний, і, змінюючи органічні розчинники і хімікати, можна отримати нанометрові шари графіту.

Ще один з хімічних методів отримання графену заснований на відновленні оксиду графіту. Відновлення моношарової плівки оксиду графіту можливе, наприклад, в атмосфері гідразину з подальшим відпалом в суміші аргон/водень. Однак, якість графена, отриманого цим методом, нижча в порівнянні з графеном, отриманим скотч-методом внаслідок неповного видалення різних функціональних груп.

Слід згадати ще два методи отримання графену: радіочастотне плазмохімічне осадження з газової фази і ріст при високому тиску і температурі. Останній метод можна використовувати для отримання плівок великої площі.

Якщо кристал піролітичного графіту і підкладки помістити між електродами, то можна домогтися того, що шматочки графіту з поверхні, серед яких можуть виявитися і плівки атомарної товщини, під дією електричного поля можуть переміщуватися на підкладку з окисленого кремнію. Для запобігання пробою між електродами (між ними прикладена напруга від 1 до 13 кВ) звичайно розміщують тонку пластину слюди.

Існує також кілька повідомлень присвячених отриманню графена на підкладках карбиду кремнію SiC (0001). Графітова плівка формується при термічному розкладанні поверхні підкладки, при цьому якість вирощеної плівки залежить від того, яка кристалографічна площина кристала виходить на його поверхню: C чи Si - у першому випадку якість плівок вища. Цей метод отримання графена набагато ближчий до промислового виробництва і має велику перспективу.

Незвичайні електронні властивості графену і можливість хімічної модифікації роблять його багатообіцяючим матеріалом для цілого ряду областей мікроелектроніки. Вважається, що на основі графену можна сконструювати балістичний транзистор який працює при кімнатних температурах. У березні 2006 року група дослідників з технологічного інституту штату Джорджія заявила, що ними був розроблений польовий транзистор на графені, а також квантово-інтерференційні прилади. Дослідники вважають, що завдяки їх досягненням незабаром з'явиться новий клас графенової наноелектроніки з базовою товщиною транзисторів до 10 нм.

Використовувати графен безпосередньо при створенні польових транзисторів не представляється можливим через відсутність забороненої зони у матеріалі. Однак зараз показано, що дво-, три- і більше

шарові графени повинні бути напівпровідниками та мати заборонену зону.

У наш час показана можливість використання графену як матеріалу дуже чутливих сенсорів для виявлення окремих молекул хімічних речовин, приєднаних до поверхні плівки (NH_3 , CO , H_2O , NO_2). Принцип дії цього сенсора полягає в тому, що різні молекули виступають донорами і акцепторами, що в свою чергу веде до зміни опору графена. Наприклад, молекула NO_2 є хорошим акцептором завдяки своїм парамагнітним властивостям, а діамагнітна молекула N_2O_4 створює рівень близький до точки електронейтральності. У загальному випадку домішки, молекули яких мають магнітний момент (неспарений електрон), володіють більш сильними легувальними властивостями.

Ще одна перспективна область застосування графена - його використання для виготовлення електродів іоністорів (суперконденсаторів). Дослідні зразки іоністорів на графені мають питому енергоємність 32 Вт·год/кг, порівнянну з такою для свинцево-кислотних акумуляторів (30-40 Вт·год/кг).

Також повідомлялося, що нещодавно був створений новий тип світлодіодів на основі графену (LEC).

Таким чином графен є перспективним матеріалом для створення польових транзисторів з балістичним транспортом перенесення носіїв заряду при кімнатній температурі, газових сенсорів з екстремальної чутливістю, графенових одноелектронних транзисторів, рідкокристалічних дисплеїв і сонячних батарей, спінових транзисторів і багатьох інших приладів.

У 2011 році вчені з Національної радіоастрономічної обсерваторії оголосили, що їм, ймовірно, вдалося вперше зареєструвати графен в космічному просторі (планетарні туманності в галактиках Магелланові хмари).

У 2015 році китайські вчені зробили розрахунки і дійшли висновку, що повинна існувати ще одна "плоска" форма вуглецю, яка складається не з шестикутників, як графен, а з п'ятикутників. Даний матеріал, який назвали "пентаграфеном", буде мати цілий ряд нових властивостей. По-перше, він повинен бути дуже стійким до дії тепла і витримувати температури в тисячу градусів і більше. По-друге, пентаграфен буде вести себе вкрай незвично при спробі його розтягувати - лист з такої форми вуглецю буде збільшуватися за розмірами в ширину, а не стискатися. Крім цього обидві форми графену повинні мати схожі міцнісні і фізичні властивості, однак на відміну від графену

пентографен повинен бути напівпровідником, що помітно розширює можливості його застосування. Чи підтвердяться передбачення вчених стане зрозуміло після експериментального синтезу пентографена.

16.3. Фулерени

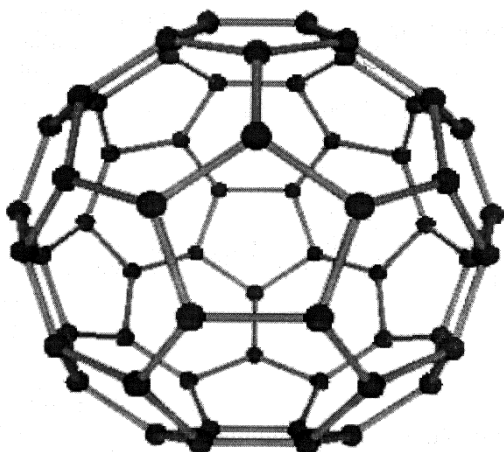
Можливість існування молекули вуглецю - *фулерена*, була передбачена японськими вченими Е. Осава і З. Іюшида у 1970 році.

У 1973 російські вчені Д.А. Бочвар і Е.Г. Гальперін, провівши квантово-хімічні розрахунки, показали, що замкнений поліедр з атомів вуглецю повинен мати замкнену електронну оболонку і високу енергію зв'язку.

Експериментально фулерени були відкриті у 1985 році в США при дослідженні мас-спектрів кластерів вуглецю, які утворюються в результаті інтенсивного впливу лазерного випромінювання на поверхню графіту. За мас-спектрами кластерів вуглецю можна зробити висновок про їхню можливу структуру. Результати експериментів показали, що в мас-спектрах кластерів вуглецю спостерігалися явно виражені піки, що відповідали числу атомів 60 і 70. Для пояснення такої особливості кластерів була висунута гіпотеза, відповідно до якої атоми вуглецю утворюють стабільні замкнуті сферичні і сфероїдальні структури, згодом названі фулеренами. Походження терміна "фулерен" пов'язане з ім'ям американського архітектора Р. Фулера, що конструював напівсферичні конструкції з шестикутників і п'ятикутників.

За відкриття та вивчення фулеренів Г. Крото (Англія), Р. Смолі і Р. Керл (США) були відзначені Нобелівською премією з хімії за 1997 рік.

Фулерен є новою формою вуглецю. У фулерені графітова сітка згорнута і зшита у замкнуту сферу (рис.16.5). При цьому частина шестикутників замінена п'ятикутниками. Утворюється структура - усічений ікосаедр, що має 10 осей симетрії третього порядку та 6 осей симетрії п'ятого порядку. Кожний шестикутник граничить із трьома шестикутниками і трьома п'ятикутниками, а кожний п'ятикутник граничить тільки із шестикутниками. Кожний атом вуглецю в молекулі C_{60} перебуває у вершинах двох шестикут-



ний ікосаедр, що має 10 осей симетрії третього порядку та 6 осей симетрії п'ятого порядку. Кожний шестикутник граничить із трьома шестикутниками і трьома п'ятикутниками, а кожний п'ятикутник граничить тільки із шестикутниками. Кожний атом вуглецю в молекулі C_{60} перебуває у вершинах двох шестикут-

Рис.16.5. Молекула фуллерену C_{60}

ників і одного п'ятикутника. Атоми вуглецю, що утворюють сферу, зв'язані між собою сильним ковалентним зв'язком. Товщина сферичної оболонки 0,1 нм, радіус молекули C_{60} $r = 0,357$ нм. Довжина зв'язку С-С у п'ятикутнику - 0,143, у шестикутнику - 0,139 нм.

Молекули вищих фулеренів C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{84} , C_{164} , C_{192} , C_{216} , також мають форму замкнутої поверхні. Наприклад, фулерен C_{70} має форму, схожу на м'яч для гри у регбі. Фулерени з $n < 60$ виявилися нестійкими (рис. 16.6).

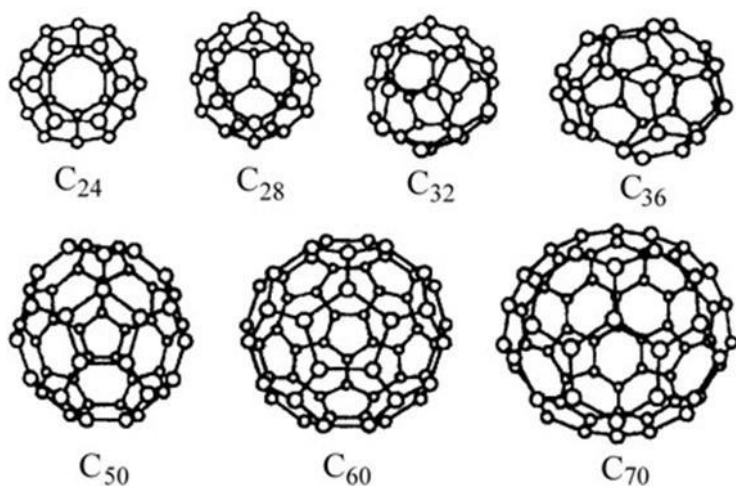


Рис. 16.6. Молекули фулеренів з різної кількістю атомів вуглецю

Фулерени можуть утворювати молекулярні кристали. Кристалічний фулерен, що був названий **фулеритом**, при нормальних умовах має ГЦК – гратку (рис. 16.7). Період такої гратки становить $a = 1,417$ нм, в той час як середній діаметр молекули фулерену C_{60} - 0,708 нм, відстань між сусідніми молекулами C_{60} дорівнює 1,002 нм. Густина фулерита становить $1,7 \cdot 10^3$ кг/м³, тобто вона значно менша густини графіту ($2,3 \cdot 10^3$ кг/м³), і, тим паче, алмазу ($3,5 \cdot 10^3$ кг/м³). Це пов'язано з тим, що молекули фулерену,

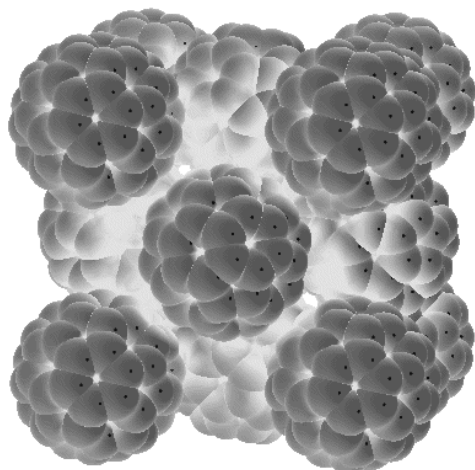


Рис. 16.7. Кристалічна гратка молекулярного кристала - фулерена

розташовані у вузлах гратки фуллерита, порожнисті. Молекули C_{60} у кристалі фулериту зв'язані силами Ван-дер-Ваальса. При 795 К у фулериті спостерігається фазовий перехід першого роду, при якому ГЦК гратка переходять у просту кубічну. При цьому об'єм фулериту збільшується на 1%.

У ГЦК - фулериті тетраедричні та октаедричні пустоти мають досить значні об'єми. Ці пустоти можуть заповнюватися іншими елементами, зокрема атомами металів. Якщо всі октаедричні пустоти будуть заповненими атомами впровадження то така структура відповідає складу AC_{60} , якщо заповнені тільки тетраедричні пустоти, то одержимо сполуку A_2C_{60} . При заповненні всіх міжвузловин одержуємо сполуку A_3C_{60} . Подальше збільшення концентрації атомів метала приводить до перебудови кристалічної структури від ГЦК до ОЦК із утворенням стійкої сполуки A_6C_{60} .

Молекула C_{60} зберігає стабільність в інертній атмосфері аргону аж до температур порядку 2243 К. У присутності кисню при 1046 К спостерігається значне окислення фулерену з утворенням газів CO і CO_2 . При кімнатній температурі окислювання відбувається при опроміненні фотонами з енергією 0,55 eV, що значно нижча енергії фотонів видимого світла (1,54 eV). Тому чистий фулерит необхідно зберігати в темноті. Процес, що триває кілька годин, приводить до руйнування ГЦК - структури фулериту та утворенню неупорядкованої структури, у якій на вихідну молекулу C_{60} припадає 12 атомів кисню. При цьому фулерени повністю втрачають свою форму.

Найбільш ефективний спосіб одержання фулеренів заснований на термічному розкладанні графіту в дуговому розряді або при лазерному опроміненні поверхні графіту в атмосфері гелію, з тиском 13340 Па. Гелій відіграє роль буферного газу. Атоми гелію найбільш ефективно в порівнянні з іншими атомами «гасять» коливальні рухи збуджених вуглецевих фрагментів, що перешкоджає їхньому об'єднанню в стабільні структури. Крім того, атоми гелію виносять енергію, що виділяється при об'єднанні вуглецевих фрагментів. Продукти випаровування графіту у вигляді порошку (графітова сажа) піддають очищенню за допомогою сорбентів і розчинників. Сучасні установки дозволяють одержувати фулерени C_{60} у кількості одного грама на годину.

Слід зазначити, що в процесі термічного розпилення графітового електрода утворюються також наночастинки. Це замкнуті структури подібні фулеренам, але значно більші за розмірами. На відміну від

фулеренів, вони мають структуру замкнених, вкладених одна в одну графітових оболонок. У наночастинках, аналогічно графіту, атоми усередині оболонки зв'язані хімічними зв'язками, а між атомами сусідніх оболонок діють слабкі ван-дер-ваальсові сили.

В 1992 р. були знайдені фулерени у природному мінералі шунгіті (Карелія).

Науковий напрямок вивчення фулеренів включає три аспекти: хімія фулеренів, фізика фулеренів і технологія фулеренів.

Хімія фулеренів пов'язана зі створенням і вивченням нових хімічних сполук, основу яких становлять замкнені молекули вуглецю, вона також вивчає хімічні процеси, у яких вони беруть участь.

Фізика фулеренів займається дослідженням структурних, механічних, електричних, магнітних, оптичних властивостей фулеренів і їхніх сполук у різних фазових станах. Сюди відноситься також вивчення характеру взаємодії між атомами вуглецю в цих сполуках, спектроскопія молекул фулеренів, властивості і структура систем, що складаються з молекул фулеренів.

Технологія фулеренів містить у собі як методи виробництва фулеренів, так і різні їх технічні додатки.

Одна з найважливіших особливостей фулеренів полягає в наявності в них великого числа реакційних центрів. Маючи високу електровід'ємність, фулерени виступають у хімічних реакціях як сильні окислювачі. Комбінація фулерену із представниками багатьох відомих класів речовин дає можливість одержання похідних цієї сполуки. Зараз на основі фулеренів синтезовано вже більше 3 тисяч таких сполук.

Відразу після відкриття фулеренів значний інтерес викликала можливість їхнього гідрування (приєднання атомів водню) з утворенням «фулеранів» і галогенування (приєднання галогенів).

Синтезовані молекули полігідрофулеренів містять від 2 до 36 атомів водню для фулерену C_{60} і від 2 до 8 - для фулерену C_{70} . При фторуванні фулеренів виявлений повний набір сполук $C_{60}F_n$, де n приймає парні значення аж до 60. Також синтезовано кілька індивідуальних хлоридів фулеренів C_{60} і C_{70} шляхом застосування різних агентів, що хлорують. При взаємодії фулерену C_{60} з молекулярним бромом були синтезовані бромпохідні фулерени, що відрізняються широким набором значень числа атомів броду в молекулі.

Значна увага також приділяється створенню біологічно активних похідних фулерену, які могли б знайти застосування в біології і ме-

дицині. Це пов'язане з додаванням молекулі фулерену гідрофільних властивостей. Одним з методів синтезу гідрофільних похідних фулерену є введення гідроксильних груп і утворення фулеренолів, що містять до 26 груп ОН. Такі сполуки добре розчинні у воді і можуть бути використані для синтезу нових похідних фулерену.

Особливо перспективними в плані застосування є різноманітні реакції циклоприєднання. У силу своєї електронної природи C_{60} здатний брати участь у реакціях $[2+n]$ -циклоприєднання, при цьому найбільш характерними є випадки, коли $n = 1, 2, 3$ і 4 . Цікаві результати досягнуті в напрямі синтезу полімерів на основі фулеренів. При цьому фулерен C_{60} є основою полімерного ланцюжка, а зв'язок між молекулами здійснюється за допомогою бензольних кілець. Така структура одержала образну назву "нитка перли".

Приєднання до C_{60} радикалів, що містять метали платинової групи, дозволяє одержати феромагнітні матеріали на основі фулерену. Зараз відомо, що більше третини елементів періодичної таблиці можуть бути поміщені всередині молекули C_{60} . Є повідомлення про впровадження всередину фулерена атомів лантану, нікелю, натрію, калію, рубідію, цезію, атомів рідкісноземельних елементів, таких як тербій, гадоліній і диспрозій.

Зараз у науковій літературі обговорюються питання застосування фулеренів для створення фотоприймачів, сонячних елементів та оптоелектронних пристроїв, каталізаторів росту, алмазних і алмазоподібних плівок, надпровідних матеріалів, а також як барвника для копіювальних машин. Фулерени застосовуються для синтезу металів і сплавів з новими властивостями.

Установлено, що кристалічні фулерени і плівки являють собою напівпровідники із шириною забороненої зони $1,2 - 1,9$ еВ і є фоточувливими. При опроміненні видимим світлом електричний опір кристала фулериту зменшується.

Виявлено надпровідні властивості фулеренових кристалів, легованих атомами лужних металів у відношенні $C_{60}X_3$, із критичною температурою від 18 до 40 К у залежності від сорту лужного металу.

Отримано плівки поліфулерену, у яких молекули C_{60} зв'язані між собою не силами Ван-дер-Ваальса, як у кристалі фулериту, а хімічною взаємодією. Ці плівки мають пластичні властивості і розглядаються як новий тип полімерного матеріалу.

Фулерени мають високу питому поверхню, тому їх планують використовувати як основу для виробництва акумуляторних батарей. Ці

батареї, принцип дії яких заснований на реакції приєднання водню, повинні запасати приблизно в п'ять разів більше енергій ніж аналогічні широко розповсюджені нікелеві акумулятори.

Розчини фулеренів у неполярних розчинниках (сірковуглець, толуол, бензол, тетрахлорметан, декан, гексан, пентан) характеризуються нелінійними оптичними властивостями, що проявляється, зокрема, у різкому зниженні прозорості розчину за певних умов. Це відкриває можливість використання фулеренів як основи оптичних затворів - обмежників інтенсивності лазерного випромінювання.

Розглядається перспектива використання фулеренів як основи для створення запам'ятовувального середовища з надвисокою щільністю інформації, що зберігається.

16.4. Вуглецеві нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки - це протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і довжиною до декількох сантиметрів, що складаються з однієї або декількох згорнутих в трубку графенових площин та закінчуються зазвичай напівсферичної головкою, яка може розглядатися як половина молекули фулерену.

На відміну від фулерену назвати точну дату відкриття нанотрубок неможливо. Хоча загальновідомим є факт спостереження в 1991 році на полярному іонному мікроскопі структури багатостінних нанотрубок японським вченим Ідзіма. Однак існують і більш ранні свідчення відкриття вуглецевих нанотрубок. Так, наприклад, у 1974-1975 рр. Ендо та ін. опублікували ряд робіт з описом тонких трубок з діаметром менше 10 нм, виготовлених методом конденсації з пари, однак більш детального дослідження отриманих структур проведено не було. Група вчених Інституту каталізу СО АН СРСР у 1977 році при вивченні завуглежених залізохромових каталізаторів дегідрування під мікроскопом зареєстрували утворення «пустотілих вуглецевих дендритів», при цьому був запропонований механізм утворення і описано будову стінок. У 1992 в журналі Nature була опублікована стаття, в якій стверджувалося, що нанотрубки спостерігали ще у 1953 р.

Вуглецеві нанотрубки утворюються як і фулерени при термічному розпиленні графітового електрода у плазмі дугового розряду, що горить в атмосфері гелію.

Нанотрубка може бути отримана із протяжних фрагментів графіту, які далі скручуються у трубку (рис.16.8). Для утворення протяжних фрагментів необхідні спеціальні умови нагрівання графіту.

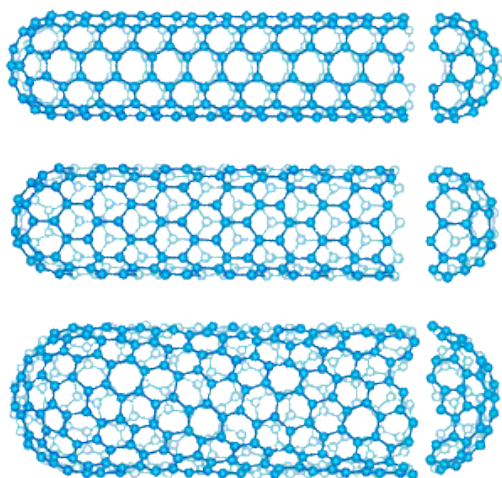


Рис.16.8. Одношарова вуглецева нанотрубка з закритими кінцями та різною хіральністю

Серед різних продуктів термічного розпилення графіту (фулере-ни, наночастинки, частинки сажі) невелика частина (кілька відсотків) припадає і на багатшарові нанотрубки (рис. 16.9).

Багатшарові нанотрубки відрізняються широкою розмаїттю. Вони можуть являти собою сукупність коаксіальних, вкладених одна в одну одношарових нанотрубок, сукупність вкладених одна в одну коаксіальних призм, або мати форму, що нагадує сувій. Для всіх

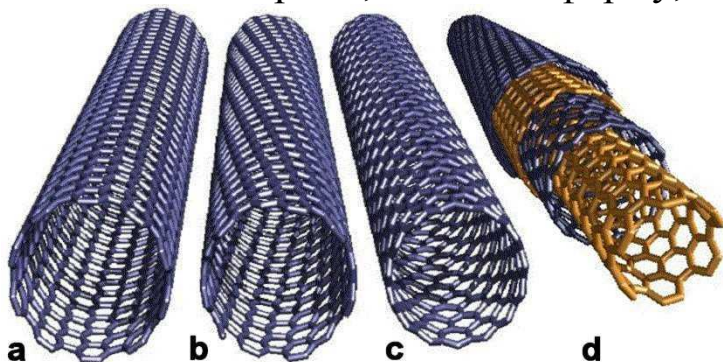


Рис.16.9. Одношарові та багатшарові вуглецеві нанотрубки з відкритими кінцями та різною хіральністю

вивчених структур відстані між сусідніми графітовими шарами близькі до величини 0,34 нм, тобто до відстані між сусідніми площинами кристалічного графіту. Реалізація тієї або іншої структури залежить від умов синтезу нанотрубок.

Слід зазначити, що ідеалізована форма нанотрубок, на практиці спотворюється внаслідок наявності дефектів. Наприклад, впровадження в поверхню із правильних шестикутників деякої кількості п'ятикутників або семикутників приводить до порушення циліндричної форми, при цьому впровадження п'ятикутника викликає опуклий ви-

гин, у той час як впровадження семикутника сприяє появі ввігнутого вигину. Таким чином, подібні дефекти викликають утворення вигнутих і спіралеподібних нанотрубок.

Одношарові нанотрубки утворюються при додаванні до матеріалу аноду невеликої кількості домішки Fe, Co, Ni, Cr (тобто додавання каталізаторів). Крім того, одношарові нанотрубки одержують при окисленні багатшарових нанотрубок. З метою окислення багатшарові нанотрубки обробляються киснем при помірному нагріванні, або киплячою азотною кислотою. В останньому випадку відбувається усунення п'ятикутних графітових кілець, що приводить до відкриття кінців трубок. Отже, окислення дозволяє зняти верхні шари з багатшарової трубки і відкрити її кінці.

Одним з основних параметрів, що характеризує нанотрубки є хіральність, тобто кут орієнтації графітової площини відносно поздовжньої осі трубки. Особливе місце серед одношарових нанотрубок займають нанотрубки, де два із C-C зв'язків, що входять до складу кожного шестичленного кільця, орієнтовані паралельно поздовжньої осі трубки. Відповідно до розрахунків, нанотрубки з подібною структурою повинні мати чисто металеву провідність. Крім того, термодинамічні розрахунки показують, що такі трубки мають підвищену стабільність і повинні переважати над трубками іншої хіральності в умовах, коли переважно утворюються одношарові нанотрубки. Експериментально був здійснений синтез нанотрубок діаметром 1,36 нм і довжиною до кількох сотень мікронів, що мають металеву провідність. Відзначимо, що провідність нанотрубок на два порядки вища ніж у міді. Тому, якщо вдасться використовувати їх у вигляді мініатюрних електричних провідників при виготовленні електронних чипів, то це допоможе вирішити проблему тепловиділення, що є основною проблемою при підвищенні розрахункової потужності чипів.

