

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

В. С. Кшнякін, А. С. Опанасюк, К. О. Дядюра

ОСНОВИ ФІЗИЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

Навчальний посібник

У двох частинах

Частина 2

Рекомендовано вченою радою Сумського державного університету



Суми
Сумський державний університет
2015

УДК 620.22(075.8)
ББК 30.3я73
К97

Рецензенти:

О. Д. Погребняк – доктор фізико-математичних наук, професор Сумського державного університету;
В. М. Радзієвський – доктор технічних наук, професор, головний редактор журналу «Компресорне і енергетичне машинобудування»

*Рекомендовано до видання вченою радою
Сумського державного університету
як навчальний посібник
(протокол № 9 від 26 березня 2015 року)*

Кшнякін В. С.

К97 Основи фізичного матеріалознавства : навч. посіб. : у 2 ч. /
В. С. Кшнякін, А. С. Опанасюк, К. О. Дядюра. – Суми :
Сумський державний університет, 2015. – Ч. 2. – 291 с.
ISBN 978-966-657-586-2
ISBN 978-966-657-588-6 (частина 2)

У цьому навчальному посібнику розглянуті основні напрямки сучасного фізичного матеріалознавства: конструкційні матеріали, аморфні метали та напівпровідники, основи фізики фрактальних структур, квазікристали, рідинні кристали та їх застосування у фізиці й біології, основи нанофізики, фулерени, вуглецеві нанотрубки та численні ефекти в електричних і магнітних матеріалах електроніки. Аналізуються різні теорії. Подано приклади сучасного та перспективного застосування матеріалів.

Навчальний посібник складається з двох частин. Перша частина містить десять розділів, друга – вісім. Розрахований посібник на студентів старших курсів технічних ВНЗ України, які навчаються за напрямками «Електронні пристрої та системи», «Мікро- і наноелектроніка», «Інженерне матеріалознавство» та спеціальністю «Прикладне матеріалознавство». Може бути використаний студентами та аспірантами, які спеціалізуються в галузі матеріалознавства.

УДК 620.22(075.8)
ББК 30.3я73

ISBN 978-966-657-586-2
ISBN 978-966-657-588-6 (частина 2)

© Кшнякін В. С., Опанасюк А. С.,
Дядюра К. О., 2015
© Сумський державний університет,
2015

ЗМІСТ

	С.
Передмова	8
Розділ 11. Залізо та сплави на його основі	11
11.1. Залізо та його властивості.....	11
11.2. Діаграма стану залізо-цементит.....	13
11.3. Графітизація.....	16
11.4. Вплив вуглецю і постійних технологічних домішок на властивості сталі.....	18
11.5. Вплив легувальних елементів на поліморфні перетворення.....	20
11.6. Термічна обробка.....	21
11.7. Маркування сталей.....	24
Розділ 12. Алюміній, мідь, титан і сплави на їх основі	26
12.1. Алюміній та сплави на його основі.....	26
12.1.1. Методи одержання алюмінію.....	26
12.1.2. Властивості алюмінію.....	27
12.1.3. Сплави на основі алюмінію.....	28
12.1.4. Деформовані сплави, що не зміцнюються термічною обробкою.....	33
12.1.5. Деформовані сплави, що зміцнюються.....	33
12.1.6. Ливарні сплави алюмінію.....	35
12.2. Мідь і сплави на її основі.....	36
12.2.1. Латунь.....	38
12.2.2. Бронза (олов'яниста).....	40
12.2.3. Механічні властивості сплавів Cu-Sn.....	43
12.2.4. Сплави міді з алюмінієм, кремнієм, берилієм та іншими елементами.....	44
.....	
12.3. Титан і сплави на його основі.....	46
12.3.1. Основні властивості титану.....	46
12.3.2. Сплави на основі титану.....	47

Розділ 13. Сталі та сплави з особливими фізичними властивостями.....	51
13.1. Сплави з особливими тепловими та пружними властивостями.....	51
13.1.1. Сплави із заданим значенням коефіцієнта теплового розширення.....	51
13.1.2. Сплави із сталим модулем пружності.....	55
13.2. Магнітні сталі та сплави.....	57
13.2.1. Основні магнітні характеристики.....	57
13.2.2. Сталі та сплави для постійних магнітів (магнітно-тверді сплави).....	59
13.2.3. Магнітно-м'які сплави.....	61
13.2.4. Інші магнітно-м'які сплави.....	64
13.3. Електротехнічні сталі та сплави.....	65
13.4. Сплави атомної енергетики.....	68
13.4.1. Вплив опромінення на властивості металів....	68
13.4.2. Конструкційні матеріали. Теплоносії.....	69
13.4.3. Ядерне паливо (уран, плутоній, торій).....	72
13.5. Тугоплавкі метали.....	74
13.6. Тверді сплави.....	77
Розділ 14. Методи модифікації поверхні	81
14.1. Поверхнєве гартування сталі.....	81
14.2. Хіміко-термічна обробка.....	83
14.2.1. Процеси, що відбуваються під час обробки...	83
14.2.2. Цементация сталі.....	85
14.2.3. Азотування сталі.....	87
14.2.4. Цианування сталі.....	89
14.2.5. Дифузійна металізація.....	91
14.3. Сучасні методи модифікації поверхні металів..	92
14.3.1. Класифікація методів модифікації поверхні..	92
14.3.2. Втрати енергії іонів у твердих тілах.....	94
14.3.3. Глибина проникнення іонів у тверді тіла.....	95
14.3.4. Каскадні процеси при взаємодії заряджених частинок із речовиною.....	97

14.3.5.Проходження електронів крізь речовину.....	100
14.3.6.Імпульсні наносекундні пучки заряджених частинок.....	102
14.4.Зміна властивостей модифікованих поверхонь.	103
14.4.1.Структурні й фазові перетворення.....	103
14.4.2.Процеси аморфізації.....	107
14.4.3.Мікротвердість.....	109
14.4.4.Корозійна стійкість.....	113
14.5.Обробка поверхні лазерним випромінюванням	115
Розділ 15. Неметалеві матеріали.....	118
15.1. Полімери.....	118
15.1.1.Класифікація полімерів.....	118
15.2.Деякі властивості полімерів.....	124
15.2.1.Механічні властивості полімерів.....	124
15.2.2.Орієнтаційне зміцнення.....	128
15.2.3.Релаксаційні властивості полімерів.....	128
15.2.4.Старіння полімерів.....	129
15.2.5.Радіаційна стійкість полімерів.....	130
15.2.6.Адгезія.....	130
15.3.Пластичнімаси.....	131
15.3.1.Загальні відомості.....	131
15.3.2.Неполярні термопласти.....	132
15.3.3.Полярні термопласти.....	134
15.4.Композиційні матеріали.....	140
15.4.1.Полімерні композиційні матеріали.....	140
15.4.2.Полімерні композити з вуглецевими волокнами (вуглепластики).....	146
15.4.3.Газонаповнені пластмаси.....	146
15.4.4.Композити з керамічною основою.....	148
15.4.5.Металеві композити.....	149
15.5.Клеї та герметики.....	150
15.5.1.Склад та класифікація плівкоутворювальних матеріалів.....	150
15.5.2.Конструкційні смоляні та гумові клеї.....	152

15.5.3.Неорганічні клеї.....	154
15.5.4.Герметики.....	155
15.6.Скло.....	156
15.6.1.Класифікація скла.....	156
15.6.2.Структура скла.....	159
15.6.3.Особливості хімічних зв'язків у склі.....	162
15.6.4.Термодинаміка та кінетика склування.....	164
15.7.Виробництво та застосування скла.....	171
15.8.Ситали.....	175
15.9.Кераміка.....	176
15.9.1.Кераміка на основі алюмосилікатів.....	177
15.9.2.Технічна кераміка.....	179
Розділ 16. Вуглецеві матеріали.....	184
16.1.Алотропні форми вуглецю.....	184
16.2.Графен.....	188
16.3.Фулерени.....	195
16.4. Вуглецеві нанотрубки.....	202
Розділ 17. Нанотехнології та наноматеріали.....	207
17.1.Перспективи нанотехнології.....	207
17.2. Розмірні ефекти.....	208
17.3. Методи отримання наночастинок.....	210
17.3.1.Газовий синтез (конденсація пари).....	210
17.3.2.Плазмохімічний синтез.....	213
17.3.3.Осадження із колоїдних розчинів.....	215
17.3.4.Термічне розкладання і відновлення.....	217
17.3.5.Механосинтез.....	217
17.3.6.Детонаційний синтез.....	218
17.3.7.Електровибух.....	219
17.4.Отримання компактних нанокристалічних матеріалів.....	221
17.4.1.Пресування.....	221
17.4.2.Осадження на підкладку.....	222
17.4.3.Інтенсивна пластична деформація.....	223
17.4.4.Гартування з розплаву.....	224

17.5. Властивості ізольованих наночастинок.....	228
17.5.1. Структурні та фазові перетворення.....	228
17.5.2. Параметри ґратки.....	231
17.5.3. Теплоємність.....	232
17.5.4. Оптичні властивості.....	235
17.5.5. Реакційні властивості.....	237
17.6. Мікроструктура і деякі властивості компактних нано- і субмікрокристалічних матеріалів.....	238
17.6.1. Особливості структури наноматеріалів.....	238
17.6.2. Особливості структури субмікрокристалічних металів.....	242
17.6.3. Наноструктура неупорядкованих систем.....	243
17.6.4. Властивості компактних наноматеріалів.....	244
17.6.4.1. Механічні властивості.....	244
17.6.4.2. Електричні властивості.....	248
17.6.4.3. Магнітні властивості.....	253
17.7. Застосування нанотехнологій.....	257
Розділ 18. Методи дослідження субмікро- та наноматеріалів.....	267
18.1. Оптична, електронна та тунельна мікроскопія.....	267
18.2. Дифракційний аналіз.....	271
18.2.1. Рентгенівська дифракція.....	271
18.2.2. Дифракція електронів (електронографія).....	273
18.2.3. Нейтронографія.....	274
18.3. Спектральний аналіз.....	275
18.3.1. Рентгенівська спектроскопія.....	276
18.3.2. Оже-спектроскопія.....	277
18.3.3. Фотоелектронна спектроскопія.....	279
18.3.4. Інфрачервона спектроскопія.....	279
18.3.5. Раманівське (комбінаційне) розсіяння світла.....	280
18.3.6. Месбауерівська спектроскопія.....	281
18.3.7. Люмінесцентний аналіз.....	283
18.3.8. Радіоспектроскопія.....	284
Список використаної літератури.....	286

ПЕРЕДМОВА

Матеріалознавство – наука про зв'язки між складом, будовою і властивостями матеріалів, закономірності їх зміни при теплових механічних, фізико-хімічних та інших видах енергетичного впливу на матеріали.

Різноманітність властивостей матеріалів є головним фактором, що визначає їх широке застосування у техніці. Різні матеріали відрізняються один від одного своїми властивостями, які визначаються особливостями їх внутрішньої будови. У зв'язку з цим матеріалознавство як наука займається вивченням будови матеріалів у тісному зв'язку з їх властивостями. Основні властивості матеріалів можна поділити на фізичні, механічні, технологічні та експлуатаційні. Властивості, що залежать від структурних особливостей матеріалу, називають структурночутливими. Від фізичних та механічних властивостей залежать технологічні та експлуатаційні властивості матеріалів, їх застосування у промисловості.

Серед механічних властивостей матеріалів особливе місце займає міцність. Саме від неї залежить стійкість виробів під впливом експлуатаційних навантажень. Вчення про міцність і руйнуванні є однією з найважливіших складових частин матеріалознавства. Воно є теоретичною основою для вибору відповідних конструкційних матеріалів для деталей різного цільового призначення та пошуку раціональних способів формування в них необхідних міцнісних властивостей для забезпечення надійності й довговічності виробів.

Усі матеріали за хімічною основою поділяють на дві основні групи – металеві та неметалеві. До металевих відносяться метали та їх сплави. Метали становлять більше 2/3 усіх відомих хімічних елементів. У свою чергу, метали поділяються на чорні й кольорові.

До чорних належать залізо та сплави на його основі – сталі та чавуни. Всі інші метали відносять до кольорових. Чисті метали мають низькі механічні властивості в порівнянні зі сплавами, і тому їх застосування обмежується тими випадками, коли необхідно використовувати їх спеціальні властивості (наприклад, магнітні або електричні).

Практичне значення різних металів неоднакове. Найбільш застосовані в техніці знайшли чорні метали. На основі заліза виготовляють більше 90% усієї сучасної металопродукції. Однак кольорові метали мають цілу низку цінних фізико-хімічних властивостей, що роблять їх незамінними у виробництві. З кольорових металів найбільше промислове значення мають алюміній, мідь, магній, титан та ін.

Крім металевих, у промисловості значне місце займають різні неметалеві матеріали – пластмаси, кераміка, гума та ін. Їх виробництво і застосування розвиваються сьогодні випереджальними темпами порівняно з металевими матеріалами. Однак використання їх у промисловості поки що невелике (до 10 %).

Усі розглянуті вище питання висвітлені у посібнику.

Основна мета курсу – ознайомити студентів з основами фізичного матеріалознавства з позиції сучасних уявлень про фізичні процеси й закономірності, яким підпорядковані структура та властивості металевих, полімерних і композиційних матеріалів.

Основні завдання дисципліни

- оволодіння фундаментальними поняттями, законами й теоріями фізики конденсованого стану металів і полімерів;

- оволодіння принципами та методами теоретичного й експериментального дослідження складу, структури та властивостей твердих тіл різної природи (металів, полімерів).

Матеріалознавство належить до основоположних дисциплін для машинобудівних спеціальностей. Це пов'язано з тим, що отримання, розроблення нових матеріалів, способи

їх обробки є основою сучасного виробництва, своїм рівнем вони значною мірою визначають рівень науково-технічного й економічного потенціалу країни. Проектування раціональних, конкурентоспроможних виробів, організація їх виробництва неможливі без достатнього рівня знань у галузі матеріалознавства.

Матеріалознавство є фізичною основою для вивчення багатьох спеціальних технічних дисциплін. Курс готує студента до освоєння спеціальних дисциплін, де вивчаються основні виробничі технології та процеси. Знання основ матеріалознавства також необхідне інженерам, які працюють у сфері експлуатації сучасних машин і конструкцій.

РОЗДІЛ 11 ЗАЛІЗО ТА 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 у земній корі (серед металів друге місце після Al), а також наявністю великої кількості залізородних родовищ. Одним із найбільших у світі є Криворізьке родовище. Разом із тим залізо, як жоден інший метал, може змінювати свої властивості в результаті легування та спеціальної термомеханічної обробки. Сьогодні в техніці застосовують понад 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 99,99% Fe, технічні сорти – 99,8–99,9 % Fe.

При підвищенні температури залізо зазнає поліморфних перетворень. Модифікація α -заліза має ОЦК-гратку з періодом 0,28606 нм, яка стабільна до температури 1183 К. В інтервалі температур 1183–1665 К залізо має ГЦК-структуру (параметр $a=0,3645$ нм при 1183 К) і позначається як γ -залізо. Вище температури 1665 К і до температури плавлення залізо знову має ОЦК-гратку 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 межатекучості – 24,52 МПа.

З металами залізо утворює розчини заміщення, з вуглецем, азотом, воднем – розчини проникнення. Особливо варто розглянути сполуки 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 від 0,02 %. В α -залізі реальна розчинність вуглецю може бути підвищена за рахунок дефектів кристалічної структури та за рахунок меж 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 наявним у вигляді графіту. Тому у системі Fe-C розрізняють такі 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 . Вміст 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 у сплавах із високим вмістом 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 існують 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 карбїду заліза більш імовірно.

На діаграмі (рис.11.1) точкам G, N, і A відповідають температури поліморфного перетворення і температура плавлення заліза. Лінія ABC – лінія ліквідуса. 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) свідчать про перебіг трьох нонваріантних реакцій. При 1772 К (1499 °C) (лінія HJB) відбувається перитектична реакція:

Рідина складу B + ферит складу H → аустеніт складу J.

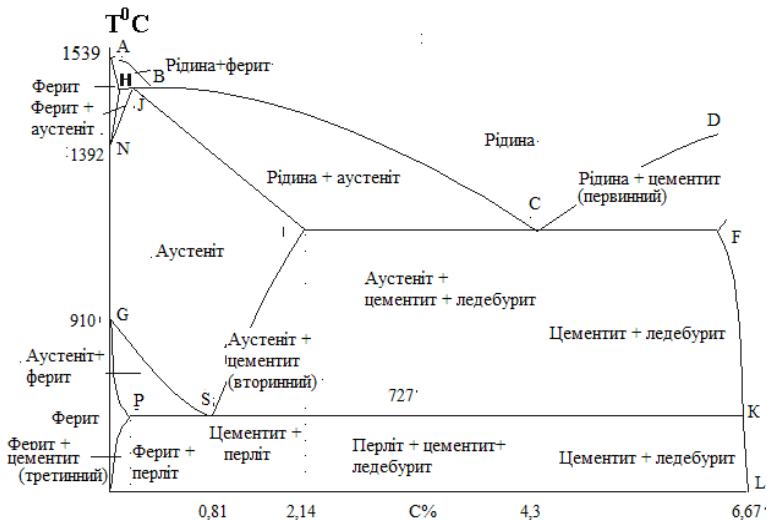


Рисунок 11.1 – Діаграма стану системи Fe – Fe₃C

Ця реакція з утворенням аустеніту відбувається у сплавах, де вуглець наявний у кількостях від 0,1 до 0,5 %.

При температурі 1420 К (1147 °С) (лінія ECF) відбувається евтектична реакція:

Рідина складу C → аустеніт складу E + цементит складу F. Утворюється евтектична суміш аустеніту та цементиту, яка називається ледебуритом. Ця реакція має місце у сплавах з вмістом вуглецю більше 2,14 %. Доевтектичні сплави після тверднення мають структуру аустеніт + ледебурит (аустеніт + Fe₃C). Заевтектичні сплави після затвердіння складаються з первинного цементиту та ледебуриту (аустеніт + вторинний Fe₃C). Евтектичний склад (точка C) після тверднення утворює лише ледебурит.

Ледебурит має стільникову або пластинчасту будову. При малій швидкості охолодження утворюється стільни-

ковий ледебурит. Це пластини цементиту, куди проросли розгалужені кристаліти аустеніту. При швидкому охолодженні утворюється пластинчастий ледебурит, що складається з тонких пластин цементиту, розділених аустенітом. Необхідно зазначити, що такі структури мають значну крихкість.

Сплави системи Fe-Fe₃C із вмістом вуглецю до 2,14 % називають сталями, а з більшим вмістом С – чавунами. Чавуни містять ледебурит, а тому не піддаються значній пластичній деформації (прокатці, куванню). Однак вони мають більш низькі, ніж сталі, температури плавлення і мають гарні ливарні властивості.

Сплави із 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 від лінії ES). Таким чином, у сталях не утворюється крихка структура ледебуриту, тому сталі легко деформуються при високих і кімнатних температурах.

При 1000 К (727 °С) (лінія PSK) відбувається евтектоїдна реакція:

Аустеніт складу S → ферит складу P + цементит складу K. Евтектоїдна суміш фериту й цементиту, що 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 й цементиту, що чергуються. У заевтектоїдних сталях нижче від температури 1000 К (727 °С) аустеніт перетворюється у перліт. Вторинний цементит виділяється тут по межах колишнього зерна аустеніту у вигляді пластин, закономірно орієнтованих щодо аустеніту. Така структура є крихкою, тому спеціальною термомеханічною обробкою цементиту їй надають сферичної форми. Дое-

втектоїдні сталі після остаточного охолодження мають таку 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 усіх сплавів однаковий: ферит + цементит. На рис. 11.2 показані мікроструктури деяких видів сталей.

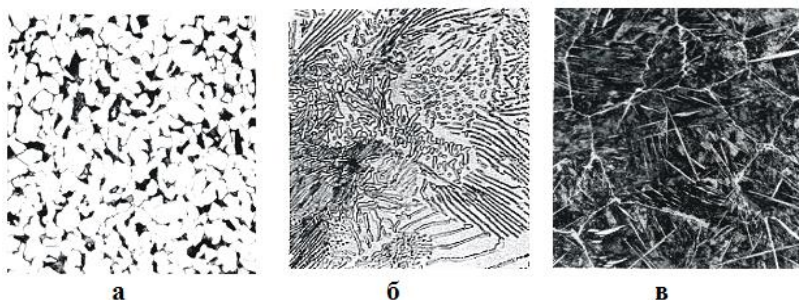


Рисунок 11.2 – а) мікроструктура сталі із вмістом вуглецю 0,18 % складається з фериту (світлі ділянки) і перліту (темні ділянки) ($\times 300$); б) при подальшому збільшенні ($\times 800$) чітко видно, що перліт має пластинчасту будову і включає дві структурні складові – тонкі пластинки цементиту і більш 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 належать сплави Fe-C із вмістом вуглецю, більшим від 2,14 %. Залежно від стану вуглецю в сплаві розрізняють:

–*білий чавун*, в якому вуглець перебуває у зв'язаному стані у вигляді карбиду;

–*сірий чавун*, в якому вуглець значною мірою або повністю перебуває у вільному стані у формі пластинчастого графіту (рис. 11.3 б);

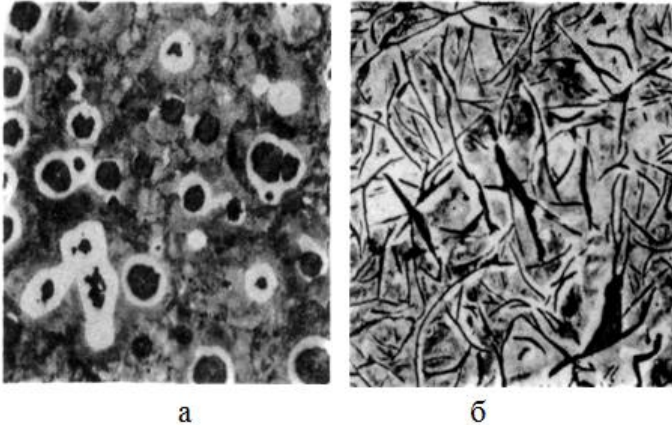


Рисунок 11.3 – Мікроструктура чавуну: а) високоміцний чавун із кулястими включеннями графіту; б) сірий чавун із пластинчастими і ниткуватими включеннями графіту (x 300)

–*високоміцний чавун*, в якому вуглець значною мірою 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, тобто 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 із тим із термодинамічних міркувань графіт має більш стійку фазу,

ніж цементит, і в системі, що рухається до рівноваги, цементит повинен розпадатися з утворенням фериту і 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, Si_2 , Al_2O_3 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 відбувається 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 у сталі приводить до підвищення відсоткового вмісту цементиту. Цементит виділяється у вигляді дрібнодисперсних частинок і перешкоджає руху дислокацій. Це приводить до підвищення міцності і зменшення пластичності сталей. Разом із цим із збільшенням вмісту вуглецю знижуються густина, зростають 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 межу 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 наявності сірки) в умовах високотемпературної деформації.