Моделюванням було показано, що введення в ідеальну структуру нанотрубки як дефекту пари п'ятикутник-семикутник змінює її електронні властивості. Нанотрубка із впровадженням у неї дефектом може розглядатися як гетероперехід метал-напівпровідник, що, у майбутньому, може привести до створення напівпровідникових елементів дуже малих розмірів. Зараз активно досліджується можливість створення надмініатюрного транзистора для мікропроцесорної техніки з використанням ефекту зміни провідності вуглецевої нанотрубки під впливом зовнішньої напруги.

Нанотрубки відносяться до діамагнетиків з великою від'ємною магнітною сприйнятливістю.

Внутрішній об'єм нанотрубок можна заповнювати різними речовинами, одержуючи матеріали з новими властивостями. Уперше капілярні явища у вуглецевих нанотрубках спостерігалися експериментально при втягуванні всередину них розплавленого свинцю. При цьому фактично одержується одномірний провідник діаметром 1,5 нм. Згодом цілий ряд хімічних елементів (S, Se, Cs, ...), а також хімічних сполук (V_2O_3 , HNO_3 , Pb , Vi_2O_3 , Ta ...) були впроваджені усередину вуглецевих нанотрубок. При цьому нанотрубка може використовуватися як носій матеріалу, що її заповнює, так і як ізолююча оболонка, що охороняє даний матеріал від електричного контакту з іншим матеріалом, або від хімічної взаємодії з навколишніми об'єктами. Нанотрубку, заповнену провідним, напівпровідним або надпровідним матеріалом, у наш час розглядають як найбільш перспективний мініатюрний елемент мікроелектроніки.

Зв'язки між атомами в графітовій сітці є дуже міцними. Так модуль Юнга нанотрубок в аксіальному напрямі сягає 7000 ГПа, у той час як для сталі значення цього параметра становить всього лише 200 ГПа. Теоретично, вуглецеві трубки повинні бути майже на два порядки міцнішими сталі і майже у 4 рази легшими її. Тому, одне з найважливіших завдань в області технології одержання вуглецевих матеріалів полягає в створенні нанотрубок нескінченної довжини. З таких трубок можна створювати легкі композиційні матеріали граничної міцності. Нанотрубки також можуть бути основою зондів тунельних і силових мікроскопів.

В основі багатьох технологічних застосувань нанотрубок лежить така їх властивість, як висока питома поверхня (у випадку одношарової нанотрубки вона складає близько $600 \text{ м}^2/\text{г}$). Це відкриває можливість використання нанотрубок при виготовленні фільтрів, електричних акумуляторів, електродів електролітичних конденсаторів з великою питомою потужністю, тощо.

Нанотрубки можуть використовуватися для здійснення гетерогенного каталізу, при цьому каталітична активність відкритих нанотрубок помітно перевищує відповідний параметр для замкнених нанотрубок. Встановлено, що покриття з нанотрубок сприяє утворенню на них алмазної плівки.

ГЛАВА 17 НАНОТЕХНОЛОГІЇ І НАНОМАТЕРІАЛИ

17.1 Перспективи нанотехнології

Впродовж останніх 30 років сформувалося і нестримно розвивається новий науково-технічний напрям, який можна охарактеризувати узагальнювальним терміном «нанотехнології». Інтерес до нанотехнологій пов'язаний з принциповою можливістю отримувати матеріали і пристрої з новими більш високими експлуатаційними властивостями, які не можуть бути досягнуті за допомогою традиційних технологій.

Початок цього науково-технічного напрямку можна віднести до 1959 року, коли видатний фізик теоретик і популяризатор науки Р. Фейнман вперше звернув увагу на фантастичні перспективи виготовлення матеріалів і пристроїв на атомному і молекулярному рівнях. Сам термін нанотехнологія (nanotechnology) був вперше запропонований у 1974 р. професором Університету Токіо Norio Taniguchi для позначення процесів управління властивостями матеріалів на нанометровому масштабі, а систематичні роботи в області нанотехнологій розпочалися з 80-х років ХХ століття.

По суті справи нанотехнології, це міждисциплінарний напрям, який включає три взаємозв'язані складові – нанонауку, нанотехнологію і наноіндустрію. Нанонаука вивчає фундаментальні властивості нанооб'єктів і пов'язані з ними явища. До нанооб'єктів можна віднести структури (зерна, плівки, волокна і таке ін.), величина яких хоч б в одному напрямі має розміри менші 100 нм. Нанотехнологія у вузькому розумінні цього слова вирішує завдання створення самих нанооб'єктів – наноструктурних елементів або наноструктур, матеріалів на їх основі – наноматеріалів і нарешті закінчених виробів з наноматеріалів. Наноіндустрія забезпечує масштабне виробництво наноматеріалів і виробів з них для використання в різних областях людської діяльності.

Розуміння унікальних перспектив нанотехнологій стимулює надзвичайну наукову активність у цьому напрямі. У всіх індустріально розвинених країнах, у тому числі і в Україні, розроблені і фінансуються державні програми в області нанотехнологій, відкрито близько 90 спеціалізованих наукових журналів, постійно працюють конференції, семінари, симпозіуми з цього напрямку. Починаючи з

1980 р. дев'ять нобелівських премій присуджено за роботи пов'язані з нанотехнологією.

При переході до нанорозмірів слід виділити, принаймні, дві основні обставини, які і визначають нові властивості наночастинок. Перше - це зміна співвідношення числа атомів розташованих на поверхні наночастинок і в її об'ємі, а друге - це квантові ефекти, які починають виявлятися при певних розмірах частинок.

17.2 Розмірні ефекти

Розмірні ефекти виникають тоді, коли розмір частинок речовини стає порівняним з параметром речовини, що здійснює значний вплив на протікання тих чи інших процесів в речовині. Цей параметр може описувати процеси як в рамках класичної, так і квантової фізики. Наприклад, довжина вільного пробігу зарядженої частинки, дифузійна довжина, діаметр петель Франка-Ріда, довжина хвилі де Бройля, тощо.

Зміна властивостей частинок при зменшенні їх розмірів також пов'язана з тим, що відношення N_n/N числа атомів, що знаходяться на поверхні до їх загальної кількості в об'єкті збільшується. Нижню межу нанодіапазону 1-2 нм складають частинки, що містять від 13 до 55 атомів. Для них співвідношення N_n/N дорівнює 70-90%. Частинки розміром приблизно 100 нм містять $2 \cdot 10^7$ атомів, а співвідношення N_n/N тут зменшується до 1,7%. На більшість властивостей полікристалів певний вплив здійснюють границі зерен та поверхня. Зрозуміло, що роль поверхонь розділу повинна зростати при зменшенні розміру зерен, особливо у нанодіапазоні.

Квантові ефекти виявляються, коли розміри об'єктів стають сумірними з довжиною хвилі де Бройля частинок, що рухаються усередині об'єктів. Для електрона, який рухається в кристалічній структурі, довжина хвилі дорівнює: $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}}$, де $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с - стала

Планка, m^* , E - ефективна маса електрона та його кінетична енергія. Якщо ефективна маса, яка враховує вплив кристалічної ґратки на рух електрона в металах, приблизно дорівнює його масі спокою, то в напівпровідниках вона виявляється істотно меншою цієї величини. Окрім цього, електрони, що рухаються в металах і в напівпровідниках, істотно відрізняються за енергією. Якщо для металів в перенесенні заряду беруть участь лише електрони з енергіями близькими до енергії рівня Фермі ($E \sim 5$ еВ), то для напівпровідників при кімнатній

температурі $E = 0,026$ еВ. В результаті, для металів довжина вільного пробігу приблизно дорівнює $0,55$ нм, отже, тут квантово-механічні ефекти можуть виявлятися лише для дуже малих об'єктів. Для напівпровідників λ може досягати десятків нанометрів. Внаслідок цього, наноструктури на квантових ефектах створюються, як правило, на напівпровідникових матеріалах.

Розміри об'єкту накладають обмеження на рух електронів. Так в об'ємних (3D-об'єкт) мікрооб'єктах електрони можуть вільно рухатися у всіх трьох напрямках. У тонких плівках де товщина сумірна з довжиною хвилі де Бройля (2D-об'єкт) електрони, вільно пересуваючись в площині плівки, зазнають обмеження при русі у третьому напрямі. Виникає потенціальний бар'єр, висота якого визначається різницею між роботою виходу електрона і енергією його теплового руху. Для напівпровідників ця різниця виявляється дуже великою, тому в напрямі перпендикулярному площині плівки, електрони виявляються вглибокій потенційній ямі, і енергія їх руху в цьому напрямі буде квантуватися. Якщо накласти квантове обмеження на рух електронів ще в одному напрямі, то отримаємо 1D-об'єкт, який називають квантовим дротом. Нарешті, якщо ще і третій вимір сумірний з довжиною хвилі де Бройля, отримаємо 0D-об'єкт або квантову точку. Тут, як і в окремих атомах, електрони мають лише дискретний набір енергетичних станів. Типові розміри напівпровідникових квантових точок складають $5-15$ нм і більше. Отримують такі об'єкти методом осадження атомів напівпровідникового матеріалу на спеціальні підкладки.

У нанодіапазон входять розміри багатьох біологічних структур, наприклад, молекули ДНК, білки, клітинна мембрана, деякі віруси. Активно вивчаються і використовуються такі нанооб'єкти як вуглецеві одношарові і багатшарові трубки, фулерени.

17.3 Методи одержання наночастинок

У наш час існує ряд промислових методів одержання наночастинок різних матеріалів. Розглянемо фізичні основи деяких з цих методів.

17.3.1 Газовий синтез (конденсація пари)

Наночастинки часто отримують випаровуванням металів, сплавів, напівпровідників в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари на холодній підкладці, або поблизу неї. На відміну від випаровування у вакуумі атоми речовини швидко втрачають кінетичну енергію із-за зіткнення з атомами газу і утворюють сегрегації (кластери).

Перші роботи в цьому напрямі були виконані ще у 1912 році. Сучасні установки розрізняються способом введення матеріалу, що випаровується, способом підведення енергії для випарника, робочим середовищем, організацією процесу конденсації, системою збирання отриманого порошку. Випаровування металу може проводитися з тигля, поступати в зону нагріву і випаровування у вигляді дроту, металевого порошку, що упорскується зі струменем газу або рідини. Підведення енергії може здійснюватися безпосереднім нагрівом, пропусканням електричного струму через дріт, розрядом електродуги в плазмі, індукційним нагрівом струмами високої і надвисокої частоти, лазерним випромінюванням, електроннопроменевим нагрівом. Випаровування і конденсація можуть протікати у вакуумі, в нерухомому інертному газі, в потоці газу, у тому числі в струмені плазми.

Використовуючи спеціально розроблені методи конденсації, отримують керамічні нанопорошки. На рис.17.1. приведена схема установки для отримання керамічних нанопорошків з металоорганічних

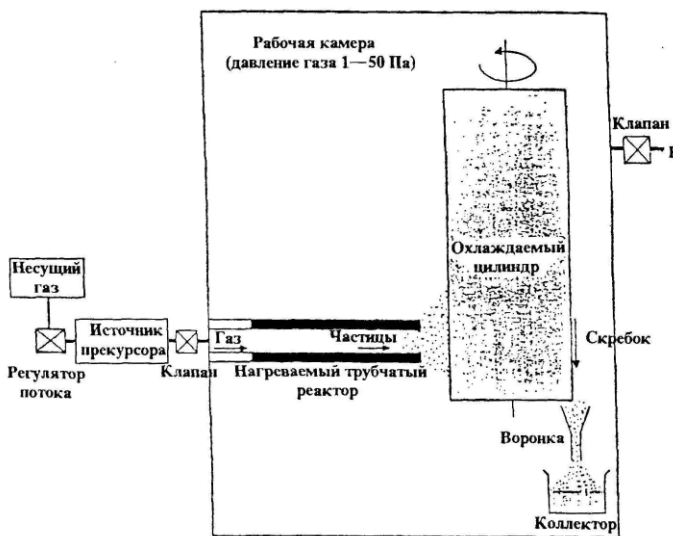


Рис.17.1. Схема установки для одержання нанокристалічних керамічних порошків методом конденсації пари

прекурсорів. Тут випарником є трубчастий реактор, в якому прекурсор змішується з інертним газом переносником, і розкладається. Безперервний потік кластерів або наночастинок, що утворюється, потрапляє з реактора в робочу камеру і конденсується на холодному циліндрі, що обертається. Успішне проведення процесу забезпечується малою концентрацією прекурсора в інертному газі, швидким розширенням і охолодженням

газового потоку при виході з реактора в робочу камеру, низьким тиском в робочій камері. Окреме завдання - збирання наночастинок після конденсації. Їх осадження утруднене, оскільки вони беруть участь в броунівському русі. Для їх збирання використовують спеціальні пристрої.

Методом газового синтезу отримують наночастинок чистих речовин, сплавів, оксидів Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , нітридів і карбідів перехідних металів, Використовуючи гази реагенти (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4) які додають в інертну атмосферу, отримують нанокристалічні суміші оксидів металів, оксидно-нітридні і карбідно-нітридні суміші.

Регулюючи умови синтезу можна отримувати наночастинок розміром в середньому від 2 нм до декількох сотень з заданим їх розподілом за розмірами. Дрібніші частинки контрольованого розміру (400-650 атомів) отримують методом розділення кластерів за масою в часопротітному мас-спектрометрі.

Встановлено, що частинки з розмірами меншими 20 нм мають сферичну форму, а крупніші - можуть мати огранку. У ізольованих нанокластерах практично відсутні дислокації, проте можуть виникати більш енергетично вигідні дефекти, для малих кристалів це дисклінації. Властивості ізольованих наночастинок значною мірою визначаються внеском їх поверхневого шару. Високорозвинена поверхня ізольованих нанокристалічних частинок значно збільшує їх реакційну здатність і, в свою чергу, сильно утрудняє їх вивчення.

17.3.2 Плазмохімічний синтез

Одним з найпоширеніших хімічних методів отримання ультрадисперсних порошків металів, нітридів, карбідів, оксидів, боридів, а також їх сумішей є плазмохімічний синтез. Для цього методу характерне дуже швидке (за $10^{-3} - 10^{-6}$ с) протікання реакції далеко від рівноваги і висока швидкість утворення зародків нової фази при відносно малій швидкості їх росту.

При плазмохімічному синтезі використовують низькотемпературну (973-1373 К) азотну, аміачну, вуглеводневу, аргонову плазму, яку створюють за допомогою електричної дуги, електромагнітного високочастотного поля або їх комбінації в реакторах, що отримали назву плазмотронів. У них потік вихідних речовин (газоподібних, рідких або твердих) швидко пролітає через зону, де підтримується плазма, отримуючи від неї енергію необхідну для

проведення реакцій хімічного перетворення. Плазмоутворюючим газом може бути і сама вихідна речовина.

Принципальна схема апарату з електродуговим генератором плазми, що знайшла широке використання наведена на рис.17.2. Ре-

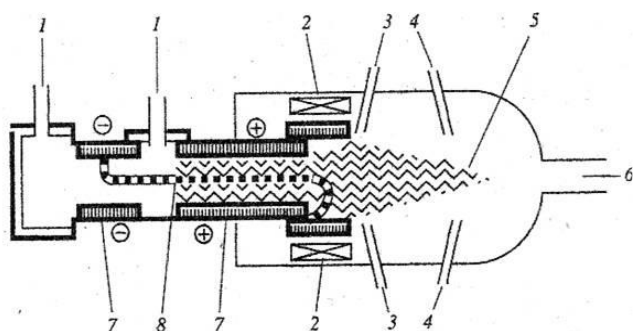


Рис.17.2. Схема реактора з електродуговим плазмотроном.

актор включає наступні основні вузли: електроди (7), патрубкі для входу плазмоутворюючого газу (1), котушки електромагнітів для підтримки плазмової дуги (2), патрубкі для введення реагентів (3), пристрої введення холодного газу (4), приймальний пристрій продуктів синтезу (6), стовп дуги, що утво-

рюється між електродами (8) та утворює потік плазми (5). В реакторі досягається температура 1746 – 5073 К.

Характеристики одержаних порошків залежать від сировини, що використовується, технології синтезу і типу плазмотрона. Їх частинки є монокристалами і мають розміри 10-100 нм та більше. Для цього методу характерним є широкий розподіл наночастинок за розмірами і, як наслідок цього, наявність досить крупних (до 1-5 мкм) частинок, а також високий вміст домішок у порошок.

Часто використовують реактори, де додатково вводиться лазерне випромінювання через спеціальне вікно в потік реакційної суміші. В області їх перетинання виникає реакційна зона, де відбувається утворення частинок. Розмір частинок залежить від тиску у реакторі і інтенсивності випромінювання лазера, яким легко управляти. Це дозволяє отримувати більш вузький розподіл частинок за розмірами. В такий спосіб отримують, наприклад, порошок нітриду кремнію з розмірами частинок 10-20 нм.

Після відкриття вуглецевих нанокластерів - фулеренів у 1985 р. зусилля учених були спрямовані на одержання нових молекулярних кластерів інших речовин. У 1992 р. методом плазмохімічного газофазного синтезу отримані молекулярні заряджені кластери $Ti_8C_{12}^+$ у формі пентагондодекаедра (рис.17.3.). Як інертний газ у цьому процесі використовувався гелій, а реагентами були вуглеводні речовини (метан, етилен, ацетилен, пропилен і бензол) і пара титану (тиск газу в реакторі складав 93,3 Па).

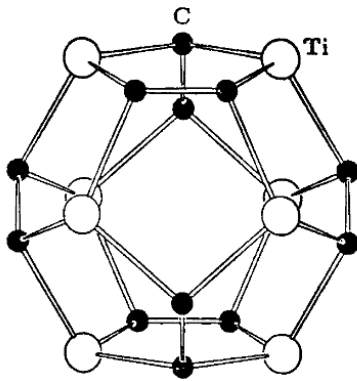


Рис. 17.3. Додекаэдрична структура молекулярного кластера Ti_8C_{12}

В подальшому були отримані кластери M_8C_{12} таких перехідних металів як Zr, Hf, V, Cr, Mo, Fe. Висока стабільність цих кластерів пояснюється особливостями їх геометричної і електронної структури.

Отримані кластери одержали назву металокарбони. Дослідження показали, що кластери Ti_8C_{12} інертні до неполярних молекул, наприклад азоту і кисню, тому кристали з кластерів утворені за рахунок сил Ван-дер-Ваальса повинні бути стійкими на повітрі.

Слід зазначити, що використання звичайного плазмохімічного синтезу забезпечує формування лише карбідних фаз з ГЦК структурою, тоді як газофазний синтез (із застосуванням лазерного нагріву плазми) забезпечує формування, як карбідних частинок, так і металокарбонів. Підвищення вмісту вуглецю в плазмі і підвищення потужності лазерного підігрівання сприяє утворенню кластерів M_8C_{12} і здвоєних додекаедрів типу $M_{13}C_{22}$.

Зараз плазмохімічний синтез з різними способами утворення плазми є одним з перспективних методів одержання різноманітних нанокристалічних матеріалів.

17.3.3 Осадження із колоїдних розчинів

Спосіб одержання наночастинок з колоїдних розчинів полягає в їх синтезі з вихідних реагентів розчину і перериванні реакції в певний момент часу, після чого, дисперсна система переводиться з рідкого колоїдного стану в дисперсний твердий. Наприклад, нанокристалічний сульфід кадмію може бути отриманий при осадженні з розчину перхлората кадмію і сульфїду натрію. Зростання розмірів наночастинок переривають різким підвищенням pH розчину.

Серед всіх методів одержання ізольованих наночастинок метод осадження з колоїдних розчинів дозволяє отримувати частинки з дуже вузьким розподілом за розмірами. Основною проблемою методу є запобігання коалесценції наночастинок. Так, наприклад, стабілізація металевих кластерів досягається введенням молекул ліганда, в якості яких використовують полімери. Отримані в такий спосіб металеві

кластери золота, платини, паладію можуть містити від 300 до 2000 атомів, вони мають ГЦК або ГШС структуру. В кластерах, стабілізованих лігандами, можна виділити металеве ядро, в якому найближчими сусідами атома металу є лише металеві атоми, і зовнішню оболонку з металевих атомів, частково пов'язаних з молекулами ліганда.

Для отримання колоїдних частинок оксидів використовують гідроліз солей металів. Наприклад, оксиди титану, цирконію, алюмінію, ітрію можна отримати гідролізом відповідних хлоридів або гіпохлоритів. Для стабілізації колоїдних розчинів, щоб уникнути коагуляції наночастинок, використовують поліфосфати, аміни, гідроксильні іони.

Для виготовлення високодисперсних порошків з колоїдних розчинів застосовується також криогенна сушка. Розчин розпилюється в камеру з криогенним середовищем і замерзає у вигляді дрібних частинок. Потім тиск газового середовища знижують так, щоб він був меншим ніж рівноважний тиск над замороженим розчинником. Після цього матеріал нагрівають при безперервному відкачуванні камери для сублімації розчинника. В результаті утворюються пористі гранули, які прожарюють і нарешті отримують порошки.

Описаним способом одержують нанокристалічні композиції з карбїду вольфраму і кобальту, призначені для виготовлення твердих сплавів. Колоїдні розчини солей вольфраму і кобальту висушують розпиленням, потім одержаний порошок піддають низькотемпературному карботермічному відновленню у зваженому шарі, завдяки чому зберігається його висока дисперсність. Для гальмування росту зерен і зменшення розчинності карбїду вольфраму в кобальті в суміш додавали нестехіометричний карбїд ванадію в кількості до 1 мас%. Кожна наноконпозиційна частинка WC-Co розміром ~ 75 мкм складається з мільйонів нанокристалічних зерен WC розміром менше ніж 50 нм розподілених у матриці кобальту. Спінанням порошку отримують тверді сплави. Вони помітно стійкіші до утворення тріщин в порівнянні із звичайними крупнокристалічними сплавами того ж складу.

17.3.4 Термічне розкладання і відновлення

При термічному розкладанні використовують складні елементо- і металоорганічні сполуки; гідроксиди, карбоніли, форміати, нітрати, оксалати, амїди, і імїди металів, які при певній температурі

розкладаються з утворенням речовини, що синтезується, і виділенням газової фази. Наприклад, піролізом формиатів заліза, кобальту, нікелю, міді у вакуумі або інертному газі при температурі 1013-1073 К одержують дисперсні порошки металів з розміром частинок 100-300 нм.

Металеві катализатори, що широко використовуються, часто отримують просоченням пористого матеріалу (силікагелю, цеоліту і т. ін.) розчином гідроксиду або іншої сполуки необхідного металу. Просочений пористий носій сушать, а потім прожарюють в атмосфері водню для відновлення металу. При цьому в порах носія утворюються каталітично активні дрібні металеві частинки.

17.3.5 Механосинтез

Основою механосинтезу є механічна обробка твердих сумішей, при якій відбувається подрібнення і пластична деформація речовин, прискорюється масоперенесення, а також відбувається перемішування компонентів суміші на атомарному рівні, активується хімічна взаємодія твердих реагентів. Для помелу компонентів використовують спеціальні (кульові, вібраційні, планетарні) млини.

В результаті механічної дії в приконттактних областях твердої речовини створюється поле напруги. Релаксація його може відбуватися шляхом виділення тепла, утворення нової поверхні, виникнення різних дефектів в кристалах, збудження хімічних реакцій в твердій фазі. Переважний напрям релаксації залежить від властивостей речовини, умов навантаження (потужності підведеної енергії, співвідношення між тиском і зрушенням), розмірів і форми частинок. У міру збільшення потужності механічного імпульсу і часу дії відбувається поступовий перехід від релаксації шляхом виділення тепла до релаксації, пов'язаної з руйнуванням, диспергуванням і пластичною деформацією матеріалу і появою аморфних структур різної природи. Нарешті, каналом релаксації поля напруги може бути хімічна реакція, що ініціюється різними механізмами, такими як пряме збудження і розрив зв'язків, які можуть реалізуватися у вершині тріщини, локальне теплове розігрівання, розпад екситонів та ін.

Механічне зтирання є найбільш продуктивним способом одержання великих кількостей порошоків металів, сплавів, інтерметалідів, кераміки, композитів з розміром частинок до 5-8 нм. В результаті механічного зтирання металічної суміші може бути досягнута повна

розчинність в твердому стані практично нерозчинних в рівноважних умовах елементів. Слід зазначити, що в процесі зтирання метастабільні фази (наприклад, β -FeV) можуть переходити у стабільні (α -FeV). Цим методом отримані нанокристалічні титанат барію BaTiO_3 (розмір частинок 5-25 нм), карбіди титану, бору, цирконію, гафнію, танталу, вольфраму, ванадію (6-20 нм), нітриди перехідних металів (помел в атмосфері азоту) розміром в декілька нанометрів. Нанокристалічні карбіди титану, цирконію, ванадію, ніобію можна отримати шляхом зтирання вихідних компонент з вуглецем, а ОЦК сплави Fe-Ni, Fe-Al і композицію WC-Co - з вихідних компонент.