Сірка. Сірка є шкідливою домішкою у сталях. Із залізом вона утворює сполуку FeS , яка розміщується в основному за межами 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 щодо сірки, порівняно із 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 у промислових сплавах не повинен перевищувати 0,035 – 0,06 %.

Фосфор. Фосфор також є шкідливою домішкою у сталях. Розчиняючись у фериті, фосфор сильно спотворює кристалічну ґратку, що призводить до збільшення межі міцності, плинності, і зменшення пластичності. Встановлено, що фосфор зменшує утворення тріщин. Здатність фосфору до сегрегації за межами зерен також викликає крихкість сталей.

Вміст фосфору в сталях не повинен перевищувати 0,025–0,045 %. Сучасні методи одержання сталей не забезпечують більш глибокого 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 , Fe_2O_3 , $\text{FeO}\cdot\text{MnO}$, $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_4N 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 виплавлення і розливання металу у вакуумі.

1.5. Вплив легувальних елементів на поліморфні перетворення

Усі елементи, за винятком С, N, Н і частково В, утворюють із залізом розчини заміщення. Введення легувальних 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 легувальні елементи поділяють на дві групи.

До елементів першої групи відносять Ni і Mn. Вони

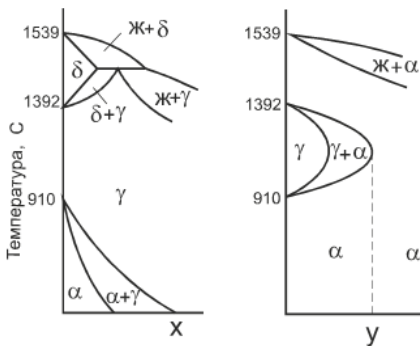


Рисунок 11.4 – Схематичний вплив легувальних елементів на поліморфізм заліза

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). Із діаграми випливає, що в сплавах із вмістом

легувального елемента, більшим, ніж показано точкою, відсутня $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення, і при всіх температу-

рах вони являють собою твердий розчин легувального 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 легувального елемента область існування γ -фази цілком замикається. Якщо концентрація легувального елемента більша, від позначеної точкою у, то сплави при всіх температурах є твердими розчинами на основі α -заліза. Такі сплави називаються феритними, а сплави, що мають лише часткове перетворення – напівферитними.

У потрійних системах Fe-C-M легувальні елементи впливають і на температуру переходу перліту в аустеніт. Нікель і марганець знижують цю температуру, а Ti, Mo, Si, Cr та інші елементи – підвищують. Змінюється евтектоїдна концентрація вуглецю і гранична розчинність вуглецю в аустеніті, перитектичні, евтектичні і евтектоїдні перетворення відбуваються не при сталій температурі, як у подвійних системах, а в деякому інтервалі температур. Крім того, змінюються склад і властивості карбідних фаз, оскільки частина атомів заліза заміщується атомами легувальних елементів - $(FeMn)_3C$, $(FeCr)_3C$ та ін. нарешті утворюються самостійні карбіди на основі легувальних елементів. При значних концентраціях легувальні елементи утворюють із залізом або з однією з інтерметалічних сполук, 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 виклика-

ти бажану зміну структури металу. Режими термообробки представляють графічно на діаграмах температура – час (рис. 11.5).

Розрізняють такі види термообробки:

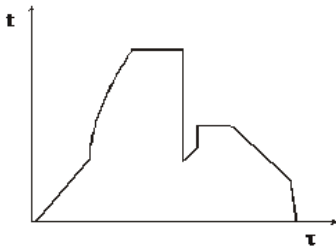


Рисунок 11.5 – Приклад режиму складної термічної обробки

1. **Відпал.** Відпалу піддають сплави, які були деформаційно зміцнені, сплави, які за рахунок швидкого затвердіння мали неоднорідний склад, сплави з нерівномірним розподілом пружних макрореформацій. 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 від температури фазового переходу, а потім повільно охолоджують, одержуючи рівноважний стан (структурна рівновага).

3. Якщо при нагріванні у 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 із нагріванням сплаву з метою викликати розпад фази, що утворилася при гартуванні. Такий вид термообробки називається **відпуском**. Відпуск, що відбувається при кімнатній температурі, називається **старінням**.

З діаграми стану можна з'ясувати, яким видам термічної обробки можна піддавати сплав і в яких температурних інтервалах необхідно 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.

Усі сплави, що лежать ліворуч від 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 від 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 подальше нагрівання може викликати виділення надлишкової фази (четвертий пункт термічної обробки).

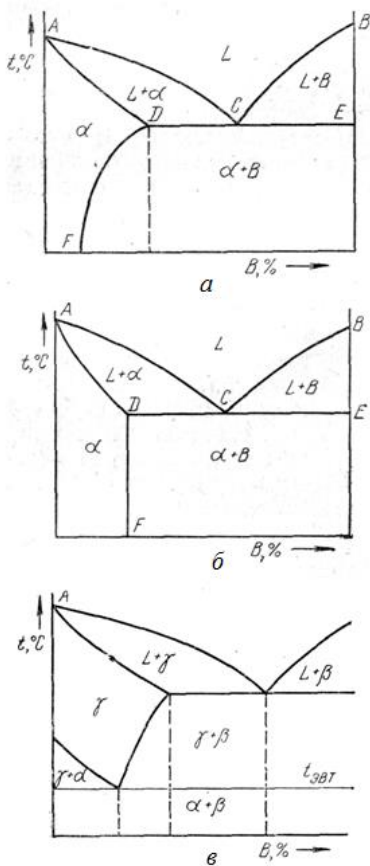


Рисунок 11.6 – Діаграми станів

Розчину (третій пункт термічної обробки), а подальше нагрівання може викликати виділення надлишкової фази (четвертий пункт термічної обробки).

Необхідно зазначити, що в усіх сплавах, що лежать між точками F_i D, нагрівання може викликати повне розчинення надлишкової В-фази та одержання при високих температурах однорідного α -розчину. У термічній обробці такого сплаву буде брати участь уся структура. Для сплавів, що лежать праворуч від точки D, частина β -фази залишається нерозчиненою, і ця частина структури не бере участі у процесах термічної обробки. Найбільш ефективно термічна обробка вплине на сплав, що відповідає концентрації у точці D.

Незважаючи на подібність за зовнішнім виглядом діаграм, наведених 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.

Усі 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 від 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, не має літерного символу, а цифри, що свідчать його вміст, стоять у позначенні на першому місці. Наприклад, сталі з 0,45 % вуглецю, що не містять інших лігатур, має позначення Ст 45.

Кожний легувальний 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, свідчать про приблизний вміст даного легувального елемента (при вмісті елемента, меншому від 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 від 1 %, цифрами, що позначають його вміст, нехтують. Так інструментальна сталь із 1,45–1,7 %С; 11,0–12,5 %Сг і 0,5–0,8 %Мо позначається як Х12М.

РОЗДІЛ 12

АЛЮМІНІЙ, МІДЬ, ТИТАН І СПЛАВИ НА ЇХ ОС- НОВІ

12.1. Алюміній та сплави на його основі

12.1.1. Методи одержання алюмінію

Алюміній, що колись називали «сріблом із глини», сьогодні входить до найважливіших технічних матеріалів. За своєю кількістю в земній корі (7,5%) він також є одним із найпоширеніших металів. Уперше алюміній був одержаний у 1825 р. датчанином Ерстедом. До 1890 р. усього в усьому світі було виготовлено 200 т алюмінію (за ціною він мало поступався тоді золоту). Сучасний світовий обсяг виробництва алюмінію становить більше 10 млн т на рік.

Вихідною сировиною для одержання алюмінію є 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 випалювання видаляють воду. Обпалений глинозем у вигляді сухого білого порошку (майже чистого оксиду алюмінію Al_2O_3) нагрівають разом із кріолітом (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 в електролізерах, має чистоту 99,3–99,9 %. Шляхом повтор-

ного 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 ним сплав (4 % Cu, 0,5 % Mg, 0,5 % Mn) і зараз є 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 сріблясто-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 приховану 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 чистіший алюміній, тим вища його корозійна стійкість. Цю оксидну плівку можна ще підсилити хімічними та електрохімічними методами.

Міцнісні властивості відпаленого алюмінію характеризуються такими величинами: межа текучості 20–30 Н/мм², межа міцності на розрив 70–100 Н/мм², твердість за Бринелем 150–250 Н/мм². 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 лабо-

раторних дослідів. У промисловості залежно від вимог застосовують алюміній високої чистоти А995-А15 (99,995–99,15% А1) і технічної чистоти А85-А0 (99,85–99,0% А1).

Існують три напрямки 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 легший, ніж з міді;

3) висока корозійна стійкість алюмінію в органічних кислотах дозволяє широко застосовувати алюміній у 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 із легувальними 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, в якій вони тут перелічені. Зі зниженням температури їхня розчинність зменшується: при 373 К для міді і кремнію вона практично дорівнює нулю, а для цинку становить 4 %. У багатьох подвійних і багатокомпонентних сплавах алюмінію утворюються переважно крихкі і тверді інтерметалічні сполуки, наприклад, Al_2Cu у сплавах алюміній-мідь, Al_3Fe у сплавах алюміній-залізо та ін. Більшість подвійних сплавів алюмінію має діаграму стану з евтектикою і двома областями твердих розчинів. З точки зору технічного застосування становить інтерес лише ліва

частина діаграми стану – від 100 % Al до евтектичного складу або не набагато більше (рис. 12.1).

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 °С) дорівнює 5,7 %.

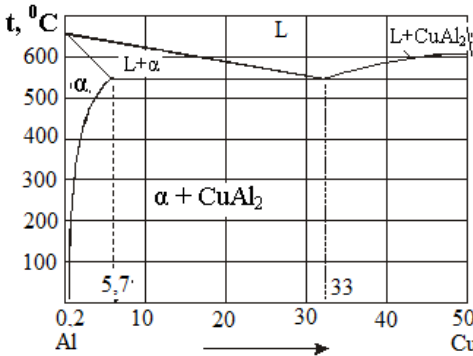


Рисунок 12.1 – Діаграма стану системи Al-Cu

Сплав, що містить до 5,7 % Cu, можна перевести в однофазний стан відповідним нагріванням. Цей 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 твердненням** (без складних підготовчих процесів, про які мова піде далі).

У відпаленому стані сплав Al+4 %Cu має межу міцності $\sigma_y = 196 \text{ Н/мм}^2$, у свіжозагартваному 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) 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, оскільки в цей момент сплав має велику здатність до пластичної деформації і загартовані деталі можна піддавати різноманітним технологічним операціям, пов'язаним із деформацією.

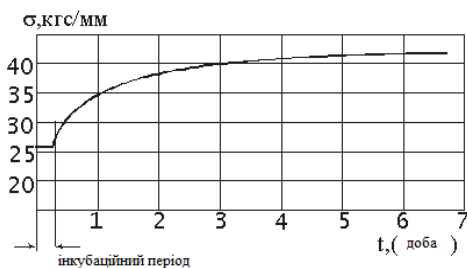


Рисунок 12.2 – Зміна міцності при природному старінні сплаву алюмінію

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 свіжозагартваному 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 Гіньє-Престона* (зони Г.П.).

У 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 у 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, пов'язаний з утворенням зон Г.П., називають також *зонним старінням*, відзначаючи тим самим відмінність від наступної стадії старіння, що за цією термінологією називається *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 із твердим розчином стабільної θ -фази (CuAl), але когерентно пов'язана із вихідним твердим розчином. При подальшому підвищенні температури θ' -фаза перетворюється в стабільну θ -фазу, і відбувається її коагуляція. У простих сплавах Al-Cu з 3–5 % Cu (або в тих самих сплавах, але з невеликою кількістю магнію – дюралюмінії) процес зонного старіння відбувається при кімнатних температурах і приводить до максимального зміцнення сплаву. При температурах 373–423 К зонне старіння переходить у фазове, а це не приводить до одержання максима-

льного зміцнення матеріалу. При ще більш високих температурах (473 К) відбувається переродження θ' -фази в θ -фазу (або безпосереднє утворення θ -фази із 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 свіжозагартований стан. Цим пояснюється явище повернення.

Після закінчення опису процесів старіння необхідно зазначити таке. 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, розподіл старіння на природний, що відбувається при 293 К, і штучне, що відбувається при підігріві (373–423 К), є технологічним, а не фізичним. Фізична класифікація базується на процесах, що відбуваються при старінні, і, зважаючи на це, старіння необхідно 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 уже при кімнатній температурі можливе утворення фаз, а для сплавів з третім складом при кімнатній температурі старіння (зміцнення) взагалі може не відбутися.

12.1.4. Деформовані сплави, що не зміцнюються термічною обробкою

У промисловості застосовують алюмінієві сплави, що не зміцнюються термічною обробкою. Теоретично межею між сплавами, що зміцнюються і не зміцнюються термічною обробкою, повинна бути межа насичення твердого розчину за кімнатної температури. Практично сплави, які містять легувальні елементи у кількості, що не набагато більша від цієї межі, не можуть бути зміцнені при термічній обробці внаслідок малої кількості зміцнювальної фази.

Ці сплави характеризуються порівняно невисокою міцністю, високою пластичністю і корозійною стійкістю. Їх застосовують у тих випадках, коли потрібна висока пластичність, наприклад для виробів, що одержують глибоким штампуванням. До розглянутої групи сплавів належать сплави систем Al-Mn (сплави АМц) і Al-Mg (сплави АМг). Марганець на відміну від інших елементів не лише не погіршує корозійної стійкості алюмінієвого сплаву, а й трохи поліпшує її. Тому сплави Al-Mn перевищують чистий алюміній більш високою міцністю і корозійною стійкістю. Магній є корисним легувальним елементом. Крім підвищення корозійного опору (при вмісті $Mg < 3\%$), магній зменшує густину алюмінієвого сплаву, підвищує міцність, не знижуючи його пластичності. Тому сплави Al-Mg набули поширення як більш міцні і легкі, ніж чистий алюміній.

12.1.5. Деформовані сплави, що зміцнюються

Дюралюміній – найбільш поширений представник групи алюмінієвих сплавів, який деформується і зміцнюється термічною обробкою. Назва «дюралюміній» можна перевести як твердий алюміній (Dur (франц.) – твердий). Хоча до складу сплаву входять декілька компонентів, ос-

новними добавками є мідь (4 %) і магній (0,5 %) (див. табл. 12.1). 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 упродовж 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 поширений спосіб захисту його від корозії – плакування чистим алюмінієм. Товщина плакованого шару становить 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 змінюються 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>Змінюються 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>Ливарні 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 із кремнієм. Алюміній і кремній утворюють між собою просту евтектичну систему, в якій евтектична точка відповідає 11,7 % Si. У 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 непридатними за мікроструктурою та механічними властивостями. З'ясувалося, що кристали кремнію залягали в евтектиці у вигляді великих голок і пластинок, і міцність сплавів становила 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) утруднює 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 згоряння, що рухаються в циліндрах з високими швидкостями і прискореннями, повинні мати як можна меншу масу, тому їх варто робити з легкого матеріалу із високою міцністю. Матеріал повинен бути також зносостійким і здатним тривалий 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 призведе до погіршення роботи двигуна.

Складним легуванням вдалося створити потрібні алюмінієві сплави. Вони містять кремній, нікель, мідь, а іноді 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 та інші якості матеріалу. Подібні легкі сплави з успіхом застосовуються і для підшипників ковзання. Останнім часом увагу привертають алюмінієві сплави, леговані літієм, який знижує питому вагу сплаву й одночасно підвищує його міцність.

За сто років алюміній пройшов великий шлях: від рідкого ювелірного металу до сучасного значно поширеного і необхідного в техніці матеріалу. Металознавство алюмінію і його сплавів сьогодні складає велику і глибоко розроблену галузь 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: залежно 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 тонн міді. Світові запаси міді невеликі і становлять близько 100 млн тонн. Зараз з відходів виробництва одержують більше міді, ніж виплавляють з руди. Близько 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. Наведемо 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 становить 200–240 Н/мм². У результаті холодної деформації (наклепу) мідь значно міцніє, і залежно від ступеня наклепу її міцність може досягати 380 Н/мм². Міцність і корозійну стійкість міді можна істотно поліпшити шляхом легування.

За характером взаємодії домішок із 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 із міддю легкоплавкі евтектики з евтектичними температурами відповідно 600 і 543 К. Евтектика виділяється за межею зерен і викликає червоноламкість міді при високих температурах обробки.

3. Домішки O і S утворюють із міддю крихкі хімічні сполуки Cu₂O і Cu₂S. Наявність закису міді обумовлює «водневу хворобу» міді при нагріванні в атмосфері, що містить водень. Останній, дифундуючи через метал, вступає в хімічну реакцію із киснем закису міді $2H + Cu_2O = 2Cu + H_2O$. Молекули води накопичуються в порах, створюючи високий тиск і утворення мікротріщин.

4. Мідь слабо окиснюється у повітрі, у морській воді та в інших агресивних середовищах, але має погану стій-

кість у сірчистих газах і аміаку. Дуже активно взаємодіє з азотною кислотою.

Найважливішими легувальними 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 та іншими елементами.

12.2.1. Латунь

Сплави міді з цинком мають загальну назву «латунь». На рис. 12.3 зображена діаграма рівноваги Cu-Zn, яка складається з п'яти перитектичних ділянок. У цій системі у твердому стані можливе утворення таких шести фаз:

1) α -твердий розчин цинку в міді. Розчинність цинку в міді при кімнатній температурі становить 39 %. Вона практично не змінюється до температури 727 К і спадає до 32 % при 1175 К;

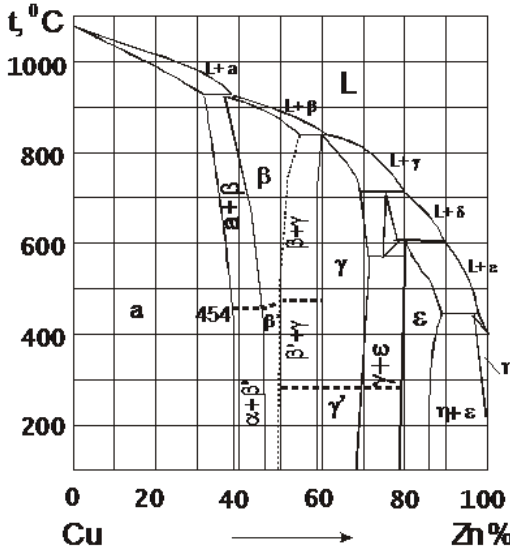


Рисунок 12.3 – Діаграма стану системи Cu-Zn

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 від 727–741 К. 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 К;

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 із вмістом цинку до 45 %, що складаються з α -кристалів, або є сумішшю α - і β -кристалів. Механічні властивості сплавів Cu-Zn залежно від вмісту цинку показані на рис.12.4. Цинк підвищує міцність і пластичність сплаву. Максимальну пластичність має сплав міді із 30 %Zn. Перехід через межу однофазної області (39 %Zn) різко знижує пластичність; β -латунь має максимальну міцність (σ_{ϵ} – 412 Н/мм²) при відносно низькій для латуней пластичності ($\delta = 7 \%$); γ -латунь є досить крихкою.

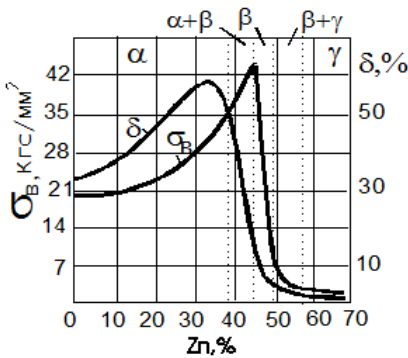


Рисунок 12.4 – Механічні властивості сплавів Cu-Zn

Через зазначені обставини (мала пластичність) не тільки γ - і $\gamma+\beta$ -, але і β -латуні не мають практичного застосування.

Ливарні властивості латуней визначаються взаємним розташуванням ліній ліквідуса і солідуса. Завдяки тому,

що лінії ліквідуса і солідуса для кристалізації α - і β -фаз лежать близько одна від одної, ливарні властивості латуней характеризуються низькою здатністю до ліквідації, гарною текучістю, здатністю до утворення концентрованої усадкової раковини.