17.3.6 Детонаційний синтез

Для одержання наноматеріалів застосовують детонацію вибухових речовин. За рахунок енергії ударної хвилі відбувається диспергування грубозернистих матеріалів, можливі також фазові перетворення. Так отримують нанокристалічні діамантові порошки (розмір частинок 4 нм) з графіту. Характерною особливістю цього способу диспергування є надзвичайно мала дисперсність розмірів наночастинок. Основна доля частинок алмазу має розмір 4-5 нм, що є наслідком того, що при малих розмірах наночастинок алмаз, а не графіт стає більш термодинамічно стабільною фазою вуглецю.

17.3.7 Електровибух

Ще одним з методів одержання дрібнодисперсних порошків є електровибух провідника діаметром 0,1-1 мм при проходженні по ньому потужного імпульсу струму тривалістю 10^4 - 10^6 с з густиною струму 10^4 - 10^6 А/мм². На стадії вибуху коли метал перегрівается вище за температуру плавлення, розширення провідника йде з швидкістю до $5 \cdot 10^3$ м/с, в результаті перегрітий метал вибухоподібно диспергує. Тиск і температура на фронті ударної хвилі, що виникає досягає декількох сотень тисяч атмосфер і приблизно 10^4 °С відповідно. Регулюючи умови вибуху, можна отримати частинки розміром від 100 мкм до 50 нм. Середній розмір частинок монотонно спадає із зростанням густини струму і з скороченням тривалості імпульсу. Електровибух в інертній атмосфері дозволяє отримати порошки металів і сплавів, а при введенні в реактор додаткових реагентів (повітря, суміші кисню і інертного газу, азоту, води, декана $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, парафіну,

технічного масла) можна отримати дисперсні порошки оксидів, нітридів, карбідів або їх сумішей (табл. 17.1). Особливістю дисперсних порошків, що отримують методом електричного вибуху дроту є наявність дуже великої надлишкової енергії, яку не можна повністю віднести до поверхневої енергії частинок. Ці спостереження зараз не знаходять пояснення.

Таблиця 17.1. Деякі різновиди нанопорошків, що отримують методом електровибуху у вакуумі і в різних середовищах.

Метал	Вакуум $1,3 \cdot 10^{-6}$ Па	Повітря	Азот N_2	Вода H_2O	Декан $C_{10}H_{22}$	Парафін
Al	n-Al	n-Al, покритий оксидом	n-AlN	n-Al(OH) ₃ або γ -Al ₂ O ₃	n-Al ₄ C ₃	Карбіди
Fe	n-Fe	n-Fe, покритий оксидом		n-FeO	n-FeC	Суміш карбідів
Ti	n-Ti	n-Ti, покритий оксидом	n-TiN _y	n-Ti ₂ O ₃	n-TiC _y	Суміш карбідів
W	n-W	n-W, покритий оксидом		n-WO ₂	n-WC _y	n-WC
Cu	n-Cu	n-Cu, покритий оксидом		n-Cu ₂ O		

17.4 Одержання компактних нанокристлічних матеріалів

17.4.1 Пресування

Одержання компактних наноматеріалів відбувається методом пресування порошків з подальшим їх спіканням при високому тиску. Попереднє пресування порошків при тиску до 10 ГПа часто проводять відразу після їх отримання, без контакту з атмосферою, з метою уникнення їх забруднення. Отримані пластинки мають густину до 70-90% від теоретичної для даного матеріалу.

Пористість нанокераміки, отриманої компактуванням порошків, пов'язана з присутністю потрійних стиків кристалітів. При зменшенні дисперсності порошків їх густина при пресуванні помітно знижується. Зменшення пористості і більш рівномірний її розподіл досягається пресуванням порошків при підвищеній температурі. Методом гарячого пресування при температурах нижчих за температуру рекристалізації отримують деякі матеріали з густиною до 98% від теоретичної. Слід зазначити, що нанокристаличні порошки погано пресуються особливо при статичному пресуванні. Фізичною причиною поганого пресування нанопорошків є міжчасткові адгезійні сили,

відносна величина яких різко зростає із зменшенням розміру частинок. Тому, для компактування порошків використовують досить ефективний метод магнітно-імпульсного пресування, в якому генеруються імпульсні хвилі стискання амплітудою до 5 ГПа і тривалістю в декілька мікросекунд. Магнітно-імпульсний метод пресування використовується для одержання виробів різної форми, при цьому, як правило, ці вироби не вимагає додаткової механічної обробки. Зокрема при роботі з надпровідними оксидними кераміками отримані вироби з густиною більшої 95% від теоретичної.

17.4.2 Осадження на підкладку

Осадженням на холодну або підігріту поверхню підкладки отримують нанорозмірні плівки і покриття. Осадження на підкладку може відбуватися з пари, плазми або колоїдного розчину. При осажденні з пари метал випаровується у вакуумі, в атмосфері кисню, азоту і пари металу, сполуки (оксиду, нітриду), що при цьому утворюються, конденсуються на підкладці. Розмір кристалітів в плівці можна регулювати зміною швидкості випаровування речовини і температури підкладки. Найчастіше цим способом отримують нанокристалічні плівки металів.

При осажденні тонких шарів з плазми для підтримки електричного розряду застосовується інертний газ. Якість структури і товщину плівки, розміри кристалітів в ній можна регулювати зміною тиску газу і параметрів розряду. Як джерело металевих іонів при осажденні з плазми використовують катоди, що забезпечують високу ступінь іонізації (від 30 до 100 %); кінетична енергія іонів складає від 10 до 200 еВ, а швидкість осадження плівок досягає 3 мкм/хвил.

Широке застосування знайшли іонно-плазмові покриття з нітриду і карбонітриду титану. Нагрів підкладки до 773-1073 К дозволяє зберегти нанокристалічну структуру покриття. При осажденні з плазми застосовують реактивні робочі середовища (суміші аргону з азотом або вуглеводнями при тиску приблизно 0,1 Па) і металеві катоди.

Різновидом осадження з плазми є магнетронне розпилення, що дозволяє використовувати катоди не лише з металів і сплавів, але і з різних сполук, та знизити температуру підкладки до 373-473 К і нижче. Це розширює можливості одержання аморфних і нанокристалічних плівок. Проте, ступінь іонізації, кінетична енергія іонів і

швидкість осадження при магнетронному розпиленні нижчі, ніж при використанні плазми електродугового розряду.

Оксидні напівпровідникові плівки отримують осадженням на підкладку з колоїдних розчинів. Цей метод включає підготовку розчину, осадження на підкладку, сушку і відпал. Методом осадження наночастинок оксидів отримані напівпровідникові плівки ZnO, SnO₂, TiO₂, WO₃.

17.4.3 Інтенсивна пластична деформація

Одним із способів створення компактних субмікрокристалічних матеріалів з середнім розміром зерен 100 нм є інтенсивна пластична деформація. Цей метод дозволяє разом із зменшенням середнього розміру зерен виготовляти масивні зразки з практично безпористою структурою матеріалу, чого не вдається досягти компактуванням високодисперсних порошків.

Найбільш поширеними способами деформації є кручення під тиском в камері Бріджмена, рівноканальне кутове пресування, гвинтова екструзія і акумульована прокатка. Пластичні деформації тут настільки високі, що для визначення їх величини переходять до дійсних логарифмічних деформацій ε .

Метод рівноканального кутового пресування, тобто деформація простим зсувом, забезпечує однорідну структуру матеріалу і полягає у продавлюванні заготовки через два канали рівного поперечного перерізу які перетинаються під кутом 2φ (від 90° до 150°) (рис.17.4). Для зменшення контактної тертя, використовується мастило.

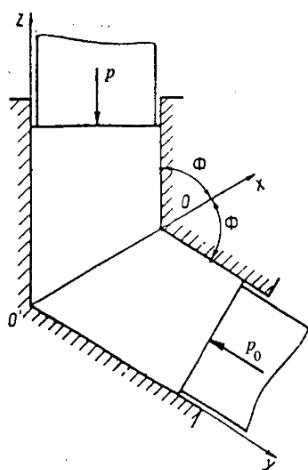


Рис.17.4 Схема деформації методом рівноканального кутового пресування. P і P_0 – тиск і протитиск відповідно

Для зменшення контактної тертя, використовується мастило.

За рахунок великих деформацій підвищується густина дислокацій, відбувається подрібнення зерен, зростає концентрація точкових дефектів і дефектів упаковки у матеріалі. Сукупність цих змін сприяє утворенню специфічної мікроструктури. В той же час слід зазначити, що в різних експериментах спостерігають, як правило, різні структурні стани на одних і тих же матеріалах за схожих умов деформації. При цьому

наноструктурний стан ($d < 0,1$ мкм) формується далеко не завжди.

Інтенсивною пластичною деформацією отримані субмікрокристалічні структури багатьох металів (Cu, Ni, Ti, Pd, Fe, Co), сплавів і пластичних інтерметалідів, а також деяких сполук з великою крихкістю. Так при деформації крупнодисперсного ($d = 2-5$ мкм) порошку нестехіометричного карбіду титана TiC вперше був отриманий компактний нанокристалічний зразок з розміром зерен близько 30- 40 нм.

Формування деформаційними методами субмікрокристалічної структури супроводжується помітними змінами фізичних властивостей металів, сплавів і сполук. Метали із субмікрокристалічною структурою є зручними модельними об'єктами для експериментального дослідження міжкристалітних границь завдяки можливості застосувати до них апробованих методів металофізики і фізики твердого тіла.

17.4.4. Гартування з розплаву

Одним з методів екстремальної обробки металевих матеріалів є гартування з рідкого стану (ГРС), яке дозволяє отримувати аморфні і мікрокристалічні сплави. Структура загартованого матеріалу залежить від складу сплаву і швидкості його охолодження. У міру зростання швидкості охолодження змінюється характер структури металу. Спочатку відбувається помітне подрібнення полікристалічної структури, а потім, залежно від складу сплаву, збільшується розчинність компонентів в твердому розчині і можуть утворюватися метастабільні кристалічні фази. Нарешті, якщо швидкість охолодження дуже висока, то сплави стають аморфними. Схильність до аморфізації залежить від складу сплаву. Гранична швидкість охолодження 10^6 град с^{-1} , яку можна досягти, забезпечує для більшості систем, що аморфітизуються товщину стрічки аморфного сплаву - 70 - 80 мкм. Проте для ряду багатокомпонентних металевих систем (головним чином на основі Pd-Cu, Ti-Zr, Zr-Cu, Mg-Cu), гранична швидкість охолодження дозволяє отримувати аморфні матеріали у вигляді масивних прутків і навіть злитків.

Відмітимо, що перехід з рідкого стану у кристалічний можна здійснити або в процесі охолодження з розплаву з певною швидкістю, близькою до критичної, або при тепловій або деформаційній дії на твердофазний аморфний стан, отриманий у свою чергу за до-

помогою ГРС. В останньому випадку кристалізація проходить в умовах постійного підведення тепла (при постійній або при безперервно зростаючій температурі) з врахуванням додаткової теплової енергії, що виникає в процесі кристалізації. В результаті цього в системі в більшості випадків на певному етапі термічної або деформаційної обробки виникає структура, що складається з двох явно виражених структурних складових: аморфною і нанокристалічною. Характер такої структури певною мірою залежить від швидкості ГРС, подальшого нагріву, а також від температури і атмосфери відпалу або від параметрів деформаційної дії.

Абсолютно інший морфологічний тип структури можна реалізувати при проведенні ранніх стадій кристалізації в умовах різкого охолодження розплаву, при якому відбувається ефективний тепловідвід від системи, що кристалізується. Подібні аморфно-кристалічні системи вивчені ще вкрай слабо, але механічні властивості, що реалізуються при цьому, можна віднести до розряду унікальних (твердість за Віккерсом $H_V = 15$ ГПа, міцність $\sigma_p = 4,8$ ГПа).

В принципі при ГРС, можливе отримання п'яти різних за структурою і властивостями станів:

1) Кристалізація рідкої фази повністю реалізується в процесі ГРС, і ми маємо справу з однофазною або багатофазною нано- або субмікрокристалічною структурою;

2) В процесі ГРС виникає аморфний стан, який при подальшому охолодженні встигає частково або повністю кристалізуватися. Можливий і інший варіант: кристалізація здійснюється безпосередньо з розплаву одночасно з переходом інших областей розплаву в аморфний стан. В результаті формується аморфно-нанокристалічна структура;

3) В процесі ГРС формується метастабільний аморфний стан, який є стійким в широкому інтервалі температур і характеризується відсутністю дальнього (кристалічного) порядку в розташуванні атомів. Аморфні сплави мають високу пластичність і високу міцність, близьку до теоретичної межі. Це поєднання механічних характеристик робить аморфні сплави унікальними об'єктами, що представляють як чисто науковий, так і прикладний інтерес;

4) Подальша теплова дія при відповідних режимах приводить до часткової або повної кристалізації аморфного стану, отриманого методом ГРС;

5) Подальший дуже сильний деформаційний вплив приводить до часткової, або повної нанокристалізації аморфного стану, отриманого методом ГРС.

Таким чином, з розглянутого видно наскільки широкий і різноманітний спектр структурних станів матеріалу можна одержати при ГРС (аморфний, аморфно-нанокристалічний і наноструктурований). Відповідно настільки ж різноманітні і навіть унікальні фізико-механічні властивості мають ці структури. Саме розглянутий метод дає найбільш об'єктивні дані про вплив структури на властивості матеріалів і підстави розробляти перспективні аморфні сплави з використанням методу ГРС.

На рис.17.5 показані найбільш яскраві приклади отримання за допомогою ГРС багатофункціональних сплавів нового покоління.

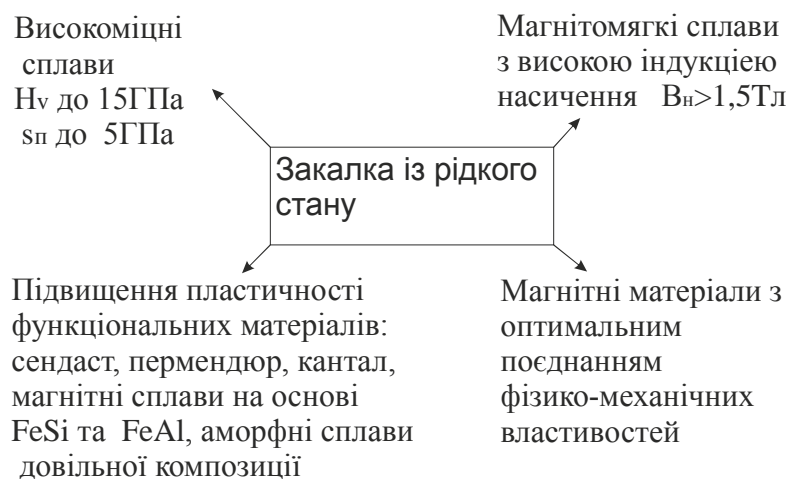


Рис.17.5. Створення нових багатофункціональних матеріалів методом ГРС

Крім того, чисто аморфні сплави застосовують як армуючі елементи в композитах на основі кераміки, пластмас і бетону. Перспективним є використання високоміцних аморфних сплавів як матеріалу для абразивних і ріжучих інструментів. Немає жодних сумнівів у тому, що сфера застосування отриманих методом ГРС аморфних і нанокристалічних сплавів, з

унікальними механічними, магнітними, електричними і корозійними властивостями буде постійно розширюватися.

Існують також і інші методи одержання об'ємних нанокристалічних матеріалів. Метод термоциклічних фазових перетворень полягає в циклічному охолодженні і нагріві матеріалу через точку фазового перетворення. В деяких сплавах заліза циклічний перехід через точку $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення приводить до множинної розорієнтовки в кожному кристалічному зерні і подрібнення зерен до 10-20 нм.

Опромінення матеріалу високоенергетичними частинками також приводить до формування наноструктур в крупнозернистому матеріалі. В результаті радіаційного впливу відбувається формування

дислокаційних петель і їх перебудова у дислокаційні субграниці і границі нанозерен.

17.5. Властивості ізольованих наночастинок

17.5.1. Структурні і фазові перетворення

Вивченню фізичних властивостей малих атомних агрегацій, присвячено велика кількість експериментальних робіт. Розглянемо деякі розмірні ефекти, що спостерігаються у наночастинках і пов'язані з ними.

Розвинена поверхня ізольованих наночастинок дає певний внесок в їх властивості. Зміна співвідношення внесків об'ємної, поверхневої і пружної енергій в загальну вільну енергію частинки при зміні її розмірів обумовлює розмірні ефекти термодинамічних величин.

В наночастинках можуть виникати фази, які не існують в даній речовині в масивному стані. Для зменшення повної енергії системи вигідна така деформація кристала, при якій поверхнева енергія знижується. А це може бути реалізовано зміною кристалічної структури наночастинки в порівнянні з масивним зразком. Враховуючи, що поверхнева енергія мінімальна для щільноупакованих структур, можна чекати для нанокристалічних частинок ГЦК або ГЦУ структури, що і спостерігається експериментально. Так, нанокристали ніобію, танталу, молібдену і вольфраму розміром 5-10 нм мають ГЦК- або ГЦУ-структуру, замість ОЦК в звичайному масивному стані. Вказані причини можуть також викликати деформацію ґратки і навіть перехід її в аморфний стан. В структурі наночастинок, що містять менше 10 атомів теоретично передбачені осі симетрії п'ятого порядку. Цікаво, що осі симетрії п'ятого і десятого порядків, заборонені законами кристалографії, виявлені в наш час в ряді сплавів і природних мінералів (нобелівська премія з хімії за відкриття квазікристалів присуджена Д. Шахтману у 2011 р.)

Залежність поверхневої енергії від розміру частинки зумовлює зв'язок між температурою плавлення наночастинки і її розміром. Нехай тверда сферична ізотропна частинка знаходиться у своєму розплаві. Якщо враховувати поверхню, що розділяє дві фази, то матимемо три підсистеми: тверду фазу 1, рідку фазу 2 і поверхню розділу між ними - фазу 3. В умовах рівноваги сумарна зміна енергії цих

підсистем дорівнює нулю. При цьому необхідно щоб температура і хімічні потенціали були однакові у всіх підсистемах, тобто. $T_1 = T_2 = T_3$ і $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$, а тиск P_1 у фазі 1 перевищував тиск P_2 у фазі 2 на величину тиску Лапласа $2\sigma/r = (p_1 - p_2)$, обумовленого кривиною поверхні розділу фаз. Виходячи з цих термодинамічних положень можна отримати залежність температури плавлення частинки від її радіусу $T(r) - T(r) = T_m \left(1 - \frac{a}{r}\right)$, де T_m - температура плавлення масивного тіла, a - стала, яка залежить від густини, теплоти плавлення матеріалу та його поверхневої енергії. Отже, температура плавлення частинок, знижується обернено пропорційно їх радіусу.

В іншому підході до обґрунтування залежності $T(r)$ вважають, що плавлення наночастинок починається з поверхні. Це підтверджується рядом експериментальних робіт, а також комп'ютерним моделюванням процесу. Наночастинку розглядають як об'єкт, що складається з внутрішнього ядра і поверхневого шару. У твердій частинці атоми щільно упаковані, а їх середнє відхилення від стану рівноваги $\langle x^2 \rangle$ при коливальному тепловому русі мале. При нагріванні амплітуда коливань атомів зростає, і при досягненні певного значення починається плавлення матеріалу

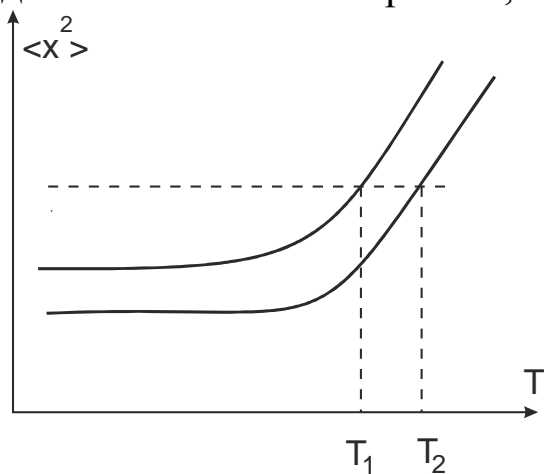


Рис.17.6. Залежність $\langle x^2 \rangle$ для атомів поверхні (1) і ядра (2) наночастинки від її температури

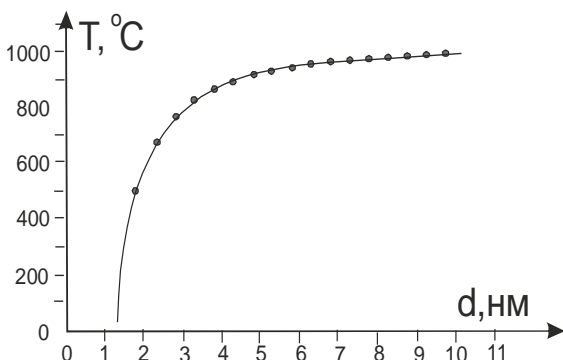


Рис.17.7. Залежність температури плавлення від розміра наночастинок золота

нається плавлення матеріалу (рис.17.6.). Можна вважати, що атоми, розташовані на поверхні будуть коливатися активніше, оскільки їх рух менш обмежений порівняно з атомами що розташовані у ядрі. Тому плавлення поверхні частинок повинно розпочатися при нижчій температурі ніж ядра. Розглядаються і більш складні фізичні моделі плавлення наночастинок.

Експериментальне зниження температури плавлення малих частинок спостерігалось в таких металах як Sn, Pb, Cu, Al, Au, Ag і ін. На рис.17.7 представлена розмірна залежність температури плавлення золота. Встановлено, що температури плавлення масивних кристалів і малих частинок розміром більше 10 нм

майже не розрізняються. Помітне зниження температури плавлення матеріалу, обумовлене розмірним ефектом, спостерігається лише коли розмір наночастинок стає меншим 10 нм.

17.5.2. Параметри ґратки

Перехід від масивних кристалів до наночастинок супроводжується зміною міжатомної відстані і параметрів кристалічної ґратки матеріалу. Основне питання полягає у тому, зменшуються, чи збільшуються ці параметри при зменшенні розміру частинок і при якому розмірі наночастинок ця зміна стає помітною. Експериментальні дані з цього питання досить суперечливі. Для достовірного виявлення впливу розмірного ефекту на параметри ґратки наночастинок необхідно враховувати можливість структурних перетворень, а саме можливість переходу від менш щільних до більш щільних структур при зменшенні розміру частинок. Тому, найнадійніше встановити вплив розміру наночастинок на параметр кристалічної ґратки матеріалу можна шляхом дослідження речовин з ГЦК-ґратками, для яких вірогідність структурного переходу дуже мала.

Методом електронної дифракції встановлено, що в частинках Ag ($d = 3,1$ нм) і Pt ($d = 3,8$ нм) параметр ґратки зменшується на 0,7 і 0,5% відповідно в порівнянні з масивним сріблом і платиною. Зменшення періоду ґратки на 0,7% під час переходу Al від масивного стану до наночастинок ($d = 40$ нм) виявлено методом нейтронографії.

Зменшення періоду ґратки виявлене не лише для металів, але і для ультрадисперсного нітриду титану, цирконію і ніобію. В той же час, для частинок Pb і Bi діаметром 5 і 8 нм відповідно, для частинок Au ($d = 6-23$ нм), для кластерів Cu ($d = 5$ нм) відмічена відсутність розмірної залежності параметра ґратки. Такі розбіжності часто зв'язані з неврахуванням ряду побічних чинників. Вважається, що найбільш надійні експерименти не виявляють скорочення періоду ґратки матеріалу при зменшенні розміру частинок до 10 нм внаслідок недостатньої чутливості, тоді як для частинок меншого розміру зменшення міжатомних відстаней в порівнянні з масивною речовиною є досить реальним.

Найбільш вірогідною причиною зменшення періоду ґратки в наночастинках є некомпенсованість міжатомних зв'язків атомів поверхні на відміну від атомів, розташованих усередині частинки. Як наслідок цього, відбувається скорочення відстаней між атомними

площинами поблизу поверхні частинки, тобто поверхнева релаксація. Дійсно, атом в поверхневому шарі має менше сусідів, ніж в об'ємі, і всі вони розташовані по одну сторону від нього. Це порушує рівновагу і симетрію в розподілі міжатомних сил і має та приводить до зміни рівноважних міжатомних відстаней, зсувним деформаціям. Поверхнева релаксація захоплює декілька поверхневих шарів і викликає зміну об'єму частинки.

В наночастинках поверхнева релаксація максимальна на поверхні, однак вона зменшується від поверхні до центру частинки і за деяких умов може бути такою, що осилує. Це пов'язано з Фріделівськими осциляціями густини виродженого електронного газу у речовині. Осциляції Фріделя викликаються будь-якими дефектами, що порушують симетрію трансляції кристала; в даному випадку таким двовимірним дефектом є поверхня. Фріделівські осциляції передаються ґратці матеріала через електрон-фононну взаємодію, що і приводить до зміни міжплощинних відстаней. Залежно від параметрів ґратки і розміру кристала поверхнева релаксація може не лише зменшувати, але і збільшувати його об'єм.

17.5.3. Теплоємність

Основною причиною зміни термодинамічних характеристик нанокристалів порівняно з масивною речовиною є зміна виду і границь фононного спектру. Фононні спектри звичайно досліджують методом непружного розсіяння повільних нейтронів.