Латунь легко піддається пластичній деформації і тому з латуней виготовляють катаний напівфабрикат (листи, стрічки, профілі і таке ін.).

Крім простих латуней-сплавів, застосовують спеціальні латуні, в 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 звичайній вуглецевій 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 – цезбірна назва іншої великої групи мідних сплавів. Найпростіші з них олов'янисті бронзи, відомі ще з бронзового віку. Колись бронзи одержували назви залежно 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 хімічним складом.

Діаграма Cu-Sn, як і Cu-Zn являє собою комбінацію декількох перитектичних діаграм (рис. 12.5). У системі Cu-Sn у твердому стані можливе утворення таких фаз: α -твердий розчин олова в міді; Sn – майже чисте олово. Розчинність міді в олові менше 0,01 % і на діаграмі не зазначена; β -твердий розчин на базі β -електронної сполуки Cu_5Sn . Пунктирна лінія показує процес упорядкування; δ -електронна сполука $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$; 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 .

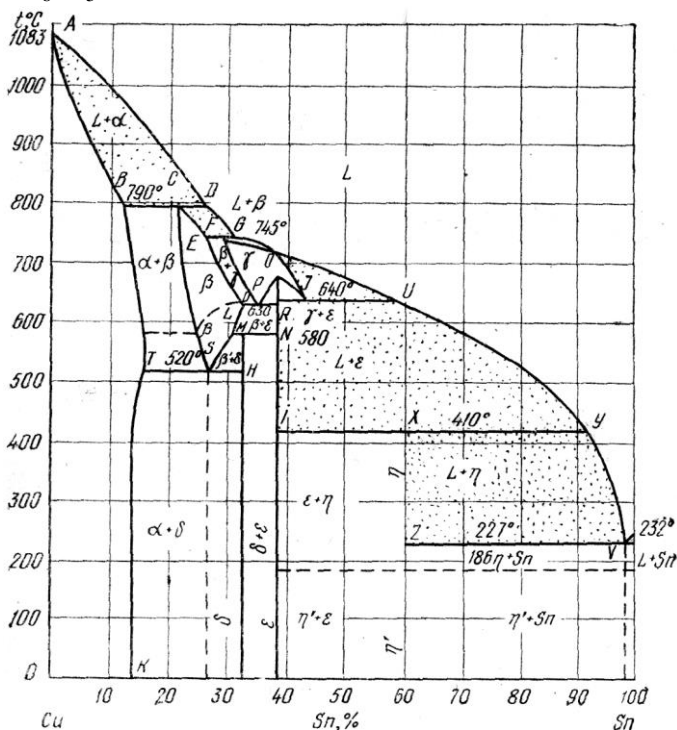


Рисунок 12.5 – Діаграма стану системи Cu-Sn

Структура литих мідно-олов'яних сплавів значно відхиляється від рівноважного стану, тому вже у сплавах, що містять 5 % Sn і більше, у литому стані наявна δ -фаза у вигляді 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 із неоднорідним α -розчином усередині ділянок цього розчину, збагаченого оловом (світлих ділянок) розміщується евтектоїд $\alpha+\delta$.

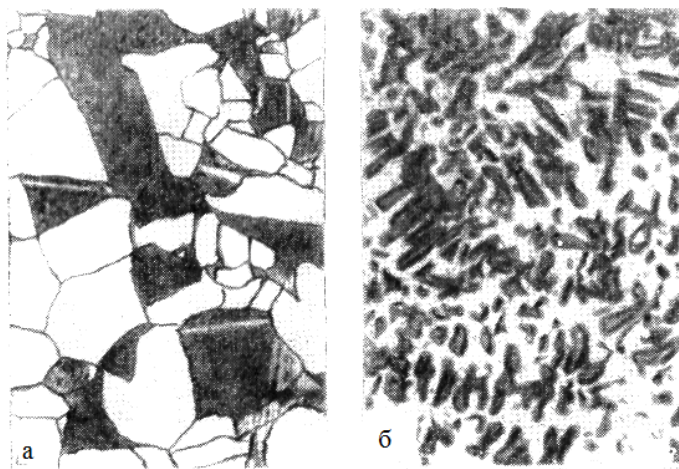


Рисунок 12.6 – Структура литої бронзи з 6% Sn: а) після відпалювання; б) до відпалювання.(X 200)

Наявність крихкої δ -фази виключає можливість прокатування тому, за винятком бронзи, що містить невелику кількість олова (застосовуваних рідко), бронза, як правило,

містить більше 5–6 % Sn, не прокочується 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), як правило, 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.

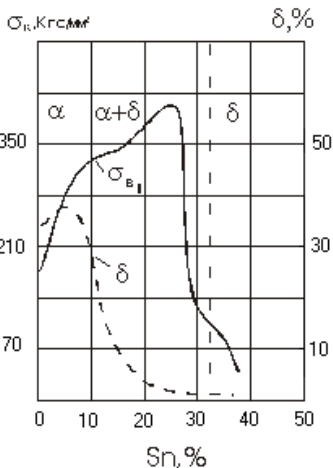


Рисунок 12.7 – Механічні властивості сплавів Cu-Sn

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 оброб-

Міцність матеріалу починає знижуватися при 20 % Sn, коли у структурі занадто багато δ -фази і сплав стає крихким.

У литій бронзі наявність включень твердого евтектоїда забезпечує високу стійкість проти стирання, тому бронза із 10 % Sn є кращим антифрикційним матеріалом і її широко застосовують як підшипниковий сплав.

Завдяки високій хімічній стійкості бронзи із неї виготовляють арматуру (парову,

люваності в бронзу вводять до 3–5 % Pb, який наявний у сплаві у вигляді відокремлених 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, кремністою тощо. Вона перевершує олов'янисту бронзу за механічними властивостями (алюмінієва, кремніста бронза), за хімічною стійкістю (алюмінієва бронза), за рідкотекучістю (кремнієцинкова бронза), але поступається щодо ливарних властивостей. Олово – це дефіцитний елемент, тому ці бронзи, крім, берилієвої, дешевші від олов'янистої.

Алюмінієві бронзи. Вміст алюмінію у сплавах не перевищує 11 %. Сплави, що містять до 9 % Al, однофазні і складаються лише 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. Двофазні 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 й технологічні властивості. Однофазні бронзи, які мають високу пластичність, застосовують для глибокого штампування виробів. Двофазні бронзи піддають гарячій деформації або застосовують у вигляді фасонного лиття.

Кремністі бронзи. При легуванні міді кремнієм (до 3,5 %) підвищуються міцність, а також пластичність. Нікель і марганець поліпшують механічні і корозійні властивості кремністих 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 із 2 % Ве, як видно з діаграми, наведеної на рис. 12.8, такий, що дисперсійно твердне. 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 HB350–400 (твердість за Бринелем).

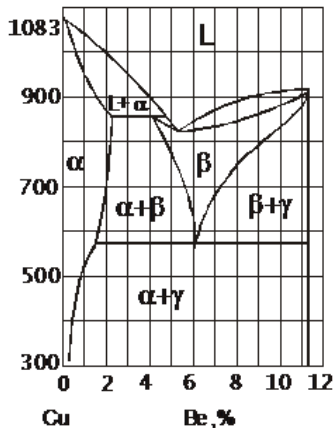


Рисунок 12.8 – Діаграма стану сплавів Cu-Be

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 під час роботи в умовах вибухонебезпечних гірських робіт.

Свинцеві бронзи. Свинець практично не розчиняється в рідкій міді. Тому такі сплави після тверднення складаються з кристалів міді і включень свинцю. Подібна структура бронзи забезпечує її високі антифрикційні властивості. Це дає можливість широкого застосування бронзи складу Cu–30 %Pb для виготовлення вкладок підшипників ков-

зання, що працюють на великих швидкостях і при підвищених тисках. Порівняно з олов'янистою підшипниковою бронзою теплопровідність сплаву Cu–30 %Pb у 4 рази більша, тому цей сплав добре відводить теплоту, яка утворюється при терті.

12.3. Титан і сплави на його основі

12.3.1. Основні властивості титану

У 1795 р. німецький хімік М. Клапрот виділив із мінералу рутилу невідомий метал і назвав його титаном. Надалі виявилось, що титан наявний у багатьох мінералах. За поширеністю в природі цей елемент серед металів займає 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-му столітті був розроблений економічний технологічний процес одержання чистого титану.

Вихідною сировиною для одержання металевого титану є мінерали рутил та ільменіт, де титан наявний у вигляді оксидів. Концентрат, що одержують із руди, піддають хлоруванню, у результаті чого титан переходить у сполуку із хлором (чотирихлористий титан). Цю сполуку нагрівають в атмосфері інертного газу разом із розплавленим магнієм. Магній, забираючи у титану хлор, утворює хлористий магній, залишаючи титан вільним у вигляді пористої маси (губки). Шляхом подальших складних процесів рафінування та переплавлення 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

ГЩУ-гратку (α -титан) із періодами $a = 0,2951$ нм та $c = 0,4684$ нм, а при більш високих температурах утворює ОЦК-гратку (β -титан) із 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 окисненню металу. У результаті цього титан за своєю корозійною стійкістю перевищує 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.

12.3.2. 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 полі-

морфного перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ і розширюють область α -фази (рис. 12.9 а); їх називають **α -стабілізаторами**. Такі елементи, як Мо, 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 інтерметалічні Ti_xM_y сполуки. При охолодженні β -фаза зазнає евтектоїдного перетворення $\beta \rightarrow \alpha + Ti_xM_y$ (рис. 12.9 б). Такі β -стабілізатори називають евтектоїдоутворювальними. Евтектоїдне перетворення відбувається повільно, і після звичайних швидкостей охолодження сплав складається з фаз α і β , а не $\alpha +$ евтектоїд ($\alpha + Ti_xM_y$).

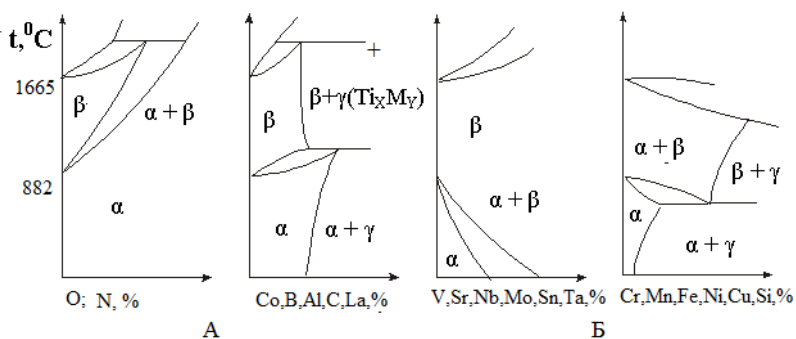


Рисунок 12.9 – Діаграми стану сплавів на основі титану (схеми): а- елементи, що підвищують температуру $\alpha \rightarrow \beta$ - перетворення (α -стабілізатори); б-елементи, що знижують температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -перетворення (β -стабілізатори)

Перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ у сплавах відбувається в певному інтервалі температур.

Відповідно до структури розрізняють: α -сплави, що мають структуру (рис. 12.10 а) – твердий розчин легувальних елементів у титані; 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), щоскладаються 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-	-	-	-	-	-	-
BT4	6,2	0, 8-	-	-	-	0,18	0,5-
BT18	4, 5-	2,0	-	0, 2-	-	0,5	5,5Nb,
	6,0	-	-	1,0	-		10-
	7, 2-	-	-	-	-		12Zr
8,2	-	-	-	-	-	-	
$\alpha+\beta$ - сплави							
BT6	5, 5-	-	4, 2-	-	-	-	-
BT8	7,0	-	6,0	2, 8-	-	0, 2-	-
BT14	6, 0-	-	-	3,8	-	0,4	-
	7,3	-	0, 9-	2, 5-	-	-	-
	4, 5-	-	1,9	3,8	-	-	-
6,3	-	-	-	-	-	-	
β - сплави							
BT 3-	5, 5-	-	-	2, 0-	1,0-	0,15-	0,2-
1	7,0	-	4, 0-	3,0	2,5	0,4	0,7Fe
BT22	4, 0-	-	5,5	4, 0-	0,2-	-	0,5-
BT15	5,7	-	-	5,5	2,0	-	1,5Fe
	2, 3-	-	-	6,8-	9,5-	-	-
	3,6	-	-	8,0	11,0	-	-

Титанові сплави залежно від складу та призначення можна піддавати відпалу, гартуванню, старінню та хіміко-термічній обробці.

Найбільшу міцність до 1700 Н/мм² (тобто вчетверо вищу, ніж у звичайній конструкційній сталі) – мають деякі спеціальні сплави, наприклад, Ti-13 %V- 11 % Cr-4 %Al.

Найбільш гарне поєднання службових властивостей можна одержати в $\alpha+\beta$ -сплавах титану.

Сьогодні 50% титану, що виробляється, споживають авіація, космічна та ракетна техніка. Це обумовлено гарним поєднанням у титані міцності із невеликою питомою вагою. Другою галуззю 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 перевищує 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 припадає 5 % виробництва титану.

РОЗДІЛ 13 СТАЛІ ТА СПЛАВИ З ОСОБЛИВИМИ ФІЗИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

13.1. Сплави з особливими тепловими та пружними властивостями

13.1.1. Сплави із заданим значенням коефіцієнта теплового розширення

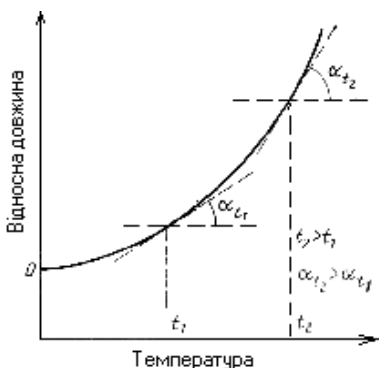
У приладобудуванні часто виникає потреба у сплавах із певними властивостями. Наприклад, сплави з коефіцієнтом лінійного розширення, що дорівнює коефіцієнту лінійного розширення скла, або з коефіцієнтом, що дорівнює нулю. Щоб задовольнити ці вимоги, для кожного конкретного випадку застосування виготовляють 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, має 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	$\alpha \cdot 10^6 \text{K}$ 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

Уведення 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 кривольнійною залежністю, але всередині границь, обмежених значеннями коефіцієнтів лінійного розширення чистих компонентів.

Рисунок 13.1 – Крива розширення сплавів при нагріванні

Існують, однак, дві аномальні системи: Fe-Ni і Fe-Pt, у яких зміна коефіцієнта лінійного розширення сплавів не підкоряється загальним правилам. На рис. 13.2 показано, як змінюється коефіцієнт лінійного розширення в 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 $\alpha = 11,610 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. 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 із 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

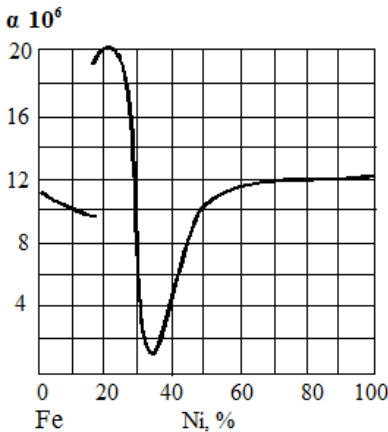


Рисунок 13.2 – Коефіцієнт лінійного розширення сплавів Fe-Ni

(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 сплавів системи Fe-Ni існує інтервал температур, у межах якого коефіцієнт лінійного розширення залишається майже постійним.

змінюватися зі зміною температури. Зазначимо, що малий коефіцієнт лінійного розширення інвару зберігається лише в інтервалі температур від 353 до 373 К. Вище та нижче від цього інтервалу температур коефіцієнт розширення інвару різко зростає.

Сплав із 42 % Ni відрізняється тим, що має постійний коефіцієнт лінійного розширення

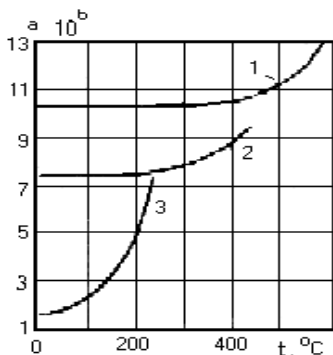


Рисунок 13.3 – Залежність α від температури в сплавах Fe-Ni: а) 50 %Ni; б) 42 %Ni; в) 36 %Ni

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.

При заміні частини нікелю на кобальт, одержують сплав *суперінваріс* іще меншим коефіцієнтом теплового розширення, ніж простий інвар.

Сплав заліза з 29 % Ni і 18 % Co називається *коваром* (мінливий, підступний.). У ковару коефіцієнт лінійного розширення $\alpha = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Він призначений для спаювання з молібденовим склом, що має такий самий коефіцієнт лінійного розширення.

Таблиця 13.2 – Склад і теплові властивості інварних сплавів на основі заліза

Назва сплаву	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	Н31Д06	30-34	4-6	1,0	293-333
Платиніт	Н48	48	-	9,0	293-573

Сплав із 4–8% Ni має коефіцієнт лінійного розширення, що дорівнює $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, тобто такий самий, як у скла та платини (див. табл. 13.1). Цей сплав одержав назву *платиніт* його застосовують для паяння металу зі склом.

13.1.2. Сплави із сталем модулем пружності

У ряді випадків потрібен метал із постійними, такими, що не змінюються, з температурою модулями пружності (E , G). З цих матеріалів виробляють пружини різних точних приладів, камертони та інше. У цьому випадку застосовують *елінвари* (постійна пружність). Це 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 та 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	EI25	0,4	7,3–8,3	36,5–38,5		-	0,3–0,8
Елінвар	EI574	0,7–0,8	7,0–0,9	33–35	2–4	-	2,0–3,0
	H35XMB	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 та сплави

13.2.1. Основні магнітні характеристики

Як відомо, речовина, відносна магнітна проникність якої трохи більша від одиниці, називається *парамагнітною*, аменша від одиниці – *діамагнітною*. Відносна магнітна проникність феромагнітних металів досягає десятків і сотень тисяч одиниць. Із усіх металів феромагнітні властивості мають лише залізо, кобальт, нікель і гадоліній (при $t < 273$ K).

Основні відомості про магнітні властивості дають криві намагнічування, наведені на рис.13.4.Крива 2с початковою кривою намагнічування. Крива 1 показує зміну магнітної індукції B залежно від напруженості поля H при подальшому намагнічуванні та розмагнічуванні металу.

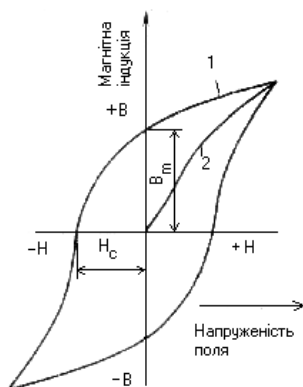


Рисунок 13.4 – Крива намагнічування

Площа, яку обмежує крива (яка називається петлею гістерезису), характеризує так звані втрати на гістерезис, тобто енергію, що витрачається на намагнічування. За кривою намагнічування визначають найважливіші магнітні характеристики матеріалу, такі як *залишкова індукція* – B_m – величина індукції магнітного поля, що створюється у зразку після його намагнічування та зняття магнітного поля, *коерцитивна сила* – 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, дотична 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 у системі одиниць СІ безрозмірна.

Магнітні сплави поділяють на дві групи, що різко відрізняються формою петлі гістерезису, отже, значеннями основних магнітних характеристик. До першої групи належать **магнітно-тверді сплави** (рис. 13.5 а). Вони характеризуються головним чином великим значенням H_c і застосовуються для виготовлення постійних магнітів. До другої групи належать **магнітно-м'які сплави** (рис. 13.5 б). Для них характерне мале значення H_c і малі втрати на перемагнічування. Їх застосовують як сплави, що піддаються змінному намагнічуванню (наприклад, осердя трансформаторів).

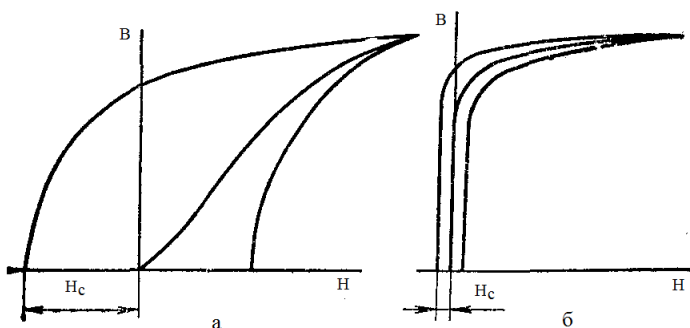


Рисунок 13.5 – Крива гістерезису для магнітно-твердого (а) і магнітно-м'якого (б) сплавів

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 вища 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 виправдовується застосування термінів: магнітна твердість або м'якість матеріалу.

13.2.2. Сталі та сплави для постійних магнітів (магнітно-тверді 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 $H_c = 4774,6\text{--}5172,5$ А/м, і $B_m = 0,80\text{--}0,85$ 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 ($H_c = 31831\text{--}39789$ А/м і $B_m = 60\text{--}70$ Тл), що дозволяє виготовляти потужні магніти досить малих габ-

ритів. Недоліком цих сплавів є те, що вони не піддаються механічній обробці. Вироби з них одержують або виливкою, 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 із парамагнітного стану у феромагнітний (у точці Кюрі) полягає у виникненні в 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 орієнтуються уздовж силових ліній зовнішнього магнітного поля. Поворот областей спонтанного намагнічування (тобто пластична деформація) може відбутися тим легше, чим вища в цей час температура сплаву, тобто чим вища 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 менше 120000 А/м до температури, нижчої за 773 К. Після такої обробки магніт має різку анізотропію магнітних властивостей. Магнітні властивості дуже високі тільки в тому напрямі, в 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 із типів вікалою (52 % Co, 14 % V, Fe – інше) дає залишкову індукцію близько 795775 А/м і коерцитивну силу близько 4 Тл. Знайшли також застосування висококоерцитивні сплави на основі сполук рідкоземельних металів.