У фононному спектрі малих частинок з'являються низькочастотні моди, відсутні в спектрах масивних кристалів. У наночастинках можуть виникати хвилі, довжина яких не перевищує подвійний найбільший розмір частинки d тому з боку низькочастотних коливань фононний спектр обмежений деякою мінімальною частотою $\omega_{\min} \sim \frac{c}{2d}$, де c - швидкість звуку. У масивних зразках такого обмеження немає. Величина ω_{\min} залежить від властивостей речовини, форми і розмірів частинки. Можна чекати, що зменшення розміру частинок повинне зміщувати фононний спектр в область високих частот. Особливості коливального спектру наночастинок в першу чергу відбиватимуться на їх теплоємності.

В теплоємності малих частинок присутній внесок, обумовлений їх великою поверхнею. Теоретичний аналіз показує, що цей фактор

буде приводити до збільшення низькотемпературної теплоємності і зменшення температури Дебая.

Оцінка електронної теплоємності наночастинок утруднена дискретністю електронних енергетичних рівнів, що виникає із-за обмеженого числа атомів. У разі малих частинок і низьких температур, коли середня відстань між рівнями дорівнює $\Delta E = \frac{\hbar p_e}{2m^* d} > kT$ (p_e - імпульс Фермі, d - розмір частинки; m^* - ефективна маса електрона провідності) електронна теплоємність C може сильно відрізнятись від такої для масивного металу. Теоретичний аналіз теплоємності показав, що електронна частина теплоємності залишається лінійною функцією температури, але з коефіцієнтом пропорційності рівним 0.7 від його значення характерного для крупнозернистих матеріалів, а коливальна частина є квадратичною функцією температури bT^2 , вона обумовлена внеском поверхні.

Теплоємність - одна з найбільш добре експериментально вивчених властивостей наночастинок.

Вимірювання теплоємності наночастинок свинцю Pb діаметром 2,2, 3,7 і 6,6 нм і наночастинок індію In діаметром 2,2 нм показали, що при $T < 10$ К теплоємність $C(r)$ наночастинок на 25-75 % більша теплоємності C масивних металів. Максимальне відхилення $\Delta C(r) - C$ спостерігали в області температур 3-5 К.

Для наночастинок ванадію V діаметром 3,8 і 6,5 нм теплоємність при $T < 10$ К визначається в основному електронним внеском, а теплоємність, що обумовлена розмірним ефектом ґратки порівняно мала. Збільшення теплоємності наночастинок паладію Pd діаметром 3,0 і 6,6 нм в порівнянні з масивним паладієм в діапазоні температур від 1,4 до 30 К повністю обумовлене додатковим внеском кристалічної ґратки, оскільки електронна теплоємність незалежно від розміру частинок пропорційна температурі T .

Теплоємність наночастинок Cu ($d = 50$ нм) більша величини характерної для масивної міді в 1,2-2,0 рази аж до температури 996 К. При подальшому підвищенні температури відбувається інтенсивне зростання зерен Cu і обумовлене цим пониження теплоємності матеріалу до значень, відповідних масивній міді.

Встановлено, що теплоємність наночастинок Ni діаметром 22 нм у 2 рази більша теплоємності масивного нікелю при 1273-1373 К.

Пониження температури Дебая, пов'язане із зменшенням розміру частинок, спостерігали в наночастинках Ag, Al, Pd, In, V, Pb, Au

з використанням калориметричного і дифракційного методів. Проте вивчення малих частинок Au і Fe ($d = 5-7$ нм) за допомогою ефекту Мессбауера показало, що вони мають таку ж температуру Дебая, як і масивні кристали. З'ясування причин цих розбіжностей потребує подальших досліджень.

17.5.4. Оптичні властивості

Введення в скло наночастинок металів додає їм особливі оптичні властивості. Колірні ефекти, що виникають в такому склі при їх підсвічуванні пояснюються збудженням високочастотних коливань електронів провідності металевих наночастинок в силовому полі їх кристалічної ґратки. Частота цих коливань залежить від розміру частинок – чим вони менші, тим вища частота коливань. Цим визначається вплив розміру металевих частинок на положення максимуму спектру оптичного поглинання скла з включеними в нього наночастинами на шкалі довжин хвиль λ , отже, на колір скла. У таких структурах може спостерігатися нелінійна залежність коефіцієнта заломлення від інтенсивності падаючого світла.

Спектр поглинання напівпровідникових наночастинок також залежить від їх розміру.

Із зменшенням розміру частинок спектр поглинання матеріалу зміщується в короткохвильову область (блакитний зсув) (рис.17.8). Залежність кольору від розміру наноструктур широко використовується у природі, наприклад, таким чином утворюється забарвлення крилець метеликів (рис. 17.9).

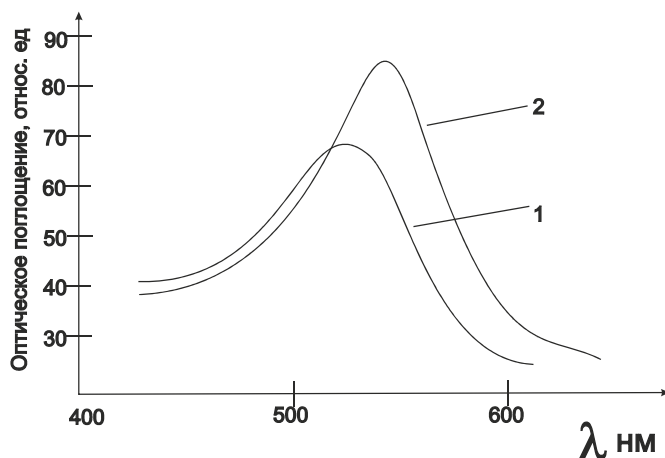


Рис.17.8. Вплив розмірів частинок Au на спектр поглинання: 1-20 нм; 2-80 нм

Широкі можливості для створення оптичних квантових пристроїв мають напівпровідникові надґратки. Це багат шарові нанотовщинні структури, які складаються з плівкових шарів різних за складом, або за типом провідності.

Різновидом надґраток є фотонні кристали, де періодично змінюється коефіцієнт заломлення світла.

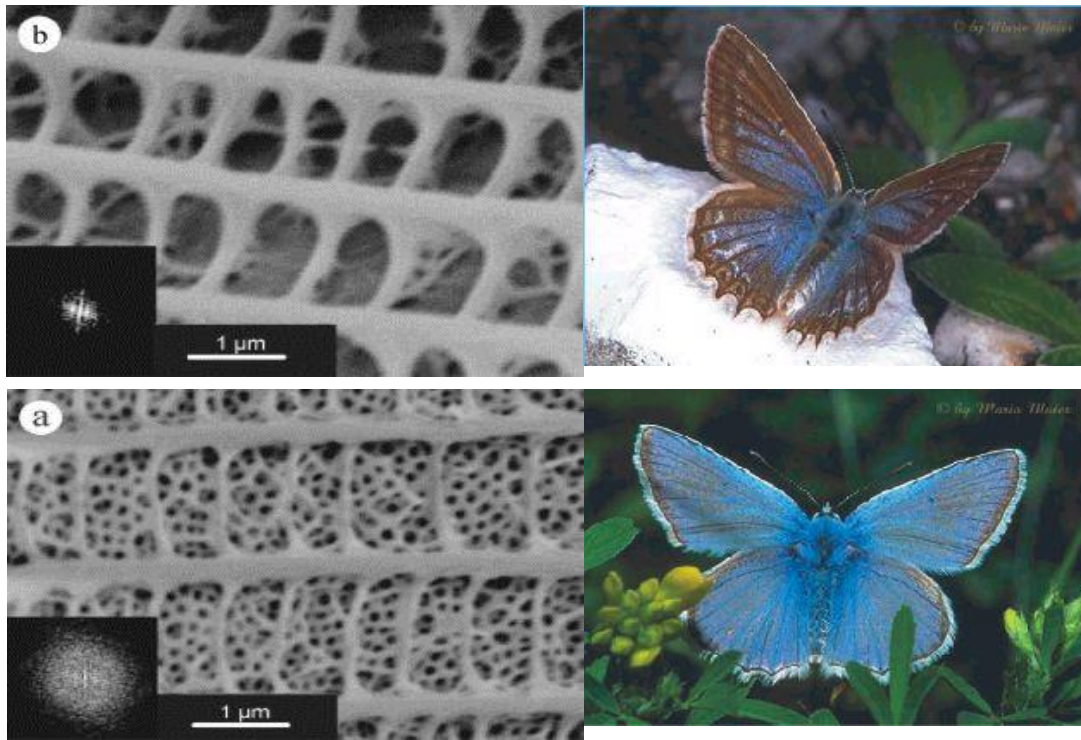


Рис.17.9. Структура крила метеликів коричневого і блакитного кольору

Це явище виникає коли період надгратки сумірний довжині світлової хвилі в одному, двох, або у трьох вимірах. Відповідно розрізняють 1D, 2D, і 3D фотонні кристали.

На основі надграток можна створювати фотоприймачі, світлодіоди, лазери, оптичні фільтри, хвилеводи, резонатори та інші пристрої. Суперлінзи на основі надграток дозволяють зменшувати область фокусування світла до розмірів менших за довжину хвилі. З використанням фотонних кристалів можна створювати логічні і запам'ятовуючі пристрої, що робить їх одним з базових елементів фотоніки (фотоніка - галузь фізики і техніки яка розглядає питання генерації, реєстрації та управління рухом фотонів).

Інтенсивну фотолюмінесценцію при енергіях фотонів 1,5-1,6 eV має пористий кремній, який отримують із звичайного кремнію витравленням в ньому пор діаметром ~ 10 нм. Люмінесценція пористого кремнію може відбуватися також під дією прикладеної напруги (електролюмінесценція) або при бомбардуванні зарядженими частинками (катодолюмінесценція), що дозволяє створювати на його основі різні перетворювачі і джерела випромінювання.

17.5.5. Реакційні властивості

Дуже важлива сфера застосування малих частинок металів, сплавів і напівпровідників - каталіз хімічних реакцій. Реакції у присутності каталізаторів, як правило, проходять при нижчій температурі і є більш селективними.

Найчастіше як каталізатори застосовують ізольовані малі частинки металів, або сплавів, осаджені на носій з розвиненою поверхнею (цеоліти, силікагель, кремнезем, пемза, скло тощо). Носій сприяє досягненню найменшого розміру частинок, що осаджуються, і перешкоджає їх об'єднанню.

Високу каталітичну активність малих частинок пояснюють електронним і геометричним ефектами. Якщо число атомів в ізольованій металевій частинці мале, то відстань між електронними енергетичними рівнями може перевищити теплову енергію kT . У цьому випадку частинка втрачає металеві властивості. Враховуючи, що енергія Фермі для металів складає приблизно 10 еВ, а теплова енергія при $T = 300$ К дорівнює 0,026 еВ, можна оцінити розмір відповідних частинок: $E_f/kT = 400$. Частинка з 400 атомів має діаметр близько 2 нм.

Дійсно, більшість даних підтверджують, що фізичні і каталітичні властивості матеріалу починають помітно змінюватися при досягненні частинками розміру 2-8 нм. Окрім описаного первинного електронного ефекту, існує вторинний електронний ефект. Він обумовлений тим, що в малих частинках дуже велика доля атомів, що знаходяться на поверхні, отже мають іншу електронну конфігурацію в порівнянні з атомами, розташованими усередині частинки. Вторинний електронний ефект, що має геометричне походження, також веде до зміни каталітичних властивостей матеріалу. Певну роль у каталізі грає також носій на якому розміщені наночастинки, оскільки атоми каталізатора, що безпосередньо контактують з носієм, можуть змінювати свою електронну структуру внаслідок утворення зв'язків з ним.

Як правило, наночастинки проявляють каталітичну активність в дуже вузькому діапазоні розмірів. Так вивчення взаємодії алюмінієвих кластерів з киснем показує, що кластери Al_{12} , Al_{24} , Al_{19} , Al_{20} інтенсивно взаємодіють з киснем, тоді як кластери Al_{13} , Al_{23} з ним майже не взаємодіють. Виявлена висока каталітична здатність части-

нок золота розміром 3-5 нм, що мають замість ГЦК – ікосаедричну структуру.

Максимальна швидкість реакції гідрогенізації етилену при температурі 520 К і тиску водню 10^5 Па з платиновим каталізатором, осадженим на SiO_2 або Al_2O_3 , має місце при розмірах наночастинок близьким до 0,6 нм. Аналогічні залежності реакційної здатності від розміру наночастинок спостерігаються і для інших металів. Така висока чутливість каталітичної активності до розміру малих частинок підкреслює важливість розвитку селективних методів одержання наночастинок з точністю до 1-2 атомів.

17.6 Мікроструктура і деякі властивості компактних нано- і субмікроструктурних матеріалів

17.6.1 Особливості структури наноматеріалів

Дослідження компактних нанокристалічних матеріалів показує, що специфіка їх властивостей визначається не лише розмірами кристалітів, але і значною мірою обумовлена специфічною будовою границь розділу між ними, які можуть містити до 50 % атомів всього полікристала.

Нанокристалічний матеріал, що складається з атомів одного сорту, реально містить два компоненти, які розрізняються за структурою: впорядковані зерна (кристаліти) розміром 5-20 нм і міжкристалітні границі шириною від 0,4 до 1,0 нм (рис.17.10). Структура границь визначається типом міжатомної взаємодії (металева, ковалентна, іонна) і взаємною орієнтацією сусідніх кристалітів.

Згідно найбільш раннім модельним уявленням, структура міжкристалітної речовини характеризується довільним розташуванням

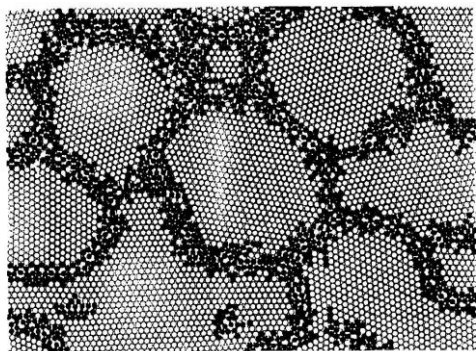


Рис.17.10. Розрахункова двохмірна модель атомної структури нанокристалічного матеріалу

атомів і відсутністю не лише далекого порядку, але і ближнього. Проте експериментальні данні про структуру границь кристалітів виявилися досить неоднозначними. Дифракційні дослідження показали, що в нанокристалічному компактованому паладії густина речовини границь розділу на 20-40 % менша густини звичайного Pd, а координаційне чис-

ло атома, що належить границі розділу, менше такого в звичайному кристалі.

В інших дослідженнях було показано, що структура границь розділу в наноматеріалах і в звичайних масивних полікристалах близька. Міра порядку у взаємному розташуванні атомів у границях виявилася значно вищою, ніж передбачали раніше, а густина атомів там виявилася практично такою самою, як в середині кристалітів.

При аналізі експериментальних даних слід враховувати, що границі розділу компактованих нанокристалічних матеріалів неоднорідні. Вони можуть містити три типи дефектів: окремі вакансії; вакансійні агломерати або нанопори, що містяться в потрійних стиках кристалітів; великі пори на місці відсутніх кристалітів (рис.17.11). Ці дефекти є структурними елементами границь розділу із зниженою густиною. Нехтування наявністю вільних об'ємів приводить до помітних помилок при визначенні об'ємної долі границь розділу в нанокристалічних матеріалах.

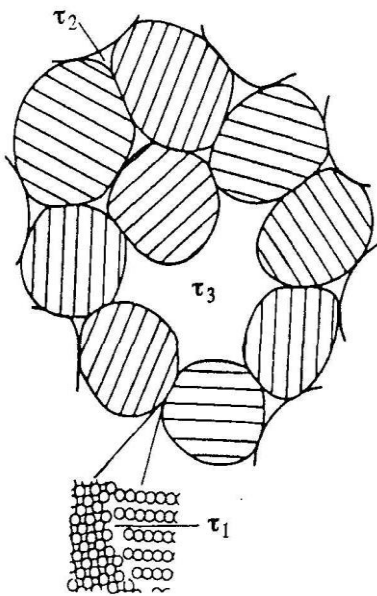


Рис.17.11. Модель нанокристалічного матеріалу з мікроскопічними вільними об'ємами, що виявляються методом електронно-позитронної анігіляції: вакансії на границі розділа (час життя позитрона τ_1); вакансійний агломерат (нанопора) у потрійному стикі кристалітов (час життя τ_2); велика пора (τ_3) на місці відсутнього кристаліту

Найбільш надійним методом вивчення вільних об'ємів в нанокристалічних компактованих матеріалах є анігіляція позитронів. В бездефектних металах позитрони анігілюють з електронами ґратки з характерним часом життя - 100 пс. Захват позитронів такими дефектами, як вакансії, вакансійні скупчення (нанопори) або пори приводить до збільшення часу життя позитронів. Таким чином за часом життя елементарних частинок можна судити про тип дефекту матеріала (див. рис.17.11). Час життя позитрона тим більший, чим більше розмір дефекту.

Цим методом виявлено існування вакансій і нанопор в нанокристалічних металах Al, Cu, Mo, Pd, Re та в нанокристалічному Si і оксиді цирконію ZrO_2 . Результати цих досліджень показують, що в

спектрах часу життя позитронів зазвичай можна виділити дві сильні і одну слабку складові з інтенсивностями I_1 , I_2 і I_3 , яким відповідає час життя τ_1 , τ_2 і τ_3 відповідно. У нанокристалічних металах час τ_1 , за величиною близький до часу життя позитронів, в ґраточних моновакансіях грубозернистих металах, і тому, розглядається як час життя позитронів у вакансіях границь розділу кристалітів. Розмір цих вакансій відповідає моно- і дівакансіям. Приналежність цих вільних об'ємів саме границям розділу, а не кристалітам підтверджується тим, що час життя τ_1 спостерігається саме у нанокристалічних металах навіть після їх відпалу при температурі, яка вища за температуру відпалу моновакансій ґратки. Час життя позитронів τ_2 характеризує анігіляцію позитронів в тривимірних вакансійних агломератах (нанопорах), розмір яких приблизно відповідає 10 видаленим атомам. Дуже великий час життя позитронів τ_3 відповідає анігіляції позитронів в порах - великих вільних об'ємах, розмір яких близький до розміру кристалітів.

Дослідження показують, що відпал компактованого паладію в інтервалі 943-1243 К приводить до збільшення середнього часу життя позитронів унаслідок об'єднання окремих вільних об'ємів і зростання їх розмірів; цей процес структурної релаксації границь розділу супроводиться підвищенням їх густини речовини. При більших температурах відпалу відбувається зростання кристалітів, і при $T > 1743$ К їх середній розмір вже перевищує довжину пробігу вільного позитрона, тому внесок вільних об'ємів границь розділу в анігіляцію позитронів зменшується і, час життя τ_1 скорочується до величини, що відповідає часу життя вільних позитронів в грубозернистих металах.

17.6.2. Особливості структури субмікроструктурних металів

Зараз встановлено, що модель границь розділу кристалітів в нанокристалічних матеріалах як повністю хаотичної структури не відповідає реальності. Альтернативою їй є уявлення про нерівноважні границі розділу, що мають підвищену енергією із-за наявності дислокацій безпосередньо у границях розділу і некомпенсованих дисклінацій, в потрібних стиках. Поле напруги нерівноважних границь розділу приводить до виникнення пружних спотворень кристалічної ґратки речовини, величина яких максимальна поблизу границь розділу.

Методами електронної мікроскопії показано, що основна особливість структури субмікроскопічних матеріалів полягає в наявності довільно розорієнтованих нерівноважних границь зерен і у наявності великої пружної напруги в зернах уздовж цих границь. Оскільки густина дислокацій усередині зерен помітно менша, ніж на границях розділу, то саме нерівноважні границі служать основним джерелом пружної напруги в матеріалі. Після відпалу більшість зерен повністю очищається від дислокацій, границі релаксують і приходять до рівноваги. Як нано- так і субмікроскопічні - матеріали містять в границях вільні від атомів об'єми однакових типів.

Одна з моделей границь розділу передбачає наявність дисклінацій і їх розщеплення в потрібних стиках зерен, за рахунок чого система зменшує пружну енергію. Розщеплення дисклінацій на межах розділу нанокристалічних матеріалів є ефективним каналом релаксації пружної енергії, воно супроводжується зміною структури границь (появою дефектів пакування), зменшує імовірність зародження мікротріщин поблизу них і стимулює зернограничну дифузію. В цілому наявність далекодіючого поля пружної напруги є (разом з малим розміром зерен і великою протяжністю границь розділу) основною особливістю нанокристалічних матеріалів.

Уявлення про мікроструктуру нанокристалічних матеріалів часто базуються на результатах рентгенівських досліджень. В порівнянні з крупнозернистими матеріалами рентгенограми нанокристалічних матеріалів відрізняються більшою шириною дифракційних ліній, деякою зміною їх форми, а також зміною їх кутового положення. Дуже важливим є правильна інтерпретація експериментальних рентгенівських даних при дослідженні нано- і субмікроскопічних матеріалів. У зв'язку з цим великий інтерес викликає моделювання рентгенівської дифракційної картини нанокристалічних матеріалів з врахуванням розміру зерна, спотворень кристалічної ґратки, товщини і структури границь розділу. Методом моделювання показано, що розмірний ефект уширення рефлексу стає основним, коли розмір кристалітів стає меншим ніж 30 періодів елементарної комірки ($< 0,1$ нм). В разі крупніших кристалітів основний внесок в уширення дифракційних рефлексів дають пружні спотворення ґратки кристаліту, обумовлені дислокаціями границь розділу. З цього виходить, що вплив пружної напруги границь розділу на мікроструктуру нанокристалічних матеріалів знижується при зменшенні розміру кристалітів.

17.6.3. Наноструктура неупорядкованих систем

Дослідження скла і аморфних металевих сплавів, виконані після 1985 року, показують, що для неупорядкованих матеріалів характерна своєрідна структура. Підтвердженням неоднорідної структури аморфних металевих сплавів служать результати дифракційних і електронномікроскопічних досліджень, а також досліджень низькоенергетичних коливальних спектрів та властивостей, що визначаються спектральним розподілом пружних коливань. Коливальні спектри таких неупорядкованих систем, як скло і аморфні метали, істотно відрізняються від спектрів звичайних кристалів. Теоретичний аналіз цих відмінностей показує, що в структурі склоподібних і аморфних речовин є неоднорідності нанометрового розміру. У тому хаосі і безладі, з яким зазвичай зв'язують структуру аморфних матеріалів і скла, є універсальний просторовий масштаб, властивий склу різної природи (діелектричним, напівпровідниковим, металевим). Наявність в неупорядкованих матеріалах нанообластей може мати для теорії склоподібного і рідкого стану таку ж важливу роль, як наявність елементарної комірки для теорії будови кристалів.

17.6.4 Властивості компактних наноматеріалів

Для теоретичного осмислення експериментальних результатів, отриманих з вивчення компактних наноматеріалів, потрібно уміти розділяти поверхневі (пов'язані з границями розділу) і об'ємні (пов'язані з розміром частинок) ефекти. Це завдання далеке від повного рішення, оскільки в даний час вивчення компактних наноматеріалів знаходиться на етапі накопичення експериментальних результатів. З цієї причини рівень теоретичного розуміння будови і властивостей компактних нанокристалічних матеріалів помітно нижчий в порівнянні з ізольованими наночастинками.

17.6.4.1 Механічні властивості

Серед незвичайних властивостей нанокристалічних матеріалів насамперед потрібно відзначити їх високу твердість. Твердість характеризує опір матеріалу пружній і пластичній деформації при втискуванні індентора і значною мірою визначається межею текучості речовини. Розмір зерна істотно впливає на цю

характеристику. Ефект добре вивчений на металах, сплавах і кераміці з розміром зерен більшим 1 мкм. Згідно закону Холла-Петча $\sigma_{mm} = \sigma_0 + k d^{-1/2}$, де σ_{mm} - внутрішня напруга, що перешкоджає руху дислокацій; k - стала. При температурі $T/T_{пл} < 0,4 \div 0,5$ ($T_{пл}$ - температура плавлення) твердість H_v (мікротвердість за Віккерсом) пов'язана з межею текучості емпіричним співвідношенням $H_v/\sigma_{mm} = 3$. Звідси слідує розмірна залежність твердості, $H_v = H_0 + k d^{-1/2}$, де H_0 і k - сталі. З співвідношення випливає, що зменшення розміру зерен повинно приводити до помітного зміцнення матеріалу.

Слід також відзначити, що при зміні розмірів зерна змінюється сам механізм деформації. Наприклад, набуває важливої ролі дифузійне ковзання навіть при кімнатних температурах, що помітно збільшує швидкість деформації. Таким чином, вплив розміру зерен на міцнісні властивості нанокристалічних матеріалів неоднозначний та залежить від співвідношення між зміною межі текучості і швидкості деформації. Окрім цього можлива зміна коефіцієнта зернограничної дифузії при зміні розміру зерна, що також визначатиме швидкість деформації матеріалу.

Експериментальні дані з розмірної залежності мікротвердості нанокристалічних матеріалів досить суперечливі. Так, при зміні розміру зерен міді від $25 \cdot 10^3$ нм до $5 \cdot 10^3$ нм за допомогою відпалу спостерігається зростання мікротвердості. Мікротвердість нанокристалічної міді з розміром зерна порядку 16 нм була приблизно в 2,5 разів більша, ніж міді з розміром зерна $5 \cdot 10^3$ нм, проте при зменшенні розміру зерен від 16 до 8 нм твердість знижувалася майже на 25%. Зниження H при зменшенні розміру зерен в цьому діапазоні спостерігалось і в полікристалічному паладії, залізі, нікелі, ренії та в ряді сплавів. Цей ефект пов'язують із зростанням внеску дифузійної рухливості в процес деформації. Проте відмічено, що зростання або зниження H залежить від того, яким методом змінювали розмір зерен. Збільшення H , при зменшенні d згідно закону Холла-Петча спостерігається, тоді коли вимірювання проводять на різних зразках, що розрізняються розміром зерен. Зростання твердості при збільшенні d до деякого значення, а потім її зниження (рис.17.12) спостерігається, як правило, при вимірюванні H , на одному і тому ж зразці, розмір зерна в якому зростає в процесі відпалу.

При дослідженні нанокристалічних металів Ag, Cu, Pb, Se, Fe, Ni встановлено, що залежність H від d підкоряється закону Холла-Петча

аж до розмірів зерна 4-6 нм. Вимірювання проводили на незалежно отриманих зразках металів, що мають різні розміри.

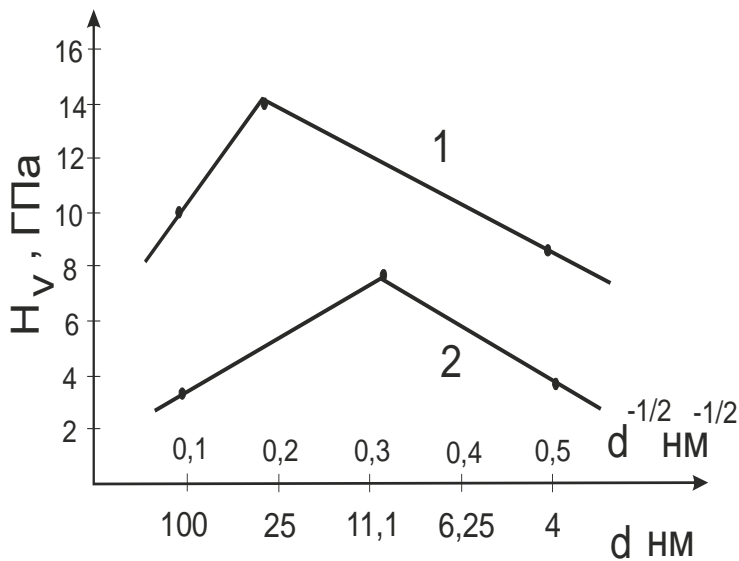


Рис. 17.12. Залежність H_V від розміру зерен d в сплавах, одержаних кристалізацією з аморфного стану: 1- $Fe_{81}Si_7B_{12}$; 2- $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$.

Неоднозначне виконання закону Холла-Петча спостерігається і для нанокристалічних сплавів, отриманих кристалізацією аморфних сплавів, яка приводить до виділення дрібнодисперсних фаз з розміром зерна у декілька нанометрів. Зміна розміру зерен тут досягалася зміною температури відпалу.

Відомо, що крихкість кераміки в звичайному її стані сильно утрудняє процеси її формування і де-

формації. Тому, актуальними є дослідження з надпластичності кераміки, що дуже важливе для одержання виробів з керамічних матеріалів формуванням, твердофазним спіканням, гарячим пресуванням при достатньо низьких температурах. Завдяки надпластичності досягається висока точність розмірів керамічних виробів дуже складної форми.

Надпластичність кераміки вперше виявлена в 1985 році на полікристалічному оксиді цирконію ZrO_2 , стабілізованому оксидом ітрію Y_2O_3 . Пізніше надпластичність спостерігали і на інших керамічних матеріалах. Якщо в металевих сплавах надпластичність виявляється при розмірах зерна 1-10 мкм, то для кераміки надпластичність найбільшою мірою виявляється при розмірі зерен меншому 1 мкм. При цьому розмір зерен повинен зберігатися незмінним при підвищенні температури як можна довше. Зростання розміру зерен при нагріванні в різних кераміках пригнічується або введенням певних добавок, або завдяки дисперсійному виділенню зерен другої фази.

Чинниками, що підвищують пластичність нанокераміки, є також висококутова розорієнтація границь зерен і наявність невеликої кількості міжзеренної аморфної фази. В нанокристалічному стані деякі

керамічні матеріали (наприклад TiO_2) стають такими, що пластично деформуються вже при кімнатній температурі.

Інколи конструкційні матеріали повинні мати високі демпфуючі здібності відносно хвильових процесів, які можуть розповсюджуватися в них. Підвищення демпфуючих властивостей знижує шкідливу дію циклічних навантажень, що викликають більшість аварій і поломок; зменшує шуми, пов'язані з вібрацією механізмів, завдяки гасінню вібрації підвищується точність вимірювальних приладів.

Дослідження амплітудної залежності внутрішнього тертя в субмікрокристалічній міді показали, що чим менше розмір кристалітів і чим більша нерівноважність границь зерен, тим вищий фон внутрішнього тертя і демпфуючі властивості матеріалу. Так, в Cu з середнім розміром зерен близько 200 нм, рівень фону в 3-5 разів вищий, ніж в крупнозернистих зразках, і в 2-3 рази вищий, ніж у сірого чавуну (величина фону сірого чавуну є умовною границею високого демпфування). Температура початку інтенсивного зростання внутрішнього тертя в субмікрокристалічному Cu знижується приблизно на 646 К в порівнянні з крупнозернистою міддю; окрім цього при 1023 К з'являється чітко виражений максимум внутрішнього тертя. Це майже в 3 рази підвищує внутрішнє тертя субмікрокристалічного Cu в інтервалі температур від 783 до 1023 К в порівнянні з крупнозернистим зразком.

Ці особливості пов'язані з відмінністю модулів пружності зерен і міжзеренних границь, що дозволяє розглядати субмікрокристалічний матеріал як неоднорідний для поширення пружних коливань. Внаслідок цього в такому матеріалі відбувається істотне розсіяння пружних коливань, що обумовлює зростання його демпфуючих властивостей. Відмітимо, що нанокристалічний і субмікрокристалічний матеріали поєднують високу міцність і високі демпфуючі властивості; у звичайних матеріалах при підвищенні демпфуючих властивостей, міцність знижується

17.6.4.2 Електричні властивості

На питомий опір ρ наноструктурних компактних матеріалів істотний вплив повинні здійснювати наступні чинники: концентрація точкових і лінійних дефектів в окремих зернах полікристала; структура і протяжність границь розділу між зернами, яка стає все більш

визначальною при подрібненні зерна; розмірні ефекти, коли розмір зерен стає сумірним з величиною вільного пробігу електронів провідності.

Одна з розповсюджених методик дослідження електричних властивостей наноматеріалів полягає у тому, що вихідні наноструктурні зразки отримані методом інтенсивної пластичної деформації, які є об'ємними і не мають пористості, піддають ступінчастому відпалу. Одночасно з вимірюванням електричних властивостей вивчають структурні параметри зразків. Таким чином, аналізуючи залежність електричних характеристик від температури відпалу, намагаються розділити внески вказаних вище чинників.

Подібні дослідження проводились при азотних температурах на зразках чистої міді підданих інтенсивній пластичній деформації крученням з логарифмічною мірою деформації $\epsilon = 7$. Така обробка привела до формування структури з розміром зерен 140 нм. В об'ємі більшості зерен були відсутні дислокації. Границі зерен виявилися переважно великокутовими і рівноважними. Зразки, що відпалювали при високій температурі, мали середній розмір зерен 13 мкм. Було виявлено, що питомий електроопір інтенсивно деформованого зразка зменшується із зростанням температури відпалу нелінійно. Послідовний відпал до 473 К приводив до невеликого падіння ρ на 15% пов'язаному з відпалом надлишкових вакансій. Починаючи з температури вищої $T = 473$ К, зменшення величини ρ було пов'язано з інтенсивним поверненням і початком росту зерен. Було встановлено, що з підвищенням температури відпалу ρ плавно наблизилася до величини, характерної для масивних зразків.

Експериментальні дані про залежність ρ від розмірів зерен у міді в дослідженому діапазоні від 0,2 до 13 мкм удалося описати за допомогою моделі Маядаса–Шацкера, розробленої для тонких плівок, в тій її частині, яка описує часткове відбиття електронів провідності від границь зерен, що представляються у вигляді потенційних бар'єрів. Показано, що для досить великої частини електронів провідності границі зерен є непереборними бар'єрами. Подальше зменшення розмірів зерен в нанокристалічну область, може привести до переходу деяких металів в стан ізолятора.

Аналогічні дослідження були проведені на зразках багатьох металів та сплавів але в отриманих результатах були присутні загальні закономірності.

Вивчення опору нанокристалічних плівок Со товщиною від 2 до 50 нм показало, що питомий опір ρ майже не залежить від температури, зменшується із зростанням товщини плівки і більший, ніж ρ масивного кобальту. Високий електроопір і близький до нуля температурний коефіцієнт опору нанокристалічних плівок Со пов'язують з частковою локалізацією електронів, коли розміри зерен стають меншими довжини вільного пробігу електрона. Локалізація впливає на електропровідність сильніше, ніж збільшення розсіяння носіїв заряду на границях розділу, оскільки приводить до зниження концентрації носіїв заряду. В результаті, зменшення розміру кристалітів викликає збільшення їх локалізації і зниження концентрації носіїв заряду і тим самим збільшення питомого електроопору матеріалу.

В даний час особливий інтерес викликають дослідження і застосування розмірних ефектів у електричних властивостях металів.

Розглянемо, які фізичні обставини лежать в основі розмірного ефекту електропровідності в металах. Відомо, що вільні електрони, здійснюючи хаотичні теплові рухи, обмінюється енергією з кристалічною ґраткою. Середня довжина вільного пробігу електрона в різних металах складає 10-100 нм, що набагато більше параметра ґратки. Під дією електричного поля електрони набувають додаткової до швидкості хаотичного руху - дрейфової швидкості, яка складає $\sim 10^{-3}$ м/с. Якщо розміри провідника досить великі (3D-об'єкт), то електрон на шляху між контактами до яких прикладена різниця потенціалів, зазнає велику кількість зіткнень з іонами ґратки. Такий режим руху електрона називається дифузійним. Якщо ж розміри провідника лежать в нанодіапазоні і виявляються меншими довжини вільного пробігу електронів, то реалізується балістичний режим руху, коли електрони пролітають відстань між контактами без проміжних зіткнень.

У обох режимах додаткові перешкоди руху електронів в нанопровідниках створюються поверхнями розділу між зернами, вміст яких збільшується із зменшенням розміру зерен. Відповідно збільшується питомий опір наноматеріалів, що підтверджується експериментально.

Оскільки для металів електронна складова теплопровідності є переважаючою, то додаткове розсіяння електронів на границях зерен, пов'язане зі зменшенням їх розміру викликає зниження теплопровідності. Наприклад, при переході до структури з розмірами зерен 20-50 нм теплопровідність срібла знижується в 3-4 рази.

Якщо розміри балістичного нанопровідника стають порівняними з довжиною хвилі де Бройля, то на перенесення заряду між контактами починає здійснює вплив квантування електронних станів. В даному випадку відбуватиметься стрибкоподібне зниження його провідності, що визначається дискретністю електронних станів, яка залежить від розмірів провідника. Мінімальна величина такого стрибка провідності (квант провідності) складає $2e^2/h$, а зворотна величина – квант опору складає 12,9 кОм. Експериментально квантування провідності провідника можна спостерігати при температурах близьких до абсолютного нуля, коли це явище не розмивається тепловим рухом електронів.

Використовуючи ефект квантування провідності можна створювати елементи наноелектроніки, робота яких керується дуже малими електричними зарядами аж до одного електрона, тоді як для сучасних елементів мікроелектроніки потрібна величина заряду що протікає $10^5 - 10^6$ електронів.

На рис.17.13. зображена квантова структура, що складається з двох металевих електродів розділених діелектричним середовищем в яку поміщена квантова точка (0D-об'єкт). В такій структурі може протікати електричний струм за рахунок тунелювання електронів

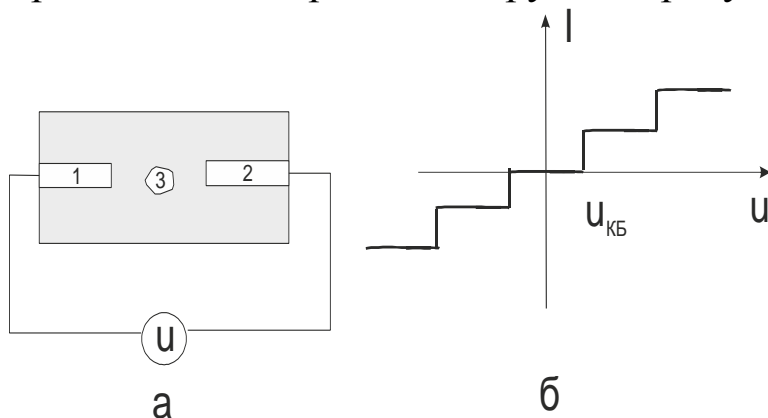


Рис.17.13. Схема нанорозмірної структури з квантовою точкою (а) і ступінчаста вольт-амперна характеристика (б)

крізь потенційні бар'єри між квантовою точкою і електродами. При певних параметрах потенціальних бар'єрів, які визначаються розмірами елементів структури і властивостями матеріалів, залежність струму від напруги, прикладеної до електродів має ступінчастий характер рис.17.13. Такий вигляд

вольт-амперної характеристики обумовлений ефектом кулонівської блокади, який полягає в тому, що за наявності на квантовій точці електрона проникнення наступних електронів через потенціальний бар'єр стає неможливим із-за кулонівського відштовхування. При напрузі U_{KB} забезпечується подолання кулонівської блокади. При додаванні одного електрона на квантову точку її потенціал змінюється

на величину $\Delta\varphi = e/C$, де C ємність квантової точки. Наприклад, для квантової точки з GaAs розміром 10 нм величина $\Delta\varphi = 11$ мВ. Ця додаткова різниця потенціалів створює перешкоду для тунелювання на квантову точку наступного електрона. Таким чином, розглянута структура здатна пропускати електрони поодинці. Прикладення до квантової точки додаткового потенціалу через ємнісний зв'язок розширює можливості управління струмом в даній наноструктурі, перетворюючи її фактично в одноелектронний польовий транзистор.

17.6.4.3 Магнітні властивості

Найважливішими параметрами феромагнітних матеріалів, за допомогою яких описується петля гістерезису, є індукція насичення B_s , що характеризує максимальну намагніченість матеріалу, залишкова індукція B_r , що показує міру намагніченості матеріалу після зняття зовнішнього магнітного поля і коерцитивна сила H_c – напруженість зовнішнього магнітного поля при якій залишкова індукція набуває нульового значення. Всі ці параметри залежать від розміру кристалітів.

Дослідження намагніченості насичення наноструктурованих феромагнетиків показало, що у ряді випадків вона більш низька порівняно з масивними зразками, хоча ця властивість вважається структурно нечутливою. Так, намагніченість насичення в наноструктурному нікелі, отриманому методами інтенсивної пластичної деформації та газової конденсації зменшується на 4% і 15% відповідно, а в наноструктурах отриманих електроосадженням не змінюється із зменшенням розміру зерна. Зниження намагніченості насичення при зменшенні розмірів наночастинок спостерігали також в Fe, Co і у феромагнітних сплавах. В цілому, єдиної думки про причини зміни намагніченості насичення феромагнітних наночастинок немає.

На рис. 17.14. показана залежність коерцитивної сили від розміру кристалітів яка має немонотонний характер. В діапазоні розмірів від 10^3 мкм до субмікронної спостерігається збільшення коерцитивної сили. У цьому діапазоні значення d перевищує ширину доменних стінок матеріалу (40-70 нм), в межах яких відбувається зміна орієнтації вектора намагніченості. Оскільки перемагнічування матеріалу зв'язане з рухом доменних стінок, то із зменшенням розмірів кристалітів перемагнічування утруднюється за рахунок зростання об'ємного вмісту стінок і збільшення втрат енергії при їх русі. Мак-

симальному значенню H_c відповідають d , близькі до товщини доменних стінок.

Дослідження коерцитивної сили показує, що в Fe при зменшенні розмірів зерен d від 80 до 8 нм, H_c збільшується в 3 рази, в сплаві Fe-9%Si в діапазоні d від 40 до 6 нм, H_c збільшується в 5 разів, в гематиті α -Fe₂O₃ в діапазоні d від 100 нм до 20 нм спостерігається також швидке зростання H_c .

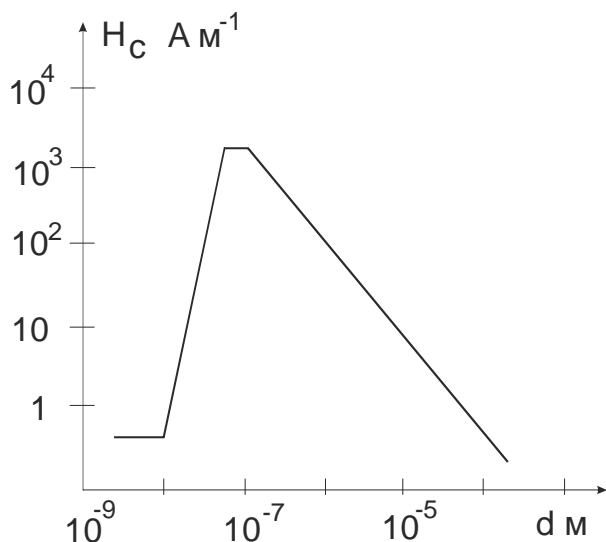


Рис.17.14. Залежність коерцитивної сили від розміру частинки.

При наближенні значень d до верхньої границі нанодіапазону і подальшому їх зменшенні відбувається перебудова структури феромагнетика від багатодоменної до однодоменної, що супроводжується зниженням H_c . (рис.17.14). В разі однодоменної структури магнітні моменти всіх атомів в кристалітах орієнтовані однаково, і кожен кристаліт є окремим доменом.

Зниження розміру зерен до 1-10 нм приводить до переходу матеріалу в суперпарамагнітний

стан. Це полягає в тому, що при вказаних розмірах зерен вони починають поводитися як окремі атоми в парамагнетика - речовині, в якій магнітні моменти атомів орієнтовані випадковим чином. Таким чином, зерна вказаних розмірів можуть розглядатися як своєрідні крупні квазіатоми подібно до квантових точок. Для звичайних парамагнетиків посилення поля усередині речовини дуже мале. Для супермагнетиків досягається набагато більша намагніченість при дуже вузькій петлі гістерезису, що дозволяє перемагнічувати їх практично без втрат енергії. Завдяки зміні експлуатаційних параметрів в широких межах, наноструктуровані магнітні матеріали можуть використовуватися при створенні самих різних нанопристроїв.

Наприклад, цікавим різновидом супермагнетиків є феромагнітні рідини, що є колоїдними розчинами (золі), – суспензією твердих частинок феромагнетиків діаметром 1-100 нм, При накладенні магнітного поля магнітні моменти вишиковуються уздовж поля, а при знятті поля вони повертаються в довільні орієнтації і рідина знов стає немагнітною, тобто вона проявляє властивості супермагнетика. При

намагніченні рідини, в ній формуються своєрідні ланцюжки твердих частинок, що впливає на оптичні і механічні властивості рідини. Варіюючи концентрацію і розміри частинок, напруженість і напрям зовнішнього магнітного поля, можна створювати на основі феромагнітних рідин оптичні затвори, керовані дифракційні ґратки, герметики, демпфуючі пристрої і т ін.

За допомогою магнітних наноструктур реалізується ще один дуже важливий в практичному відношенні ефект - гігантський магнітоопір, тобто зміна опору провідника в магнітному полі. Це явище пов'язане з викривленням під впливом магнітного поля траєкторії вільних електронів в провіднику, внаслідок чого утруднюється їх спрямований дрейф. У звичайних матеріалах цей ефект складає не більше 3-5%. Гігантським цей ефект стає в багатошарових структурах таких, що складаються з шарів феромагнетика і немагнітного провідника, що чергуються.

На рис.17.15. зображена тришарова структура, де шари 1 і 3 феромагнітні (Fe), а шар 2 немагнітний (Cu), товщина кожного шару декілька нанометрів. В основі ефекту гігантського магнітоопору лежить залежність імовірності подолання електронем кордонів між шарами від орієнтації його спіну відносно напрямку намагніченості феромагнетика.

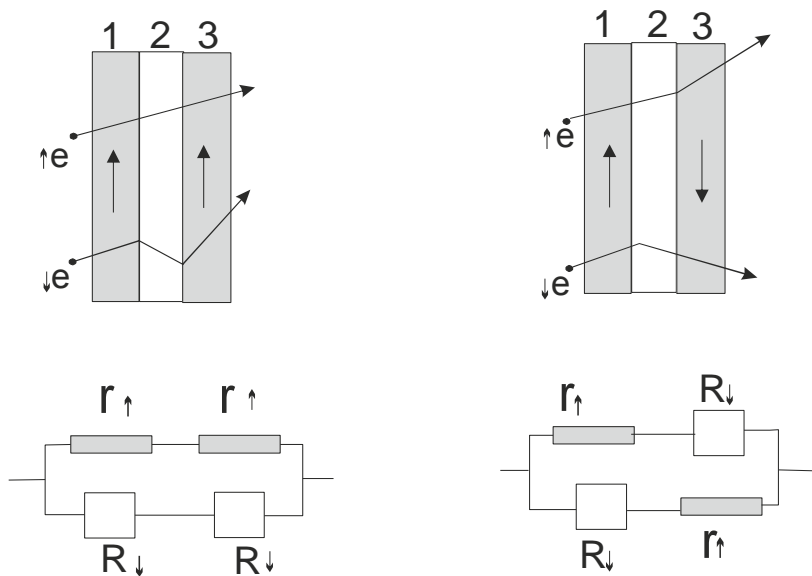


Рис.17.15. До виникнення гігантського магнітоопору в трьохшаровій наноструктурі.

Якщо феромагнітні шари 1 і 3 намагнічені в одному напрямі, то електрони, орієнтація спіну яких збігається з цим напрямом, легко долають обидва кордони. Електрони з протилежним напрямом спіну розсіюються на обох кордонах. Якщо шари 1 і 3 намагнічені в протилежних напрямках, то кожен електрон незалежно від орієнтації його спіну розсіюється на одному з кордонів розділу шарів. Таким чином, для струмів, що створюються електронами з протилежно орієнтованими спінами, електричний опір тришарової

структури значно збільшується.

структури різний і ілюструється еквівалентними схемами (Рис.17.15). Якщо r набагато менше R , то відмінність сумарного опору в еквівалентних схемах для випадків (а) і (б) досить велика і можна говорити про перехід структури з провідного стану в непровідний.

Ефект посилюється в багат шарових структурах. Аналогічний ефект виявляється і в немагнітних матеріалах зі вбудованими наночастинками з феромагнетика. Тут він пов'язаний із зміною характеру розсіяння електронів провідності на границях наночастинок при накладанні зовнішнього магнітного поля. Вплив магнітного поля посилюється із зменшенням розміру частинок і збільшенням їх концентрації.

Описані комірки можуть мати дуже малі розміри, що дозволило створити на їх основі системи пам'яті великої ємкості (MRAM, magnetoresistive random-access memory). Вони зберігають інформацію без джерела живлення і не бояться іонізуючого випромінювання, що особливо важливе для космічної техніки.

17.7. Застосування нанотехнологій

Нанотехнології – це дуже молодий науково технічний напрям. Проте, вже зараз можна виділити області, де нанотехнології вже знайшли застосування і позначити деякі перспективи їх використання у майбутньому.

Наприклад, вже зараз в багатьох галузях промисловості широко використовують нанопорошки. В процентному відношенні електроніка і оптика споживають 41% вироблюваного порошку, машинобудування -28%, енергетика і екологія - 8%, медицина і косметична промисловість 7%. Основними типами товарних нанопорошків є оксиди-78-80%, метали -15-17%, суміші та ін. -3-7%. Потреба в нанопорошках у мільйонах доларів приведена у таблиці 17.2.

У наш час методами порошкової металургії отримують більше 30 тисяч тон твердих сплавів і нанокераміки, з них більше 12 тис. тон – це субмікроскопічні тверді сплави.

Використання конструкційної деформаційної кераміки обумовлене високою температурою експлуатації, твердістю, міцністю, опором повзучості, корозійною стійкістю, стійкістю до зносу та ерозії, антифрикційними і фрикційними властивостями. Проте вона має низьку тріщиностійкість і пластичність.