13.2.3. Магнітно-м'які сплави

Магнітно-м'які сплави мають малу коерцитивну силу, високу магнітну проникність у слабких, середніх та сильних полях, низькі втрати на перемагнічування.

Для одержання магнітної м'якості необхідне максимальне наближення матеріалу до рівноважного стану, а також необхідно одержати велике зерно, усунути причини, що викликають спотворення ґратки і подрібнення блоків.

Найбільш придатними магнітно-м'якими матеріалами є чисті метали, у першу чергу залізо (технічно чисте). В окремих випадках застосовують сплави на основі не лише 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 від структурного стану. Наклеп різко погіршує магнітні властивості, укрупнення зерна – поліпшує. У звичайних промислових сортах заліза коерцитивна сила становить порядку 80 А/м або трохи нижче. Мінімальне значення коерцитивної сили 0,8 А/м отримано на дуже грубозернистому чистому залізі. Для одержання великого зерна та усунення наклепу метал піддають рекристалізаційному відпалу при високій температурі.

Технічно чисте залізо (див. табл. 13.4) застосовують для виготовлення осередків, реле та електромагнітів пос-

тійного 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 велике зерно, що при охолодженні не подрібнюється, оскільки не відбувається фазового перетворення. Це на практиці приводить до того, що значення коерцитивної сили у такому матеріалі виявляється не більшим, ніж у звичайному залізі. 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, магнітодротів 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 великому зерні та за наявності спеціальної текстури. Технологія виробництва повинна забезпечити одержання такого стану.

Необхідно 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 проникність (рис. 13.6), тоді як

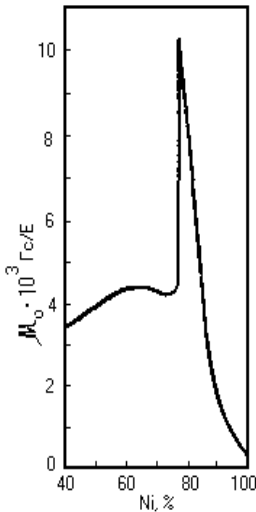


Рисунок 13.6 – Початкова магнітна проникність сплавів Fe-Ni

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 (**гайперніки**). Без складної обробки вони перевищують пермалої в магнітних властивостях, але поступаються їм, якщо провести таку складну обробку (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 чутливість до наклепу (вплив молібдену), підвищують стабільність властивостей (вплив міді).

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

13.2.4. Інші магнітно-м'які сплави

Альсифер. 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 самих призначень, що і значно більш дорогий пермалой, однак сплав альсифер 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) із високою індукцією насичення. Застосовують для виготовлення приладів за 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 коригування похибок магнітоелек-

тричних приладів. Така сильна зміна магнітних властивостей обумовлена тим, що точка Кюрі сплаву перебуває поблизу (трохи вище) зазначеного інтервалу. Практичного застосування набули сплави із 30 % Ni, інше залізо (*термалой*) із 30 % Сс, інше залізо (*кальмалой*).

13.3. Електротехнічні сталі та 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, оскільки 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 та 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 необхідно застосовувати сплави з металів, що утворюють тверді розчини і мають високі концентрації обох компонентів.

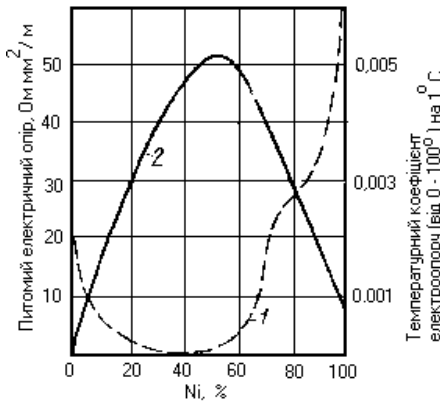


Рисунок 13.7 – Електричні властивості сплавів Cu-Ni: 1 – температурний коефіцієнт; 2 – електроопір

наприклад заліза, зростає з підвищенням температури (рис. 13.8). Очевидно, точне регулювання сили струму реостатом можливе, якщо електроопір сплаву мало змінюється зі зміною температури (як у сплаві ніхром).

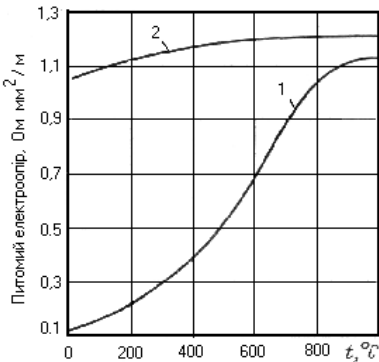


Рисунок 13.8 – Зміна електроопору заліза (1) і ніхром (2) при підвищенні температури

щоб сплавами міді з нікелем, цинком і марганцем. Мідь і

До сплавів високого електроопору висуваються 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, зростає з підвищенням температури (рис. 13.8). Очевидно, точне регулювання сили струму реостатом можливе, якщо електроопір сплаву мало змінюється зі зміною температури (як у сплаві ніхром).

3. Сплав повинен мати високу окислостійкість. Для нагрівних елементів печей і приладів, робоча температура яких вища від 773 К, окислостійкість сплаву визначає термін дії нагрівального елемента.

Для реостатних сплавів застосовують мідні сплави – **нікелін, константан, манганін,**

нікель необмежено розчинні у твердому стані. Мідно-нікелеві сплави із 40–50 % Ni мають максимальний для цих сплавів електроопір майже при нульовому значенні температурного коефіцієнта електроопору (тобто електроопір у 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 коефіцієнта 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 заміняють 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 зазначенням питомого електроопору ρ , температурного коефіцієнта електроопору α і максимальної робочої температури T_{max} (тобто температури, вище від якої починається вже неприпустимо швидке окиснення 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 утруднює переміщення дислокацій і зміцнює метал. Так, ядерне опромінення, збільшуючи міцність простих сталей в 1,5–2 рази, приблизно в такому самому співвідношенні зменшує їх пластичність і в'язкість. Загалом за впливом на властивості металу ядерне опромінення схоже на деформаційне зміцнення. Із підвищенням температури, ефект ядерного опромінення зменшується і при температурах, вище від порогу рекристалізації, він практично відсутній.

При опроміненні можуть з'явитися атоми нових елементів у результаті поділу або захоплення нейтрона ядром атома основного металу. При тривалому опроміненні чистий метал перетворюється у сплав унаслідок 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 висунула до матеріалів, призначених для виготовлення деяких деталей, особливі вимоги, яких не спостерігається 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, барнів (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 з елементів, розміщених у правій частині табл. 13.7. Метали, які розміщені у лівій частині таблиці, можна використовувати як конструкційні матеріали для реакторів. Для останньої мети магній і алюміній через низьку температуру плавлен-

ня 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 294 Н/мм^2 . Його низька пластичність обумовлена недостатньою чистотою, оскільки 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 тепловидільних 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 із високоміцних сплавів цирконію – сплав **циркалой**, містить $0,5\text{--}1 \%$ 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 пере-

тин захоплення гафнію майже у 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 із 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 із низькою температурою плавлення, здатний розчиняти уран. Із усіх легкоплавких металів для цього найбільше підходить вісмут. Крім того, вісмут має невелику здатність до поглинання теплових нейтронів. Також можливе застосування замість чистого вісмуту евтектики Рb–56,5% Ві із температурою плавлення 398 К.

Інтенсивне відведення тепла з ядерного реактора може бути здійснене ефективно за допомогою легких металів, таких як літій, натрій, калій, рубідій. Вони за тепловими властивостями значно перевищують воду, оскільки мають більш високу приховану 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	$T_{кіп},$ 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 повновимоги сучасної техніки задовольняють аустенітна нержавіюча сталь і цирконій, що мають оптимальні поєднання необхідних властивостей.

13.4.3. Ядерне паливо (уран, плутоній, торій)

Рідкі метали – уран (U), торій (Th) і плутоній (Pu) мають важливе значення як ядерне паливо 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 елемент 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 сріблястим блиском, його густина становить $19,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, тобто уран є одним із найважчих металів. При кімнатній температурі уран на повітрі не окиснюється, 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, наявні 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 можливе фіксування стійкого при високих температурах стану або проміжних станів.

Монокристали U_α відрізняються яскраво вираженою анізотропією властивостей. Особливо різко це проявляється щодо коефіцієнта термічного розширення. Так, коефіцієнт лінійного розширення кристалів в одному напрямі дорівнює $22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а в іншому – $-1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (тобто в одному напрямку кристал U_α при нагріванні розширюється, а в іншому скорочується).

При прокатці, особливо холодній, виникає текстура деформації. Кристали переважно орієнтуються в одному напрямку і їх властивості істотно залежать від напрямку вимірювань. Гартування з нагріванням вище температури α - β -перетворення призводить 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 одержують у результаті нейтронного бомбардування урану. Плутоній, незважаючи на низьку температуру плавлення (913 К), має шість алотропічних модифікацій, стійких у таких 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 здатний до такої сильної зміни розмірів, як уран.

13.5. Тугоплавкі метали

До тугоплавких відносять метали, температура плавлення яких вища за температуру плавлення заліза (1812 К), крім металів платинової і уранової груп та деяких рідкоземельних.

Отже, до тугоплавких треба віднести такі 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). Усі ці елементи належать до металів перехідних груп.

Великий інтерес до тугоплавких металів і сплавів на їх 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 свідчить про перспективність їх застосування у хімічному машинобудуванні.

Основні фізичні властивості тугоплавких металів наведені в табл. 13.9. Ці метали, крім високої температури кипіння, плавлення і відповідно високої температури рекристалізації (зазначається орієнтовно для металів промислової чистоти), мають однакові кристалічні ОЦК- ґратки (крім ренію і гафнію), високу (вищу, 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 вигляді використовують у радіо - і електронній промисловості (нитки розжарювання, листові аноди, сітки, пружини катодів, нагрівачі, контакти тощо), у хімічному машинобудуванні, скляній промисловості і т. ін.

Унаслідок малого поперечного перерізу захоплення нейтронів і відсутності взаємодії з розплавленими лужними металами ніобій застосовують для виготовлення теплообмінників ядерних реакторів. Усі тугоплавкі метали при температурі понад 673–873 К потрібно захищати від окиснення. Для цього у наш час розроблено металеві, інтерметалічні і керамічні покриття. Тугоплавкі метали широко використовують як жароміцні для роботи в неокиснювальному середовищі – у вакуумі, водні, інертних газах, а також у середовищі порохових газів ракет.