Таблиця.17.2 Потреба промисловості у нанопорошках

Роки	2000	2002	2007	2012	2020
Потреба в металічних нанопорошках	30	45	150	500	3000
В тому числі:					
в дорогоцінних металах	22	28	75	200	900
в інших металах (Cu, Au, Al, Na, W, Mo, Fe, Ni) і сплавах	8	17	75	300	2100
Потреба в оксидних нанопорошках	88	140	675	2100	11500
В тому числі:					
в діоксиді кремнію	59	73	225	525	1500
в оксиді (гідроксиді) алюмінію	12	20	100	260	850
в оксиді титану	5	15	110	325	1000
в оксиді цинку	4	12	90	160	300
в оксиді заліза	4	12	35	75	150
в оксидах інших металів (Li, Ca, Mn, In, Sb, Sn, Ni, Sr, Ba, Zr, Cu, Bi, Mg та ін.)	4	8	55	355	2900

Великі об'єми нанопорошку йдуть на виробництво метало-полімерів. Введення крупних частинок в полімерну матрицю, як правило, приводить до порушення структури полімеру і погіршення властивостей композиту. Але при нанорозмірах наповнювача, за рахунок зміни долі границь розділу, відбувається реорганізація надмолекулярної структури полімерної матриці. Такі металополімерні покриття мають високий опір зносу, малий коефіцієнт тертя високу корозійну стійкість і підвищену біосумісність.

Людство вже давно отримує і використовує наноматеріали. Так методами колоїдної хімії сьогодні отримують частинки з розмірами від декількох нанометрів до одного мікрона. Зараз промисловість виробляє: полімерні дисперсії, каталізатори, органічні і неорганічні пігменти, так звані мікрокомпоненти (наприклад, розчинні вітаміни) і т. ін. Водні полімерні дисперсії (наприклад, дисперсії дрібних частинок синтетичних речовин) відрізняються різноманітністю властивостей і широко використовуються у виробництві паперу, фарб, клеїв, лаків, полімерних виробів, тощо.

Останні 50 років проходять під знаком все зростаючого впливу мікроелектроніки на суспільство. Це пов'язано з величезними досягненнями обчислювальної техніки, інформатики, засобів зв'язку – областей техніки, що цілком базуються на напівпровідниковій мікроелектроніці. З початку 80-х років, коли з'явилися перші інтегральні мікросхеми, розміри транзисторів зменшилися від 1 мм до десятків нм. Зараз виробляються пристрої з розміром окремих елементів 22 нм, а очікується їх зменшення до 14 нм. Це та фундаментальна межа,

за якою починається нанофізика, починають виявлятися повною мірою квантові ефекти, а електропровідність матеріалів визначається квантово-механічною інтерференцією електронних хвиль.

Важливою областю нанотехнологій є каталіз. Зараз широко застосовуються нанопористі матеріали-каталізатори, які більш ефективні ніж звичайні каталізатори. Розробляються наноструктуровані каталізатори, що мають дуже великі значення активної поверхні, і характеризуються високою ефективністю при використанні в мікрореакторах, де вдається цілеспрямовано і надійно здійснювати складні хімічні реакції і процеси.

Великий інтерес викликає використання нанотехнологій для створення органічних полімерів, які мають деякі властивості металів. Вони можуть застосовуватися для виробництва нових типів друкарських плат, легких батарей живлення, а в перспективі – і у мікроелектроніці.

Зараз широко використовується порошковий оксид титану як «відбілювач» у виробництвах лаків, фарб, синтетичних волокон, і паперу. Наночастинки TiO_2 (розміром 10-15 нм) прозорі для видимого світла, але не пропускають ультрафіолетове проміння. Тому їх застосовують в косметичних препаратах для захисту від сонця. Вони не вбираються шкірою і тому відрізняються особливою стабільністю. Захист від старіння під дією ультрафіолету вимагають безліч технічних матеріалів, наприклад, дерево, текстильні вироби, лакофарбові покриття, полімери, а також продукти харчування. Новітні розробки передбачають захист від ультрафіолету таких матеріалів за допомогою нанопорошків оксиду титану.

Наночастинки TiO_2 перспективні в області каталізу, в реакціях розкладання чадного газу CO, а також у багатьох важливіших фотохімічних реакціях, які використовуються в процесах обробки стічних вод із застосуванням ультрафіолетового випромінювання.

Введення мінеральних наночастинок в скло дозволяє потримувати своєрідні оптичні ефекти. Зараз наночастинки оксиду титану використовуються при виробництві лаків для автомобільної промисловості, забезпечуючи особливий колірний ефект за рахунок селективного розсіювання синього світла.

Наночастинки із слюди, покриті шарами з оксидів титана і заліза (товщиною від 60 до 240 нм), використовують як «пігменти перлового блиску» в автомобільних лаках і в косметичних цілях, при цьому відтінки кольору визначаються товщиною плівки. Поєднання декіль-

кох шарів породжує особливі оптичні ефекти, що залежать від кута зору.

Наночастинки оксидлориду вісмуту, а також кристалічні наносфери з діоксиду кремнію, покриті оксидом титана або заліза, використовують як нові типи пігментів для косметичної промисловості. Ці частинки, відкладаючись в складках шкіри, дифузно розсіюють світло, приховуючи зморшки і інші недоліки шкіри. Введення наночастинок діоксиду кремнію на поверхню багатьох синтетичних матеріалів (пластиків) дозволяє забезпечити істотне зростання їх твердості (стійкості до дряпання), поліпшення багатьох механічних властивостей (жорсткості, ударної міцності, термостійкості і т. ін.), підвищення стійкості до займання, підвищення електричного опору і термостійкості. Сфера застосування нових покриттів – це виробництва, пов'язані з виготовленням міцних меблів, оптична техніка, покриття для автомобілів тощо.

Велику увагу приділяють створенню гідрофобних покриттів, де крайовий кут змочування може досягати 170° . Цікаво, що природні поверхні типа листів лотоса, що самоочищаються, є не гладкими, а мають складну, мікро-, або навіть нанорозмірну шорстку структуру з кристалів воску. Розроблені аерозолі «лотос-спрей» забезпечують самоорганізацію речовини, що приводить до утворення таких наноструктурних покриттів. Зараз розробляються матеріали, («камінь-лотос»), в яких наноструктурний рельєф надзвичайно стійкий і тому їх можна використовувати для обробки фасадів будинків і покрівельної черепиці.

Великий інтерес викликають матеріали з наночастинок феритів (оксидна кераміка, що містить атоми заліза). Наноферити характеризуються так званим суперпарамагнетизмом, мають дуже велику питому поверхню і їх можна зробити прозорими практично в будь-якому рідкому середовищі. Основне застосування наноферитів пов'язане із створенням унікальних склеювальних систем. Ці «клеї» майже миттєво твердіють під впливом мікрохвильового опромінення, а потім можна настільки ж швидко розділити склеєні матеріали накладенням або виключенням зовнішнього магнітного поля.

Багато видів наночастинок оптично прозорі, а їх суспензії безбарвні рідини. Такі системи можна наносити на різні поверхні для маркування і позначення виробів. При освітленні такої «мітки» ультрафіолетом легко реєструється характерне флуоресцентне випромінювання наночастинок, спектр якого визначається розміром і

складом частинок системи. Це дозволяє створити надійну систему маркування і перевірки виробів.

В інших випадках наночастинки можна використовувати і як біомаркери, що діють як контрастна речовина при рентгенівському обстеженні, оскільки адсорбція на поверхні частинок відповідних молекул дозволяє виявляти конкретні типи антигенів, гормонів, білків і навіть ракових кліток. Технічно завдання зводиться до хімічного скріплення молекул з частинками-акцепторами і подальшої реєстрації їх наявності за рахунок флуоресценції або рентгенівського контрасту.

Зараз виробляються в основному чотири типи металовмісних наночастинок (оксиди кремнію, титану, алюмінію і заліза), а основними споживачами цієї продукції є електроніка і інформаційні технології, при цьому в електроніці окремою сферою застосування є хіміко-механічна поліровка пластин кремнію за допомогою порошкових суспензій з кремнію і оксиду алюмінію. В інформаційних технологіях основною сферою використання наночастинок залишається створення на їх основі магнітних носіїв інформації.

Безліч нових можливостей пов'язано з фулеренами і нанотрубками. Вони здатні розчинятися в деяких органічних речовинах, що дозволяє широко використовувати їх в таких галузях техніки, як каталіз, змащувальні матеріали, сонячні батареї, сенсорна техніка і фармакологія. Вуглецеві нанотрубки дозволяють отримувати виключно міцні композиційні матеріали. Зараз розглядаються можливості використання нанотрбок для виробництва поглинаючих водень батарей, і квантових електронних компонентів.

Одне із завдань медицини це точна доставка лікарських препаратів до призначеного місця або органу. З цією метою, як «транспортні засоби», використовуються ліпосоми, які можуть штучно виготовлятися. Вони «навантажуються» різними біокаталізаторами або іншими лікувальними речовинами.

Можливість подолання біологічних бар'єрів організму за рахунок використання «носіїв» і цільова доставка препаратів в необхідні органи і тканини роблять наночастинки дуже перспективним матеріалом для діагностики. Наприклад, за допомогою спеціальних «молекул-акцепторів», які специфічно зв'язуються з раковими клітками, можна точно локалізувати пухлинні утворення, використовуючи для реєстрації цих молекул методи рентгенівського, магнітно-резонансного або радіоактивного контрасту.

Все більшу увагу привертають біоцидні матеріали. Наприклад, ще 3000 років тому було відомо, що срібло має біоцидну і бактерицидну дію, а сьогодні вже точно відомо, що позитивно заряджені іони срібла руйнують ферменти, що доставляють живильні речовини в клітини організму, дестабілізують елементи клітин (мембрани, плазми і оболонки), а також порушують процеси поділу клітин. Біоцидний ефект наночастинок срібла часто перевершує дію антибіотиків, і вже зараз створюються наноструктуровані срібні покриття для медичних інструментів, а також інших пов'язаних з медициною і гігієною виробів (виробництво продуктів харчування, косметична промисловість, текстильні волокна, фільтри і т. ін.).

У сучасній стоматології проблему створення паст, що дозволяють очищати поверхню зубної емалі і сприяти її ефективній регенерації можна вирішити на основі нанорозмірних частинок гідроксил-апатиту ($\text{Ca}_5\text{HO}_3\text{P}_3$). Існують дуже перспективні можливості створення систем, що імплантуються, з використанням наноструктур.

Пов'язана з нанотехнологіями мініатюризація дозволяє досягти значної економії ресурсів, витрат енергії і зменшення загальної кількості відходів виробництва.

У енергетиці за рахунок нанесення на поверхню скла сонячних батарей або колекторів наночастинок деяких речовин, можна істотно підвищити ступінь поглинання падаючого на поверхню виробу випромінювання.

В області захисту довкілля зараз використовують нанопористі матеріали і мембрани, які дозволяють значно збільшити ефективність фільтрації води, очищення стоків, опріснення морської води тощо. Нанофільтри дозволяють виділяти з води одновалентні і багатовалентні іони, знижувати її жорсткість, очищати від солей, мікробів, пестицидів, гербіцидів і вуглеводнів, дозволяють фільтрувати бактерії, віруси і навіть окремі молекули. Спостерігається значне зростання розробок і використання для цієї мети цілого ряду нових типів технічної кераміки, а також абсолютно нових нанопористих матеріалів (наприклад, сполучення нікелю в матриці з жароміцних сплавів).

Нанопористі матеріали можуть використовуватися також в каталітичних і теплообмінних процесах, включаючи підвищення ефективності охолодження деталей за рахунок «випаровування» холодного середовища через мікроскопічні пори.

Наноматеріали також представляють інтерес у зв'язку із створенням нових антикорозійних покриттів, де вони можуть використо-

уватися в різних цілях (заміна хромованих покриттів, підвищення адгезійної здатності лаків, створення альтернативи токсичним покриттям, підвищення стійкості покриттів до займання, використання як мастила та ін.).

Для поліпшення механічних властивостей бетону його армують різними волокнами. Нанорозмірні домішки в таких системах підвищують закріплення волокон в бетонній матриці. Покриття глиняних виробів водорозчинними полімерними дисперсіями додає їх поверхні водостійкість, що означає відмову від використання випалення для обробки будівельних матеріалів.

Пошук ефективних шляхів перетворення сонячної енергії безпосередньо в електричну є одна з основних завдань сучасності. В зв'язку з цим, створення фотогальванічних елементів на основі напівпровідникових наночастинок (замість кремнієвих пластин, що використовуються традиційно) дозволить скоротити витрати на 80%. Багатообіцяючими є також проекти, що базуються на використанні наноструктурних шарів синтетичних фарбників, здатних з високою ефективністю поглинати слабке і розсіяне світло. Використання таких наноструктурних матеріалів вже зараз дозволяє підвищити ефективність поглинання світла на 8% а ККД перетворення енергії на 12%. Дешевізна вихідних матеріалів і простота одержання наноструктур з фарбниками робить виробництво таких перетворювачів економічно вигідним навіть при існуючому рівні розробок.

Прогрес в полімерній електроніці вже сьогодні дозволяє створювати гнучкі, економічно **вигідні** сонячні батареї, якими в майбутньому можна буде покривати великі площі, а також вводити сонячні елементи на основі органічних матеріалів у звичайний одяг. Технічно проблема зводиться лише до підвищення ефективності перетворення енергії такими пристроями, яка поки що не перевищує 3%.

В енергетиці майбутнього великі надії пов'язують з використанням водню як основного пального для виробництва всіх останніх видів електричної і теплової енергії. У водневій енергетиці ключовою проблемою є накопичення і зберігання газоподібного водню, особливо в мобільних і мініатюрних пристроях. Перспективними матеріалами для цих цілей є нанопористі речовини із специфічно великою активною поверхнею, наприклад, вуглецеві нанотрубки, а також металоорганічні стільникові структури, типа нанокластерів з частинок оксиду цинку, хімічно зв'язаних терефталевими лігандами. З цих

речовин створюються легкі пористі ґратки з відкритими порами і каналами нанометрового розміру. Досягнувши лише 10% накопичувальної ємкості (у перерахунку на вагу водню відносно загальної ваги конструкції), такі паливні елементи перевершать приблизно в 10 разів за енергоємністю сучасні літєві акумулятори. В цілому, варто відзначити, що наноструктурні матеріали набувають все більшого значення в розробках і виробництві електродів, каталізаторів і мембран паливних елементів.

Ще один напрям використання нанотехнологій в енергетиці і екології пов'язаний із створенням нових, високоефективних ізоляційних матеріалів. Наприклад, матеріал створений на основі нанопористої кремнієвої кислоти за своїми теплоізоляційними характеристиках значно перевершує сучасні ізолятори. Крім того, нанопористі матеріали можна комбінувати з вакуумною ізоляцією, що дозволяє додатково зменшити теплопровідність зразка. Тут середня довжина вільного пробігу молекул повітря перевищує розмір пор, в результаті майже повністю пригнічується конвекція. Такі матеріали мають дуже великий діапазон використання (криогенна техніка, сховища пального, будівництво і автотранспорт, тощо).

Слід також зауважити, що наряду з усім позитивом впровадження нанотехнологій, існує і певна небезпека. Справа у тому що частинки створені навіть з інертних матеріалів, таких як золото, стають високоактивними в нанометровому діапазоні. Токсичність можуть проявляти як штучно отримані наночастинки так і наночастинки природного походження. Деякі наночастинки здатні переміщатися з вихідного місця розташування в організмі в інші місця, що може бути небезпечним для здоров'я. Всі ці особливості взаємодії наночастинок з живим організмом вивчає наука нанотоксикологія.

ГЛАВА 18. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СУБМІКРО- ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ

Для вивчення будови і властивостей різних матеріалів існує широке коло фізичних методів дослідження. Розглянемо фізичні основи деяких методів які використовують при вивченні субмікро- та наноматеріалів.

18.1 Оптична, електронна та тунельна мікроскопія

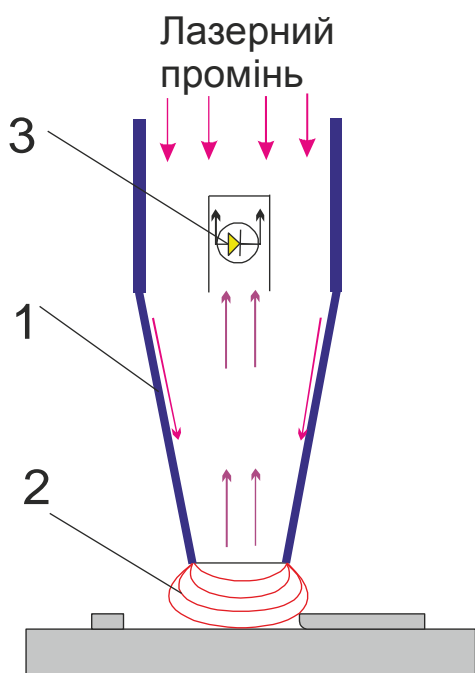


Рис.18.1. Схема оптичного сканувального мікроскопа ближнього поля

При створенні наноструктур і виробів з них надзвичайно важлива можливість їх візуального спостереження і вимірювання, що можна забезпечити мікроскопічним методом. Звичайні оптичні мікроскопи не придатні для дослідження нанооб'єктів розміром 1-100 нм оскільки довжини хвилі оптичного випромінювання (400-800 нм) істотно перевищує вказані величини. Роздільна здатність оптичних мікроскопів складає 200 нм. Підвищити її до 10-20 нм дозволяють оптичні мікроскопи ближнього поля (рис.18.1) де поверхня зразка, що досліджується, зондується за допомогою загостреного оптичного хвилеводу оточеного не прозорою оболонкою (1). При певній геометрії зонда (рис.18.2)

знімається дифракційне обмеження на роздільну здатність приладу. Джерелом світла служить лазер, а кванти світла, що відбиваються із зони ближнього поля (2), фіксуються фотопомножувачем встановленим перед зразком (3). У цих умовах в області ближнього поля виникають так звані хвилі, що “постійно народжуються”, обумовлені повним відбиванням світла від поверхні, в чому і полягає принцип роботи такого мікроскопа. При досить малій відстані між досліджуваною поверхнею і кінчиком хвилеводу, амплітуда і фаза відбитої світлової хвилі змінюються, що і служить сигналом для побудови тривимірного зображення поверхні.

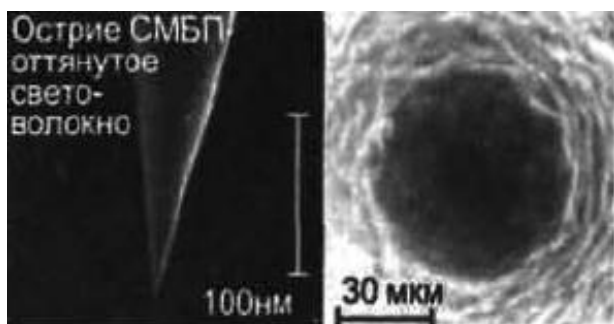


Рис.18.2 Скловолокно з отвором на кінці – зонд для сканувального оптичного мікроскопу ближнього поля

Метод сканувального оптичного мікроскопу ближнього поля дозволяє отримувати оптичну інформацію про будову поверхні зразків в нанометровому масштабі, тому його перспективно застосовувати при дослідженні і створенні оптичних комірок пам'яті з надвисокою щільністю запису, в медичній нано-фармакології, а також

в технологіях лазерної мікро- і нанообробки поверхонь.

В електронних мікроскопах зображення формується за допомогою добре сфокусованих електронних пучків. Тут використовують хвилеві властивості електронів. Довжина хвилі електронів у пучку визначається як $\lambda = 1,226/\sqrt{E}$. При енергії електрона $E = 100$ еВ отримуємо довжину хвилі де Бройля що дорівнює 0,1 нм.

Електронні мікроскопи поділяються на просвічувальні (ЕПМ) і растрові. В ЕПМ мікроскопах, електронний промінь проходить через зразок (товщина якого порядку 100 нм), а зображення будується за допомогою приймача електронів розміщеного позаду зразка. Роздільна здатність методу 0,2 нм. Принципова оптична схема ЕПМ наведена на рис.18.3.

За допомогою ЕПМ можна також отримувати зображення за допомогою електронної дифракції від обмеженої області зразка, розміщуючи апертуру в пучок між об'єктивною і проекційною лінзами. В електронному пучку, що складається в основному з електронів, що проходять через зразок без розсіювання, є електрони, які, проходячи через об'єкт, частково втрачають енергію через непружне розсіяння без зміни напрямку польоту, а також електрони, відбиті від різних кристалографічних площин. Зображення, що при цьому формується являє собою дифракційну картину у вигляді набору рефлексів.

В растровому сканувальному мікроскопі електронний промінь сканує зразок, а відбиті від поверхні електрони реєструються приймачем розташованим над зразком. Роздільна здатність методу 1-2 нм. Отже, мікроскопи цих двох типів можна використовувати для вивчення наноструктур.

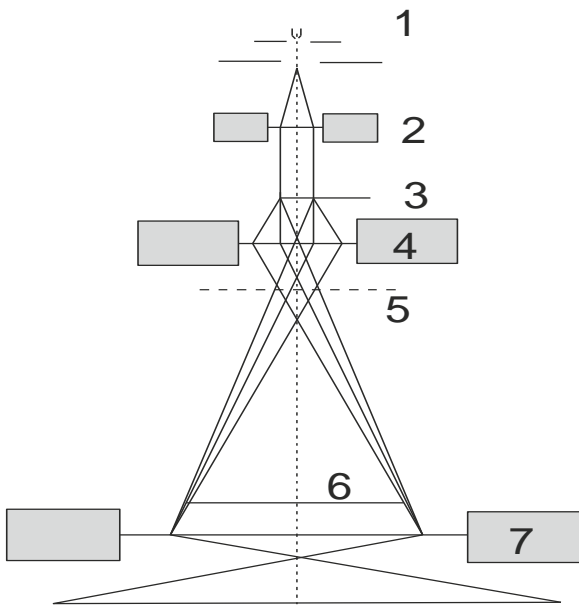


Рис.18.3. Принципова оптична схема ЕПМ. 1- катод; 2,4,7 – електро-магнітні лінзи; 3- зразок; 5,6 – первинне і проміжне зображення

У 1981 р. був винайдений тунельний (рис. 18.3.), а в 1986 р. атомно-силовий сканувальний мікроскоп. Роздільна здатність цих мікроскопів така, що можна «побачити» окремі атоми, а за допомогою тунельного мікроскопа можна ще і переміщувати атоми по поверхні зразка.

Принцип дії тунельного мікроскопа заснований на квантовомеханічному ефекті тунелювання електронів через потенціальний бар'єр. Якщо загострений зонд наблизити до досліджуваної поверхні на

відстань 1 нм і створити між ними різницю потенціалів порядку 1-10 В, то між зондом і поверхнею виникає тунельний струм величиною порядку 1 нА. Величина цього струму залежить від відстані між поверхнею і вістрям зонда експоненціально, а отже вона дуже чутлива до рельєфу поверхні і може служити параметром для її опису (рис.18.4)

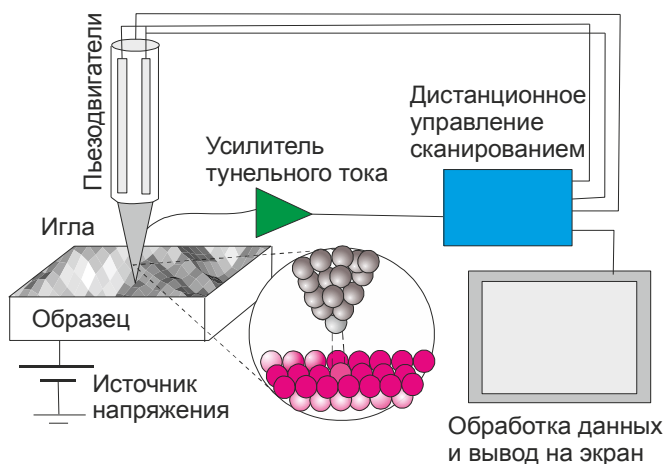


Рис.18.4. Схема тунельного мікроскопу

Переміщення зонда над поверхнею зразка здійснюється за допомогою спеціального трикоординатного механізму заснованого на п'єзоелементу. Прикладаючи до п'єзоелементу напругу можна викликати його дозовану деформацію, і, в результаті, переміщувати жорстко пов'язаний з ним зонд. Роздільна здатність тунельного мікроскопа залежить від радіусу вістря зонда, який зазвичай не перевищує 10 нм, а в

граничному випадку відповідає розмірам одного атома. За допомогою тунельного мікроскопа можна вивчати лише провідні об'єкти.

У атомно-силовому мікроскопі (рис.18.5) використовують аналогічний зондовий метод для дослідження непровідних матеріалів. Тут зонд закріплений на пружному елементі консолівері. Інформацію

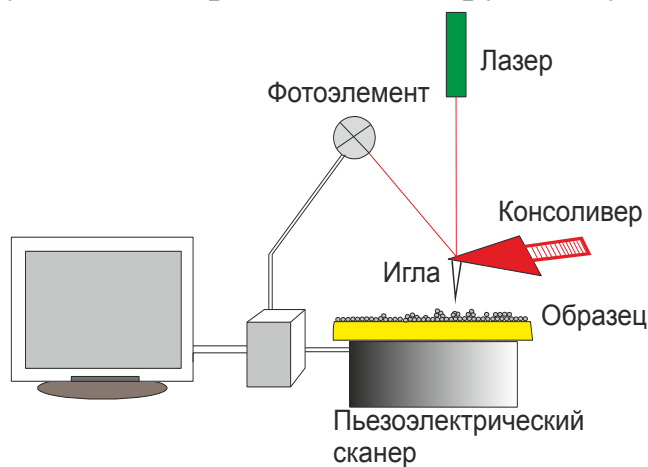


Рис.18.5. Схема атомно-силового мікроскопу

про рельєф поверхні дають вертикальні зміщення зонда, що викликаються силами його взаємодії з атомами поверхні. Реєстрація зміщення йде за допомогою відбитого від кінця консолівера променя лазера який сприймається фотодіодною матрицею. Зонди зазвичай виготовляють з тугоплавких металів, або використовують вуглецеві нанотрубки.

Прикладаючи до зонда певний потенціал можна захопити атом з поверхні і перенести його у нове місце. Таким чином можна створювати певні структури з окремих атомів. Зараз зондові методи починають використовувати в літографії при виробництві електронних мікросхем з високою мірою інтеграції.

18.2 Дифракційний аналіз

До методів дифракційного аналізу відносяться рентгенівський структурний аналіз, заснований на дифракції рентгенівських променів, електронографія, яка базується на дифракції електронів і нейтронографія, заснована на дифракції нейтронів.

18.2.1 Рентгенівська дифракція

Дифракція рентгенівських променів - це явище, яке виникає при пружному розсіянні рентгенівського випромінювання в кристалах і полягає в появі відхилених (діфрагуваних) променів, що поширюються під визначеними кутами до первинного пучку.

Розсіяні періодичною структурою рентгенівські хвилі когерентні, а тому, при їх інтерференції виникають максимуми інтенсивності під певними кутами до первинного пучка. Ці кути визначаються співвідношенням Вульфа - Брегга $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$, d - міжплощинна

відстань; θ - кут дифракції; n - порядок максимуму; λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання (рис.18.6 а).

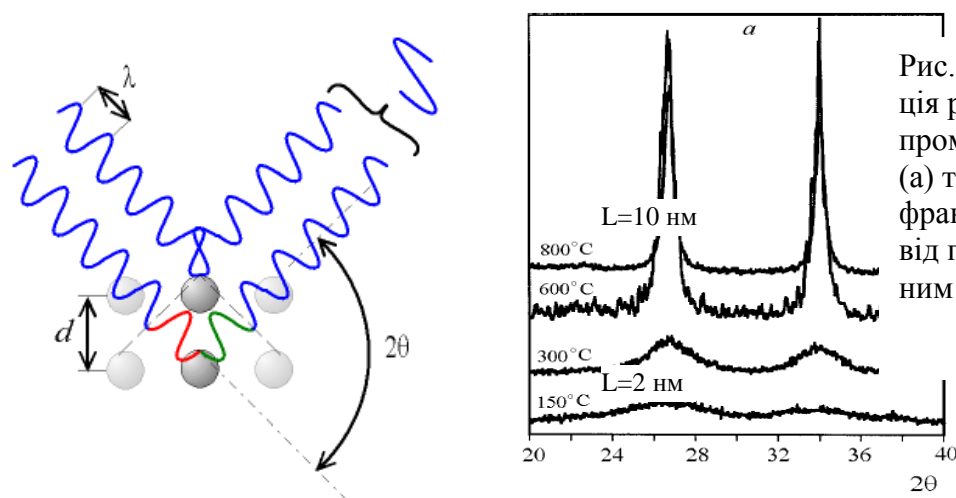


Рис.18.6 Інтерференція рентгенівських променів у кристалі (а) та приклад дифрактограм знятих від плівок SnO_2 з різним розміром зерна

Для створення умов дифракції і реєстрації випромінювання служать рентгенівські камери, і дифрактометри. В рентгенівській камері дифракційна картина реєструється на фотоплівці, в рентгенівському дифрактометрі – за допомогою спеціальних детекторів. Приклад дифрактограм від плівок SnO_2 з різним розміром зерен наведений на рис. 18 б. Джерелом рентгенівського випромінювання є рентгенівські трубки – електровакуумні прилади, в яких випромінювання виникає при взаємодії електронів, що випромінюються катодом, з речовиною анода. При цьому енергія електронів, прискорених електричним полем, частково переходить в енергію рентгенівського випромінювання.

Методами рентгеноструктурного аналізу визначають тип симетрії кристала, напрями його кристалографічних осей, виявляють внутрішні напруги і присутність деяких дефектів структури (дефектів пакування, дислокацій), визначають параметри елементарної комірки кристала, проводять фазовий і текстурний аналіз полікристалів, визначають просторове розташування атомів в складних молекулах, тощо.

Особливий інтерес представляє застосування рентгенографії для визначення розмірів кристалітів та областей когерентного розсіювання в полікристалічних матеріалів, у тому числі і нанокристалічних матеріалів. Ця методика заснована на вимірюванні уширення дифракційних максимумів (рис. 18.6 б) яке, у свою чергу, пов'язане із зменшенням розмірів зерен (областей когерентного розсіювання) та присутністю мікрODEформацій у кристалічній ґратці.

18.2.2. Дифракція електронів (електронографія)

Метод електронографії полягає в тому, що сформований вузький пучок прискорених електронів падає на об'єкт і дифрагує на ньому (рис. 18.7). Дифракційна картина (електронограма) фіксується або на фотоплівку, або реєструється електронним пристроєм. Дифракція електронів пояснюється на основі квантовомеханічних уявлень про хвильові властивості електронів. Тому, основні закономірності дифракції електронів на періодичній структурі кристалу аналогічні закономірностям дифракції рентгенівських променів.

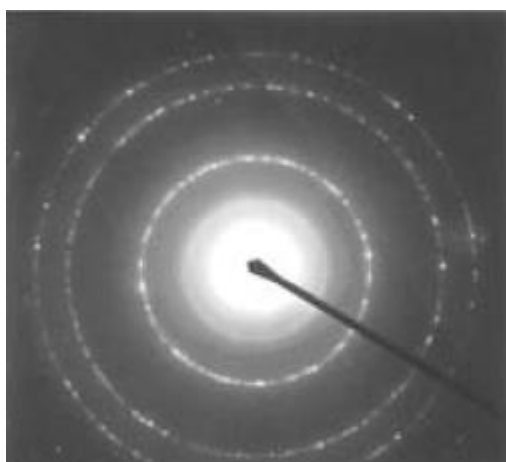


Рис.18.7. Електронограма полікристалу з нанокристалічного алмазу.

Варіантами метода є дифракція швидких електронів (прискорювальна напруга від 30-50 кВ і більше) і дифракція повільних електронів (прискорювальна напруга від декількох вольт до сотень вольт).

Електронографія особливо широко застосовується для дослідження структури поверхневого шару речовини. За рефlekсами на електронограмі визначають параметр кристалічної ґратки матеріалу, вивчають структуру дефектних кристалів. Цей метод стає незамінним при дослідженні кристалічної структури тонких плівок. Мікроскопічні і електро-

нографічні дослідження можна проводити на одному і тому ж зразку, оскільки електронні мікроскопи здатні працювати в режимі електронографа.

18.2.3 Нейтронографія

Це сукупність методів дослідження будови речовини на основі розсіяння повільних нейтронів ($E < 1$ еВ). Довжина хвилі де Бройля при цьому сумірна періодам ґратки кристалічних тіл, тому основні риси нейтронографії та рентгенографії сходні. Але, якщо розсіювання рентгенівського випромінювання відбувається атомними електронами, то нейтрони розсіюються на ядрах атомів речовини. Нейтронографію застосовують для розв'язання задач які малодоступні для

рентгенівського аналізу, а саме для визначення координат атомів кисню, аналізу сполук атомів з близькими атомними номерами і сполук легких атомів з важкими, дослідження розподілу ізотопів у речовині. Сумісне використання рентгено- та нейтронографії дозволяє досліджувати просторовий розподіл електронів при утворенні ними хімічних зв'язків.

Наявність у нейтрона магнітного моменту якій може взаємодіяти з магнітними моментами атомів, дозволяє досліджувати величину, розташування і взаємною орієнтацію магнітних моментів атомів речовини. Джерелами нейтронів є атомні реактори, що обмежує широке застосування методу.

18.3. Спектральний аналіз

Під спектральним аналізом розуміють всі фізичні методи якісного і кількісного визначення складу речовини, засновані на отриманні і дослідженні його спектрів. Основою спектрального аналізу є спектроскопія атомів і молекул - розділ фізики який вивчає спектри електромагнітного випромінювання.

Спектроскопія, залежно від діапазону довжин електромагнітних хвиль, підрозділяється на радіоспектроскопію; оптичну, у тому числі інфрачервону і ультрафіолетову спектроскопію та рентгенівську спектроскопію. Одним з розділів ультрафіолетової і рентгенівської спектроскопії є фотоелектронна спектроскопія. Особливу область досліджень представляє ядерна спектроскопія, в яку включають гама-, альфа- і бета - спектроскопії; з них лише гамма-спектроскопія відноситься до спектроскопії електромагнітного випромінювання.

Методи спектрального аналізу класифікують за ціллю аналізу і типами спектрів. Атомний спектральний аналіз визначає елементний склад зразків за атомними (іонними) спектрами випромінювання і поглинання; молекулярний спектральний аналіз – молекулярний склад речовини за молекулярними спектрами поглинання, люмінесценції і комбінаційного (раманівського) розсіювання світла.

Методами спектроскопії вивчають рівні енергії атомів, молекул і макроскопічних систем, а також квантові переходи між рівнями енергії, що дає важливу інформацію про будову і властивості речовини.

18.3.1 Рентгенівська спектроскопія

Метод рентгенівської спектроскопії є елементним аналізом речовини за її рентгенівськими спектрами. Якісний аналіз виконують за енергетичним положенням характеристичних ліній в спектрі випромінювання досліджуваного зразка. Його основа – закон Мозлі, що встановлює зв'язок між частотою характеристичного рентгенівського випромінювання і атомним номером елемента. Кількісний аналіз здійснюють за інтенсивністю цих ліній.

Методом рентгенівського спектрального аналізу можуть бути визначені всі елементи з атомним номером $Z > 11$ (у деяких випадках і легші). Поріг чутливості методу в більшості випадків 10^{-2} - 10^{-4} ат. %, тривалість – декілька хвилин (разом з підготовкою проби). Метод не руйнує пробу. Найбільш поширеним є аналіз складу матеріалів за їх флуоресцентним рентгенівським випромінюванням. Відносні інтенсивності спектральних ліній складових матеріалу вимірюються з високою точністю рентгенівською спектральною апаратурою.

Особливий інтерес представляє метод рентгенівського мікроаналізу, який виконують за допомогою електронно-зондового мікроаналізатора (електронно-зондовий мікроаналіз) за рентгенівським спектром досліджуваної ділянки зразка. Цей метод є комбінацією рентгеноспектрального аналізу і растрової електронної мікроскопії. Він знаходить використання там, де потрібно визначити склад зразку в мікрооб'ємах або його топографію. При цьому можна вирішувати наступні завдання: дослідження поверхні зламу; якісний і кількісний аналіз хімічного складу для ідентифікації включень різних фаз; аналіз розподілу елементів по поверхні чи по зламу; визначення товщини шарів; виявлення феромагнітних і фероелектричних доменів тощо.

У цьому методі тонко сфокусований електронний промінь падає на поверхню зразка, при цьому відбувається взаємодія електронів із зразком. В результаті такої взаємодії виникають різні сигнали, що несуть певну інформацію про зразок. До числа цих сигналів відносяться рентгенівське випромінювання, а також вторинні, відбиті і поглинені електрони, оже-електрони, катодолюмінесценція (виникає при збудженні люмінофора електронним пучком).

18.3.2 Оже-спектроскопія

Оже-спектроскопія є різновидом електронної спектроскопії і заснована на оже-ефекті. Оже-ефект полягає в наступному. Речовину

опромінюють фотонами, електронами, або іонами певних енергій, за рахунок чого на внутрішніх електронних рівнях атомів речовини утворюються пусті місця. Ці вакансії заповнюються електронами з вищих енергетичних рівнів. Енергія виділена при цьому, безвипромінювально передається електрону іншого (що лежить вище) рівня і переводить його у збуджений стан. Якщо переданої енергії вистачає, то цей електрон (оже-електрон) покидає атом.

В позначенні оже-переходів, першим вказується первинний вакансійний рівень, потім рівень з якого заповнюється вакансія і, нарешті, рівень, який покинув оже-електрон. На рис.18.8 представлені рівні енергії і оже-переходи в металах, а також схема оже-спектрометра з чотирьохсітковим енергетичним аналізатором. Спектрометр вимірює енергії та інтенсивності струмів оже-електронів, емітованих з атомів, молекул і твердих тіл. Залежно від способу збудження атомів – електронним, фотонним, іонним пучками – розрізняють електронну, фотоелектронну і іонну оже-спектроскопію (ЕОС, ФОС і ІОС відповідно).

Енергія оже-електронів і її варіації визначають природу атомів,

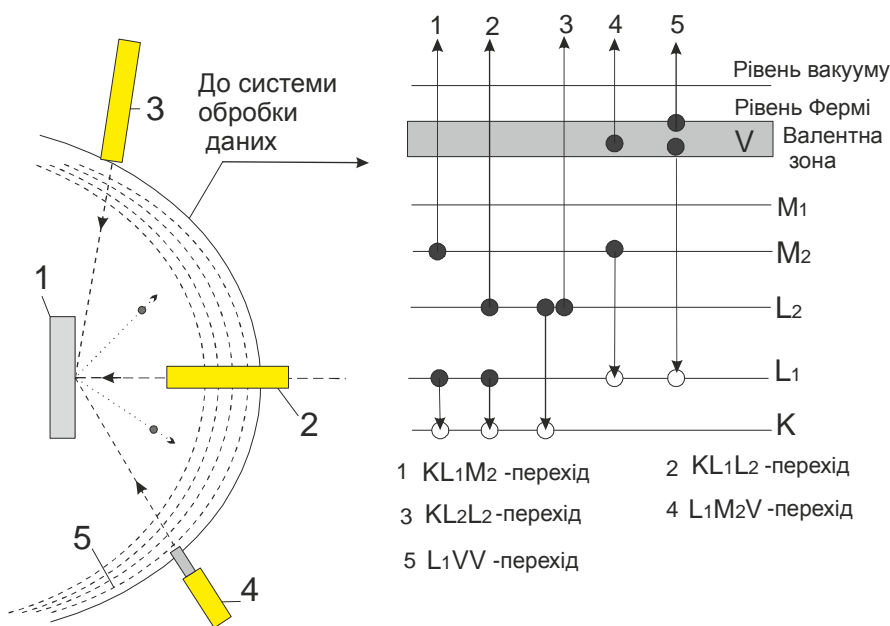


Рис.18.8. Схема оже-спектрометра з чотирисітчастим аналізатором. 1 - зразок; 2, 3 - електронні гармати; 4 - іонна гармата для пошарового розпилення зразка; 5 - аналізатор електронів

що випромінюють їх, та їх хімічне оточення, що дозволяє проводити елементний аналіз атомів в сполуках і отримувати інформацію про їх хімічний стан. Важливою особливістю оже-ефекту є те, що імовірність безвипромінювальних переходів зменшується із зростанням атомного номера елемента, тому ефективність

аналізу атомів легких елементів вища, ніж важких. На основі ЕОС і ФОС проводять хімічний аналіз усіх елементів періодичної таблиці елементів (за виключенням He і H). Окрім цього, оже-спектрометри з

чотирьохсітковим аналізатором дозволяють здійснювати дифракцію на повільних електронах, що дозволяє проводити також структурні дослідження зразка.

18.3.3 Фотоелектронна спектроскопія

Метод фотоелектронної спектроскопії, заснований на вимірюванні енергетичних спектрів електронів, що вилітають при фотоелектронній емісії (вихід електронів з твердого тіла під дією електромагнітного випромінювання). Вимірюючи енергетичний спектр електронів, можна визначити енергії їх зв'язку і енергетичні рівні в досліджуваній речовині.

У цьому методі використовують монохроматичне рентгенівське або УФ випромінювання з енергією фотонів $E \sim 10^4$ -10 eВ, тобто з довжиною хвилі випромінювання $\lambda \sim 10^{-2}$ - 10 нм. Спектр фотоелектронів досліджують за допомогою електронних спектрометрів високої роздільної здатності.

Метод дозволяє досліджувати як зовнішні, так і внутрішні електронні оболонки атомів і молекул. Для молекул енергії зв'язку електронів на внутрішніх оболонках атомів залежать від типу хімічного зв'язку, тому метод успішно застосовується для визначення складу речовини і для дослідження самого хімічного зв'язку.

18.3.4 Інфрочервона спектроскопія

Інфрочервона спектроскопія – це розділ оптичної спектроскопії, який включає одержання, дослідження і використання спектрів випромінювання, поглинання і відбивання в ІЧ області спектру. Інфрочервона спектроскопія займається головним чином вивченням молекулярних спектрів, оскільки в ІЧ області розташовано більшість коливальних і обертальних спектрів молекул.

При проходженні ІЧ випромінювання через речовину відбувається його поглинання на частотах, що співпадають з деякими власними коливальними і обертальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної ґратки. В результаті інтенсивність ІЧ випромінювання на цих частотах падає – утворюються смуги поглинання. Зв'язок між інтенсивністю випромінювання, що пройшло через речовину, та інтенсивністю падаючого випромінювання визначається законом Бугера-Ламберта-Бера. ІЧ спектр поглинання представляють

графічно у вигляді залежності від частоти (або довжини хвилі) ряду величин, що характеризують досліджувану речовину: коефіцієнт пропускання; коефіцієнт поглинання; оптична густина. Дослідження ІЧ спектрів твердих, рідких і газоподібних середовищ проводять за допомогою різних ІЧ спектрометрів.

Число смуг поглинання в спектрі ІЧ випромінювання, їх положення, ширина і форма, величина поглинання визначаються структурою і хімічним складом поглинаючої речовини і залежать від його агрегатного стану, температури, тиску і т. ін. Тому, вивчення коливально-обертальних спектрів методами ІЧ спектроскопії дозволяє визначати структуру молекул, їх хімічний склад, моменти інерції молекул, величини сил, що діють між атомами в молекулі, тощо.

Унаслідок однозначності зв'язку між будовою молекули і її молекулярним спектром ІЧ спектроскопія широко використовується для дослідження характеру міжмолекулярної взаємодії при агрегатних і фазових перетвореннях, в процесах розчинення, теплової і механічної дії.

18.3.5 Раманівське (комбінаційне) розсіяння світла

Раманівське розсіяння світла (РРС) це метод заснований на аналізі частоти розсіяного речовиною світла. Якщо джерело світла має лінійчатий спектр, то при РРС в спектрі розсіяного випромінювання виявляються додаткові лінії, число і розташування яких тісно пов'язані з молекулярною будовою речовини. При РРС перетворення первинного світлового потоку супроводжується зазвичай переходом розсіюючих молекул на інші коливальні і обертальні рівні енергії, при цьому частоти нових ліній в спектрі розсіяння є комбінаціями частоти падаючого світла і частот коливальних та обертальних переходів розсіюючих молекул – звідси і назва комбінаційне розсіювання (рис 18.9.). Спектроскопію, засновану на дослідженні комбінаційних спектрів, називають раманівською спектроскопією – за ім'ям індійського фізика Рамана, який відкрив це явище.

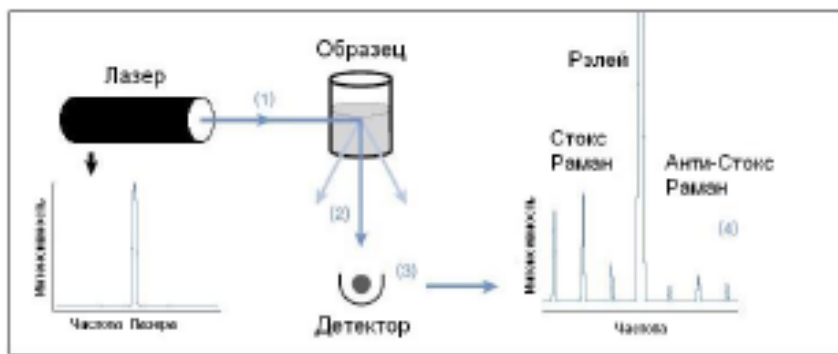


Рис. 18.9. Раманівське розсіювання світла речовиною

Для спостереження спектрів РРС інтенсивний пучок лазерного випромінювання концентрують на об'єкт, що вивчається. Розсіяне світло фокусується, розкладається в спектр і реєструється фотоелектричним методом (рис. 18.9).

РРС є ефективним методом дослідження будови молекул і їх взаємодії з речовиною. Істотно, що спектр РРС і ІЧ спектр поглинання не дублюють один одного, оскільки визначаються різними правилами відбору для можливих квантових переходів атомів і молекул. Порівняння частот, що спостерігаються в спектрі РРС і ІЧ спектрі однієї і тієї ж сполуки, дозволяє судити про симетрію молекули і її структуру. Специфічність спектрів РРС сполук дозволяє розпізнавати їх і виявляти у сумішах.

18.3.6 Месбауерівська спектроскопія

Метод месбауерівської спектроскопії, призначений для вивчення взаємодії ядра з електричним і магнітним полями, що створюються його оточенням. Він заснований на використанні ефекту Мессбауера (випромінювання або поглинання γ -квантів атомними ядрами, зв'язаними в твердому тілі, що не супроводжується зміною внутрішньої енергії тіла). Ці взаємодії викликають зрушення і розщеплення рівнів енергії ядра, що проявляється в зміщеннях і розщепленні месбауерівських ліній. Для спостереження структури месбауерівських ліній використовується ефект Доплера (зміна частоти коливань або довжини хвилі випромінювання, яка сприймається спостерігачем, при русі джерела коливань і спостерігача відносно один одного).

Месбауерівський спектрометр складається з джерела, поглинача і детектора γ -квантів. Детектор розміщується за поглиначем. Джерело встановлюється з можливістю переміщення зі швидкістю v відносно поглинача. Поглинач містить в основному стані ті ж ядра, які містяться в джерелі у збудженому стані. При $v = 0$ γ -кванти, що ви-

промінуються джерелом мають енергію, рівну енергії γ -переходу E_0 , тому вони можуть перевести ядра поглинача з основного стану у збуджений (резонансне поглинання). Резонансне поглинання є досить сильним, тому детектор реєструє відносно невелике число γ -квантів. Якщо джерелу надати швидкість v відносно поглинача, то при цьому енергія γ -кванта змінюється на величину $E = E_0 v/c$.

При достатньо великій швидкості v енергія γ -кванта зміниться настільки різко, що в поглиначі вже не буде відбуватися резонансне поглинання. Як наслідок, число γ -квантів, що реєструються детектором, зі збільшенням швидкості v зростає. Таким чином, месбауерівських спектрометри вимірюють залежність резонансного поглинання γ -квантів від швидкості джерела v .

На положення енергетичного рівня атомного ядра впливають електричні і магнітні взаємодії з оточуючими його електронами. Про характер цих взаємодій дозволяє судити точне вимірювання резонансного поглинання за допомогою ефекту Мессбауера.

Найважливішими типами взаємодій атомного ядра з позаядерними полями є наступні:

- електрична монопольна взаємодія - взаємодія ядра з електростатичним полем, що створюється в області ядра оточуючими його елементами;

- електрична квадрупольна взаємодія - взаємодія електричного квадрупольного моменту ядра (міра відхилення розподілу заряду протонів в ядрі від сферичної симетрії) з неоднорідним електричним полем;

- магнітна дипольна взаємодія - взаємодія ядра з магнітним полем, зазвичай спостерігається в магніто впорядкованих речовинах (ферро-, антиферро-, феррімагнітних).

В результаті дослідження цих взаємодій можна отримати інформацію про особливості структури і складу твердих тіл, зокрема, про характер хімічних зв'язків, розподіл домішкових атомів, а також відомості про дифузійні процеси, пов'язані з утворенням нових фаз (наприклад, при азотуванні, нітроцементації, боруванні).

18.3.7 Люмінесцентний аналіз

При люмінесцентному аналізі спостерігають або власне свічення досліджуваних об'єктів (наприклад, пари досліджуваного газу), або свічення спеціальних люмінофорів, якими обробляють досліджуваний

об'єкт. Найчастіше збуджують фотолюмінесценцію об'єкту, проте в деяких випадках застосовують катодолюмінесценцію, радіолюмінесценцію і хемілюмінесценцію. Фотозбудження зазвичай проводиться кварцевими ртутними лампами, а також ксеноновими лампами, електричною іскрою, лазерним променем. Реєстрація люмінесценції може бути візуальною або з використанням фотоелектронних приладів, які підвищують точність аналізу.

При кількісному і якісному хімічному (спектральному) люмінесцентному аналізі реєструють найчастіше самостійне свічення речовин. Кількісний аналіз – визначення концентрації речовини в сумішах – здійснюють за інтенсивністю його спектральних ліній. Чутливість кількісного люмінесцентного аналізу дуже велика і досягає 10^{-10} г/см³ при виявленні ряду органічних речовин. Це дозволяє використовувати люмінесцентний аналіз для контролю чистоти речовин.

Променем газового лазера вдається збуджувати люмінесценцію окремих ізотопів і проводити ізотопний люмінесцентний аналіз. Якісний хімічний люмінесцентний аналіз дозволяє виявляти і розпізнавати деякі речовини в сумішах.

18.3.8 Радіоспектроскопія

Радіоспектроскопією називається розділ фізики, в рамках якого досліджуються переходи між енергетичними рівнями квантової системи, які обумовлюють електромагнітне випромінювання радіодіапазону. Радіоспектроскопію застосовують для дослідження речовин в газоподібному, рідкому і твердому станах.

В основі методів радіоспектроскопії лежать різні види особливих резонансних явищ. До них, зокрема, відносяться ядерний магнітний резонанс (ЯМР), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), ферромагнітний (ФР) і антиферромагнітний (АФР) резонанс. ЯМР, ЕПР, ФР і АФР – це різновиди магнітного резонансу, що полягає в резонансом поглинанні електромагнітного випромінювання речовиною, яка знаходиться в постійному магнітному полі, обумовленому магнетизмом частинок речовини. ЯМР обумовлений магнетизмом атомних ядер, ЕПР, ФР і АФР обумовлені магнетизмом молекул, атомів і електронів. ЕПР має місце в парамагнетиках, ФР – у ферромагнетиках, АФР – в антиферромагнетиках.

При проведенні радіоспектроскопії досліджувану речовину розміщують в радіочастотному полі, амплітуду якого вимірюють при резонансі і без нього. Різниця амплітуд визначає коефіцієнт поглинання енергії зразком.

Методами радіоспектроскопії можна визначати структуру твердих тіл, рідин, молекул, магнітні моменти атомних ядер, валентність іонів, електричні і магнітні властивості атомів і молекул.

ЛІТЕРАТУРА

1. Жданов Г.С. Лекции по физике твердого тела / Г.С. Жданов, А.Г. Хунджуа. – Москва: Изд-во МГУ, 1988. – 231 с.
2. Шульце Г. Металлофизика / Г. Шульце. – Москва: Мир, 1971. – 503 с.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – Москва: Наука, 1978. – 790 с.
4. Физическое металловедение. /В трех томах/ [Под редакцией Р. Кана, П. Хаазена]. – Москва: Металлургия, 1987.
5. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик. – Москва: Металлургия, 1978. – 568 с.
6. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов и сплавов / Р. Хоникомб. – Москва: Мир, 1970. – 406 с.
7. Гуляев А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. – Москва: Металлургия, 1977. – 650 с.
8. Лахтин Ю.М. Материаловедение / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – Москва: Машиностроение, 1990. – 424 с.
9. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов / И.И. Новиков. – Москва: Металлургия, 1983. – 232 с.
10. Лившиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Лисецкий. – Москва: Металлургия, 1980. – 320 с.
11. Кушта Г.П. Введение в кристаллографию / Г.П. Кушта. – Львов: Вища школа, 1976. – 237 с.
12. Жмудський О.З. Криогенне матеріалознавство / О.З. Жмудський, П.О. Максимюк. – Київ: Вища школа, 1979. – 208 с.
13. Мальцев М.В. Термическая обработка тугоплавких, редких металлов и их сплавов / М.В. Мальцев. – Москва: Металлургия, 1974. – 344 с.
14. Полухин П.И. Физические основы пластической деформации / П.И. Полухин, С.С. Горелик, В.К. Воронцов. – Москва: Металлургия, 1982. – 584 с.
15. Ашкрофт Н. Физика твердого тела. Т.1, 2 / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – Москва: Мир, 1979. – 422 с.
16. Поп С. Фізична електроніка / С. Поп, І. Шароді. – Львів: Євросвіт, 2001. – 250 с.
17. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. – Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.

18. Новиков И.И. Особенности сверхпластической деформации некоторых алюминиевых сплавов / И.И. Новиков, В.К. Портной // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. – №4. – С. 4-11.
19. Давыдов В.Г. О некоторых актуальных проблемах разработки алюминиевых сплавов и технологий для авиакосмического применения / В.Г. Давыдов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. – №4. – С. 32-36.
20. Захаров В.В. О влиянии дисперсных частиц Al_3Li и Al_3Sc , перерезаемых дислокациями, на свойства алюминиевых сплавов / В.В. Захаров, Т.Д. Ростова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. – №4.
21. Хартман У. Очарование нанотехнологии / У. Хартман. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 173 с.
22. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы. Уч. пособие для высш. уч. завед. / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля – Москва: Академия, 2005. – 192 с.
23. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю.И. Головин – Москва: Машиностроение, 2007. – 496 с.
24. Андриевский Р.А. Прочность наноструктур / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // УФН. – 2009. – Т.179, №4. – С.337–358.
25. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – Москва: Физматлит, 2001. - 224 с.
26. Новиков Л.С. Перспективы применения нанотехнологий в космической технике / Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина. – Москва: Университетская книга, 2008. - 188 с.
27. Глезер А.М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения. / А.М. Глезер // УФН. – 2012. – Т. 182, №5. – С. 559–566.
28. Матренин С.В. Наноструктурные материалы в машиностроении / С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин. – Томск: ТПУ, 2010. – 186 с.
29. Борисенко С.И. Физика полупроводниковых наноструктур / С.И. Борисенко. – Томск: ТПУ, 2010. - 115 с.
30. Власов А.И. Электронная микроскопия / А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. – Москва: МГТУ, 2011. - 166 с.
31. Азаренков Н.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов / Н.А. Азаренков, А.А. Веревкин, Г.П. Ковтун. – Харьков: ХНУ, 2009. 69 с.

32. Kenneth G. Biomedical Nanostructures / G. Kenneth, C. Halberstadt, C.T. Laurencin, L. Nair. – Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd. IMEC, 2007. – 541 p.
33. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы 21 века / П. Харрис – Москва: Техносфера, 2003. – 167 с.
34. Карабасов Ю.С. Новые материалы / Ю.С. Карабасов. – Москва: МИСИС, 2002. – 369 с.
35. Суздальев И.П. Нанотехнология / И.П. Суздальев – Москва: Ком. книга, 2006. – 592 с.
36. Рокко М.К. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии / М.К. Рокко. – Москва: Мир, 2002. - 294 с.
37. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех / М. Рыбалкина – Москва: Nanotechnology News Network, 2005. - 444 с.
38. Воробьев Л.Е. Оптические свойства наноструктур / Л.Е. Воробьев, Л.Е. Ивченко, Е.Л. Фирсов, В.А. Шалыгин. – Санкт-Петербург: Наука, 2001. – 188 с.
39. Физическая энциклопедия / [Под редакцией А.М. Прохорова]. – Москва: Советская энциклопедия, 1988. – 704 с.
40. Головин, Ю. И. Электроника XXI века через призму нанотехнологии / Ю. И. Головин // Природа. – 2008. – N 5. – С. 10-19.
41. Уорден К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции / К. Уорден. – Москва: Техносфера, 2006. – 223 с.
42. Лахтин Ю.М. Материаловедение / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – Москва: Машиностроение, 1990. – 528 с.
43. Дембровский С.А. Стеклообразование / С.А. Дембровский, Е.А. Чечеткина. – Москва. Наука, 1990. – 278 с.
44. Хоник В.А. Стекла: структура и структурные превращения / В.А. Хоник // Соросовский общобразовательный журнал. – 2001. - №3. - С. 95-103.
45. Шульц М.М. Современные представления о строении стекол и их свойствах / М.М. Шульц, О.В. Мазурин. – Ленинград: Наука, 1988. – 200 с.
46. Балоян Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учебное пособие / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. – Москва: Международный университет природы, общества и человека «Дубна» Филиал «Угреша», 2007. – 125 с.

47. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. / [Под общей ред. Б.А. Калина]. – Москва: МИФИ, 2008. – 636 с.
48. Винник П.Г. Материаловедение: учебно–методическое пособие / П.Г. Винник, О.Н. Морозова, А.Н. Копыл. – Ростов на Дону: ИПО ПИ ЮФУ, 2007. – 220 с.
49. Машков Ю.К. Физическое материаловедение: конспект лекций / Ю.К. Машков, О.В. Малий. – Омск: Изд–во ОмГТУ, 2012. – 196 с.
50. Zhanga S. Penta–graphene: A new carbon allotrope / S. Zhanga, J. Zhouc, Q. Wanga, C. Xiaoshuang, Y. Kawazoef, P. Jenac // Proceedings of the National Academy of Sciences – 2015.

ЗМІСТ

Глава 1 МІЖАТОМНІ СИЛИ ТА ЕНЕРГІЯ ЗВ'ЯЗКУ	5
1.1. Будова атомів і періодична система елементів	5
1.1.1. Атом водню	5
1.1.2. Багатоелектронні атоми	8
1.1.3. Періодична система елементів	8
1.2. Міжатомні сили	11
1.2.1. Дві категорії сил	11
1.2.2. Електрична природа міжатомних сил зв'язку	12
1.2.3. Сили Ван-дер-Ваальса	13
1.3. Гомополярні зв'язки	14
1.3.1. Градації гомополярних зв'язків	14
1.3.2. Ковалентний зв'язок	14
1.3.3. Спрямовані валентності	19
1.3.4. Гібридні хвильові функції	15
1.3.5. Металевий зв'язок	20
1.4. Гетерополярний і іонний зв'язки	20
1.4.1. Асиметрична молекула АВ	20
1.4.2. Іонний зв'язок	21
1.4.3. Водневий зв'язок	21
1.5. Сили відштовхування	22
1.6. Енергія зв'язку	23
1.6.1. Означення	23
1.6.2. Енергія зв'язку двохатомної молекули	23
1.6.3. Енергія зв'язку кристала	24
1.7. Енергія іонних кристалів	26
1.8. Енергія зв'язку ковалентних кристалів і металів	27
1.8.1. Зв'язок у ковалентних кристалах	28
1.8.2. Зв'язок у металевих кристалах	29
Глава 2 ПРИНЦИПИ БУДОВИ ТВЕРДОГО ТІЛА	31
2.1. Ближній і дальній порядок	31
2.1.1. Функція радіального розподілу частинок	32
2.1.2. Будова монокристалів і полікристалів	33
2.2. Щільні шарові пакування	34
2.2.1. Коефіцієнт компактності	36
2.3. Принцип щільного пакування	37
2.3.1. Метали	37

2.3.2. Іонні кристали	37
2.3.3. Молекулярні кристали	38
2.3.4. Ковалентні кристали	39
Глава 3 ПРИНЦИПИ БУДОВИ ТВЕРДОГО ТІЛА	41
3.1. Конденсовані системи	41
3.2. Кристалізація	43
3.2.1. Термодинамічні процеси при кристалізації	47
3.2.2. Кінетика процесу кристалізації	47
3.3. Методи одержання монокристалів	50
3.3.1. Одержання штучних алмазів	55
3.3.2. Виробництво фіанітів	59
3.4. Склеювання (твердіння розплаву).....	60
3.5. Аморфізація	62
3.5.1. Особливості аморфів	62
3.5.2. Методи одержання аморфних металів	64
3.6. Рідкі кристали	66
3.7. Фазові переходи речовини	72
3.8. Тверді розчини	73
3.8.1. Тверді розчини заміщення і впровадження	73
3.8.2. Вплив валентного фактору	74
3.8.3. Розмірний фактор	75
Глава 4 ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ.....	76
4.1. Розвиток уявлень про дефекти кристалів	76
4.2. Види точкових дефектів	77
4.3. Спотворення ґратки навколо точкових дефектів	81
4.4. Термодинаміка точкових дефектів	82
4.5. Міграція точкових дефектів	86
4.5.1. Міграція вакансій	86
4.5.2. Міграція міжвузлових атомів	88
4.5.3. Міграція домішкових атомів	88
4.5.4. Джерела і стоки точкових дефектів	89
4.6. Комплекси точкових дефектів	90
4.6.1. Вакансійні комплекси	90
4.6.2. Комплекси міжвузлових атомів	93
4.7. Поведінка вакансій при ґартуванні та відпалюванні	95
4.7.1. Ґартування	95
4.7.2. Відпалювання	96

4.8. Методи визначення концентрації вакансій, енергії утворення і міграції вакансій	97
4.8.1. Концентрація вакансій і енергія їх утворення	97
4.8.2. Енергія активації міграції вакансій	100
Глава 5 ЛІНІЙНІ ДЕФЕКТИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ	102
5.1. Крайова дислокація	102
5.1.1 Загальні уявлення про крайові дислокації	102
5.1.2 Ковзання крайової дислокації	103
5.1.3 Переповзання крайової дислокації	105
5.2. Гвинтова дислокація	106
5.2.1 Загальні уявлення про гвинтові дислокації	106
5.2.2 Ковзання гвинтової дислокації	106
5.3. Змішані дислокації	107
5.4. Призматичні дислокації	109
5.5. Вектор Бюргерса	110
5.6. Густина дислокацій	111
5.7. Пружні властивості дислокацій	112
5.7.1 Енергія дислокації	112
5.7.2 Сили, що діють на дислокацію	114
5.7.3 Пружна взаємодія паралельних крайових дислокацій.....	115
5.7.4 Пружна взаємодія паралельних гвинтових дислокацій.....	117
5.8. Перетинання дислокацій	118
5.9. Дислокації в типових металевих структурах	120
5.9.1 Повні і часткові дислокації	120
5.9.2 Повні дислокації в ГЩУ ґратках	121
5.9.3 Розщеплення дислокацій	122
5.10. Розмноження дислокацій	124
5.11. Взаємодія дислокацій з точковими дефектами	130
5.11.1 Взаємодія дислокацій з домішковими атомами. Атмосфери Коттрелла	128
5.11.2 Атмосфери Сузукі	128
5.11.3 Взаємодія дислокацій з вакансіями і міжвузловими атомами	129
5.12. Гальмування дислокацій	130
5.12.1 Сила Пайерлса	130
5.12.2 Гальмування дислокацій при їх пружних взаємодіях і	

перетинанні з іншими дислокаціями	127
5.12.3 Гальмування дислокацій границями зерен і субзерен	133
5.12.4 Гальмування дислокацій дисперсними частинками	134
5.12.5 Гальмування дислокацій атмосферою Коттрелла і Сузукі	135
5.13. Класифікація механізмів утворення дислокацій	137
5.14. Методи виявлення дислокацій у кристалах	138
5.14.1 Модель пакування мильних куль	138
5.14.2 Одержання збільшеного зображення кристалічних ґраток	139
5.14.3 Іонний проектор	139
5.14.4 Метод декорування	140
5.14.5 Метод ямок травлення	140
5.14.6 Дифракційна електронна мікроскопія	141
Глава 6 ДИФУЗІЯ	143
6.1. Закони Фіка, коефіцієнт дифузії	143
6.2. Визначення коефіцієнта дифузії	146
6.3. Реакційна дифузія	147
6.4. Зерногранична і поверхнева дифузія	147
6.5. Висхідна дифузія	148
6.6. Механізм дифузії в кристалі	149
Глава 7 ПЛАСТИЧНА ДЕФОРМАЦІЯ	151
7.1. Деформація ковзанням	151
7.2. Деформація двійникуванням	155
7.3. Деформаційне зміцнення	157
7.4. Стадійність пластичної деформації	158
7.4.1 Основні стадії пластичної деформації	158
7.4.2 Причина стадійності пластичної течії	161
7.4.3 Нагромадження дислокацій і стадії пластичної деформації	162
7.4.4 Стадії деформації та субструктурне зміцнення	164
7.5. Руйнування металів і сплавів	165
7.6. Надпластичність	167
Глава 8 ПОВЕРНЕННЯ Й РЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ	170
8.1. Елементарні процеси усунення дефектів	170
8.2. Повернення	171

8.2.1 Відпочинок	171
8.2.2. Полігонізація	172
8.3. Рекристалізація	174
8.4. Збиральна рекристалізація	178
8.5. Вторинна рекристалізація	180
8.6. Зміна властивостей при поверненні і рекристалізації	182

Глава 9 ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ 185

9.1. Термодинамічні потенціали та умови рівноваги	185
9.2. Класифікація фазових перетворень	189
9.3. Діаграми станів	191
9.3.1 Безперервний ряд твердих розчинів	192
9.3.2 Евтектика з відсутністю розчинності у твердому стані	193
9.3.3 Евтектика з обмеженою розчинністю	194
9.3.4 Перитектика	195
9.3.5 Система з куполом розпаду.....	196
9.3.6 Система із проміжною фазою	197
9.3.7 Діаграми станів систем з перетворенням у твердому стані.....	198
9.4. Кристалізація сплавів при нерівноважних умовах	199
9.4.1 Нерівноважна кристалізація	199
9.4.2 Дендритна (внутрішньо кристалітна) ліквідація	200
9.5. Експериментальна побудова фазових діаграм	201
9.5.1 Метод термічного аналізу	201
9.5.2 Кількісна металографія	204
9.5.3 Методи рентгенівського аналізу	205
9.5.4 Методи вимірювання електропровідності	206
9.5.5 Метод вимірювання твердості	207
9.5.6 Метод вимірювання твердості	208
9.5.7 Дилатометричний метод	208
9.5.8 Методи вимірювання магнітних властивостей	209
9.6. Теоретична побудова фазових діаграм	211

Глава 10 ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ТВЕРДОМУ

СТАНІ	218
10.1. Стабільність фаз і механізм фазових перетворень у твердому стані	218

10.2. Роль міжфазної границі при фазових перетвореннях	219
10.3. Розпад твердого розчину	222
10.4. Мартенситні і масивні перетворення	225
10.5. Явища впорядкування в сплавах	227
10.5.1 Експериментальні дослідження процесу упорядкування	227
10.5.2 Мікроструктура і механічні властивості	230
10.5.3 Теоретичні аспекти процесу упорядкування	232
10.6. Ефект пам'яті форми	237
Глава 11 ЗАЛІЗО І СПЛАВИ НА ЙОГО ОСНОВІ	244
11.1. Залізо та його властивості	244
11.2. Діаграма стану залізо-цементит	245
11.3. Графітизація	248
11.4. Вплив вуглецю і постійних технологічних домішок на вла- стивості сталі	249
11.5. Вплив легуючих елементів на поліморфні перетворення	251
11.6. Термічна обробка	252
11.7. Маркування сталей	254
Глава 12 АЛЮМІНІЙ, МІДЬ, ТИТАН І СПЛАВИ НА ЇХ ОСНОВІ	256
12.1. Алюміній та сплави на його основі	256
12.1.1 Методи одержання алюмінію	256
12.1.2 Властивості алюмінію	256
12.1.3 Сплави на основі алюмінію	257
12.1.4 Деформовані сплави, що не зміцнюють термічною обробкою	261
12.1.5 Деформовані сплави, що зміцнюються	261
12.1.6 Ливарні сплави алюмінію	262
12.2. Мідь і сплави на її основі	263
12.2.1 Латунь	265
12.2.2 Бронза (олов'яниста)	267
12.2.3 Механічні властивості сплавів Cu-Sn	268
12.2.4. Сплави міді з алюмінієм, кремнієм, берилієм та іншими елементами	269
12.3. Титан і сплави на його основі	271
12.3.1 Основні властивості титану	271

12.3.2 Сплави на основі титану	272
Глава 13 СТАЛІ І СПЛАВИ З ОСОБЛИВИМИ ФІЗИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ	275
13.1. Сплави з особливими тепловими та пружними властивостями	275
13.1.1. Сплави із заданим значенням коефіцієнта теплового розширення	275
13.1.2 Сплави з постійним модулем пружності	278
13.2. Магнітні сталі і сплави	278
13.2.1 Основні магнітні характеристики	278
13.2.2. Сталі і сплави для постійних магнітів (магнітнотверді сплави)	276
13.2.3 Магнітнотверді сплави	281
13.2.4 Інші магнітнотверді сплави	284
13.3. Електротехнічні сталі і сплави	285
13.4. Сплави атомної енергетики	287
13.4.1 Вплив опромінення на властивості металів	287
13.4.2. Конструкційні матеріали. Теплоносії	288
13.4.3. Ядерне паливо (уран, плутоній, торій)	290
13.5. Тугоплавкі метали	292
13.6. Тверді сплави	294
Глава 14 МЕТОДИ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ	297
14.1. Поверхнєве гартування сталі	297
14.2. Хіміко-термічна обробка	298
14.2.1 Процеси, що відбуваються при обробці	298
14.2.2 Цементация сталі	300
14.2.3 Азотування сталі	301
14.2.4 Цианування сталі	303
14.2.5 Дифузійна металізація	304
14.3. Сучасні методи модифікації поверхні металів	305
14.3.1 Класифікація методів модифікації поверхні	305
14.3.2 Втрати енергії іонів у твердих тілах	307
14.3.3 Глибина проникнення іонів в тверді тіла	308
14.3.4. Каскадні процеси при взаємодії заряджених частинок з речовиною	309
14.3.5 Проходження електронів через речовину	312
14.3.6 Імпульсні наносекундні пучки заряджених частинок ...	313

14.4. Зміна властивостей модифікованих поверхонь	314
14.4.1 Структурні і фазові перетворення	314
14.4.2 Процеси аморфізації	317
14.4.3 Мікротвердість	318
14.4.4 Корозійна стійкість	321
14.5. Обробка поверхні лазерним випромінюванням	322
Глава 15 НЕМЕТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ	325
15.1. Полімери	325
15.1.1 Класифікація полімерів	325
15.2. Деякі властивості полімерів	329
15.2.1 Механічні властивості полімерів	329
15.2.2 Орієнтаційне зміцнення	332
15.2.3 Релаксаційні властивості полімерів	332
15.2.4 Старіння полімерів	333
15.2.5 Радіаційна стійкість полімерів	333
15.2.6 Адгезія	334
15.3. Пластичні маси	334
15.3.1 Загальні відомості	334
15.3.2 Неполлярні термопласти	335
15.3.3 Полярні термопласти	337
15.4. Композиційні матеріали	341
15.4.1 Полімерні композиційні матеріали	341
15.4.2 Полімерні композити з вуглецевими волокнами (вуглепластики)	345
15.4.3 Газонаповнені пластмаси	347
15.4.4 Композити з керамічною основою	347
15.4.5 Металеві композити	348
15.5. Клеї та герметики	349
15.5.1 Склад та класифікація плівкоутворювальних матеріалів	349
15.5.2 Конструкційні смоляні і гумові клеї	350
15.5.3 Неорганічні клеї	352
15.5.4 Герметики	353
15.6. Скло	354
15.6.1 Класифікація скла	355
15.6.2 Структура скла	356
15.6.3 Особливості хімічних зв'язків у склі	359
15.6.4 Термодинаміка та кінетика скловання	360

15.7. Виробництво та застосування скла	365
15.8. Ситали	368
15.9. Кераміка	369
15.9.1 Кераміка на основі алюмосилікатів	369
15.9.2 Технічна кераміка	371
Глава 16 ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ	375
16.1. Алотропні форми вуглецю	375
16.2. Графен	378
16.3. Фулерени	383
16.4. Вуглецеві нанотрубки	388
Глава 17 НАНОТЕХНОЛОГІЇ І НАНОМАТЕРІАЛИ	393
17.1. Перспективи нанотехнології	393
17.2. Розмірні ефекти	394
17.3. Методи одержання наночастинок	395
17.3.1 Газовий синтез (конденсація пари)	396
17.3.2 Плазмохімічний синтез	397
17.3.3 Осадження із колоїдних розчинів	399
17.3.4 Термічне розкладання і відновлення	399
17.3.5 Механосинтез	401
17.3.6 Детонаційний синтез	402
17.3.7 Електровибух	402
17.4. Одержання компактних нанокристаличних матеріалів	403
17.4.1 Пресування	403
17.4.2 Осадження на підкладку	404
17.4.3 Інтенсивна пластична деформація	405
17.4.4 Гартування з розплаву	406
17.5. Властивості ізольованих наночастинок	409
17.5.1. Структурні і фазові перетворення	409
17.5.2 Параметри ґратки	411
17.5.3 Теплоємність	412
17.5.4 Оптичні властивості	414
17.5.5 Реакційні властивості	416
17.6. Мікроструктура і деякі властивості компактних нано- і субмікроструктурних матеріалів	417
17.6.1. Особливості структури наноматеріалів	417
17.6.2. Особливості структури субмікроструктурних металів	419

17.6.3. Наноструктура неупорядкованих систем	420
17.6.4. Властивості компактних наноматеріалів	421
17.6.4.1. Механічні властивості	421
17.6.4.2. Електричні властивості	424
17.6.4.3. Магнітні властивості	428
17.7. Застосування нанотехнологій	430
Глава 18 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СУБМІКРО-ТА	
НАНОМАТЕРІАЛІВ	439
18.1. Оптична, електронна та тунельна мікроскопія	439
18.2. Дифракційний аналіз	442
18.2.1. Рентгенівська дифракція	442
18.2.2. Дифракція електронів (електронографія).....	444
18.2.3. Нейтронографія	444
18.3. Спектральний аналіз	445
18.3.1. Рентгенівська спектроскопія	446
18.3.2. Оже-спектроскопія	447
18.3.3. Фотоелектронна спектроскопія	448
18.3.4. Інфрачервона спектроскопія	448
18.3.5. Раманівське (комбінаційне) розсіяння світла	449
18.3.6. Месбауерівська спектроскопія	450
18.3.7. Люмінесцентний аналіз	451
18.3.8. Радіоспектроскопія	451
ЛІТЕРАТУРА	457