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

Висока температура плавлення цих металів є результатом великих сил міжатомного зв'язку. Перелічені метали порівняно рідкі і тому дорого коштують. Тугоплавкі метали у вигляді компактної маси одержують або методом порошкової металургії, або методом дугового плавлення.

Чисті тугоплавкі метали мають порівняно 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 їх 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 металоподібної 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, як правило, використовують кобальт, рідше – нікель, його сплав із молібденом, сталь.

Уперше спечений твердий сплав отриманий із карбіду вольфраму та кобальту в Німеччині в 1923 р. (сплав «*відіа*»: 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. органі-

зоване виробництво твердого сплаву «*альфа*» із суміші карбідів вольфраму й титану (21, 15 і 5 % TiC у сплаві) і кобальту (відповідно 8, 6 і 8 % Co).

Зараз основу випуску твердих сплавів становлять вольфрамкові (вольфрамково-кобальтові) із 3–25 % Co, титано-вольфрамкові з 4–40 % Ti і 4–12 % Co і титано-тантало-вольфрамкові 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 свідчать про 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 К), а також електро- і теплопровідністю (табл. 13.10). Сплави ВК мають густину у межах $13,0\text{--}15,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, ТК і ТТК – $(9,6\text{--}15) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Усе більшого значення набуває виробництво безвольфрамкових твердих сплавів. Їхній випуск дозволяє замінити відносно дорогий вольфрам на більш дешеві метали, 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 самим або зі сталевим з'єднанням.

Надзвичайно важливий напрям розвитку виробництва твердих сплавів – швидко зростаючий випуск різальних 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.

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

Спечені тверді сплави одержують методами порошкової металургії у вигляді багатограничних пластинок і фасонних виробів. Їх із 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 %C) із твердістю 91–92 HRA. Його одержують у вигляді великих зерен плавленням з наступним подрібненням злитків або розбризкуванням розплавів. Застосовують реліт головним чином для виготовлення бурового інструменту. Для тієї самої мети розроблені безвольфрамові тверді сплави на основі боридів та інших зносостійких твердих сполук.

До литих твердих сплавів належить група твердих сплавів, які напилюють або наплавляють на деталі механізмів і машин, що зазнають абразивного зношування, ерозії або корозії, 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 стабілізуювальної термічної обробки (відпалу).

Таким чином, без змінення хімічного складу лише за рахунок термічного субструктурного зміцнення серійних твердих сплавів останнім часом фактично створений інструмент нового покоління.

РОЗДІЛ 14 МЕТОДИ МОДИФІКАЦІЇ 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. Усе це свідчить 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 лише поверхневого шару металу із подальшим 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.

Поверхневі шари деталі швидко нагріваються вище критичних точок, і створюється різкий градієнт температури за глибиною зразка (рис.14.1). Якщо нагрівання перервати і провести швидке охолодження, то шар металу (I), нагрітий вище температури A_{c3} , одержить повне га-

ртування: шар (II), нагрітий вище A_{C1} , але нижче A_{C3} , –

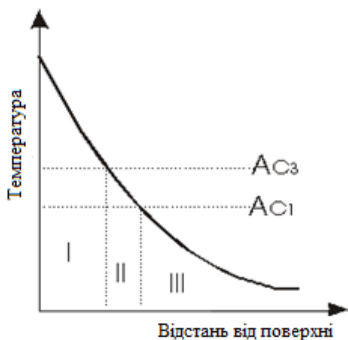


Рисунок 14.1 – Розподіл температури за глибиною зразка при поверхневому гартуванні

неповне гартування, а осердя (III) або зовсім не нагріється, або нагріється тільки нижче A_{C1} 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 (індуктором), 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 осерді. Практично вважають, що струм проходить 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.

Із 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 окиснення та утворення окалини; в) мінімальне жолоблення; г) глибина

загартованого шару може досить точно регулюватися. Основна умова правильного і по можливості рівномірного індукційного нагрівання – створення для кожної деталі індуктора відповідної форми.

Поверхневому гартуванню піддають звичайні вуглецеві сталі із вмістом вуглецю 0,4 % і вище.

14.2. Хіміко-термічна обробка

14.2.1. Процеси, що відбуваються під час обробки

При хіміко-термічній обробці деталей розміщують у середовищі, що містить елементи, здатні дифундувати у метал.

У випадку газового оточення (найбільш поширений випадок) при хіміко-термічній обробці відбуваються три елементарних процеси.

Перший процес – *дисоціація* – відбувається 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.



Рисунок 14.2 – Зміна концентрації елемента, що дифундує за глибиною

Другий процес – *абсорбція*. Відбувається на межі газ-метал і полягає в поглинанні (розчиненні) поверхнею вільних атомів. Цей процес можливий лише у 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 буде являти собою товщину шару. Це буде саме так, якщо елемент, що дифундує, утворює із металом систему безперервних твердих розчинів. Якщо насичувальний елемент В 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 В, що дифундує) відповідає діаграма стану, зображена на рис. 14.3, і що насичення відбувається при температурі t_1 . Якщо процеси дисоціації, абсорбції і дифузії відбуваються досить активно упродовж достатнього часу, то на поверхні може утворитися шар твердого розчину

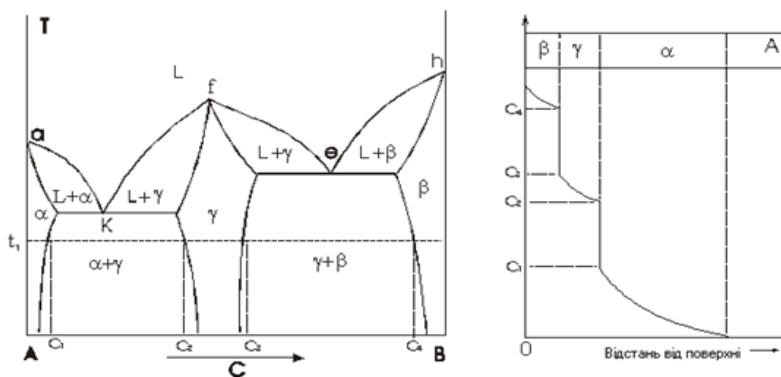


Рисунок 14.3 – Сплави з обмеженою розчинністю і хімічними сполуками: діаграма стану, розподіл концентрації дифундувального елемента і будова шару

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 межах поділу шарів концентрація змінюється стрибкоподібно відповідно до умов рівноважного співіснування фаз, як це впливає із діаграми стану, наведеної на рис. 14.3.

Тривалість процесу хіміко-термічної обробки визначається необхідною глибиною дифузійного шару.

14.2.2. Цементация сталі

При цементации відбувається поверхнєве насичення металу вуглецем. Оскільки для цементации беруть низьковуглецеву сталь, то серцевина виробу залишається м'якою і в'язкою.

Розрізняють два види цементации: *тверду і газову*.

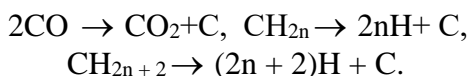
При *твердій цементации* деталі запаковують у ящик, наповнений карбюризатором – деревним вугіллям із різними добавками. У ящику у проміжках між шматочками вугілля є повітря, кисень якого при температурі процесу (1173–1223 К) з'єднується з вуглецем і утворює окис вуглецю СО (утворюється саме СО, а не СО₂, 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 цементации процес проходить з утворенням газової фази.

Процес твердої цементации – досить тривала операція, що займає, залежно від необхідної глибини цементации, часто не один десяток годин. Збільшення швидкості цементации досягається застосуванням цементации в газових середовищах.

При *газовій цементації* герметично закрита камера печі наповнена цементувальним газом. Час на прогрівання ящика та карбюризатора при цьому способі цементації не затрачується, і швидкість цементації (одержання заданої глибини шару) зростає. Зараз газова цементація є для масового виробництва основним процесом цементації, і лише для дрібносерійного або одиничного виробництва використовують більш простий спосіб твердої цементації.

Газова цементація здійснюється в безперервно діючих конвеєрних печах. Цементувальними 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 істотно зростає з підвищенням температури.

Вміст вуглецю у 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 %).

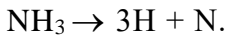
Таким чином, на поверхні вміст вуглецю відповідає проекції точки, що лежить на лінії SE діаграми залізо – вуглець при даній температурі, і потім поступово спадає з віддаленням від поверхні виробу, доходячи до вихідного вмісту вуглецю в сталі, що цементується. Дифузійний шар являє собою аустеніт змінного 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 подальшої 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. У системі Fe-N можливе утворення таких фаз:

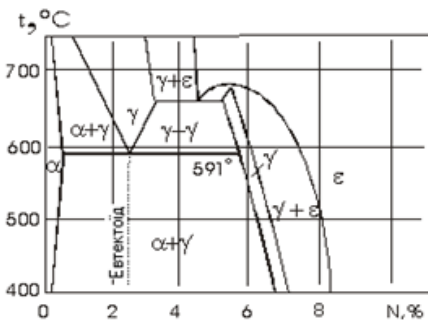


Рисунок 14.4 – Діаграма стану Fe-N

α-азотистий ферит, що містить у розчині 0,1 %N при 864 К і близько 0,01 % при кімнатній темпера-

турі; γ-азотистий аустеніт, що існує як рівноважна фаза лише вище евтектоїдної температури (864 К); γ'-нітрид Fe₄N, фаза впровадження з ГЦК-ґраткою; ε-нітрид Fe₃N,

теж фаза впровадження, що має гексагональну структуру.

Із 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.

Наявність алюмінію в сталі, крім нітридів перелічених елементів, може викликати утворення нітриду AlN , ковалентні зв'язки в якому обумовлюють дуже високу його термічну стійкість.

В азотованому шарі наявні різні азотисті фази відповідно до діаграми Fe-N і температури процесу.

При температурі азотування нижче евтектоїдної (864 К) азотований шар складається із трьох фаз: ϵ , γ' і α .

Ізотермічний перетин діаграми Fe-N при температурі вище евтектоїдної (873–923 К) показує, що при азотуванні за цих температур можливе утворення чотирьох фаз: ϵ , γ , γ' і α . При повільному охолодженні із цих температур γ -фаза (азотистий аустеніт) розпадається при 864 К 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, напри-

клад, 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) достатньо 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 світільного 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 цементациї, 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 середньо-вуглецевих сталей. Його проводять у ціаністих солях (40 % KCN – 60 % NaCN) при 843 К тривалістю 0,5–3 год. Сталь насичується азотом і значно меншою мірою 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 легированих сталей. Ціанування проводять у розплавлених солях приблизно такого складу: 40 % NaCN; 40 % NaCl; 20 % Na_2CO_3 (для температур 1093–1123 К), або 6 % NaCN; 80 % $BaCl_2$; 14 % NaCl (для температур 1173–1223 К).

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 цього складу, насамперед 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).

Порівняно 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» вигляду 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 т. ін. Комбіновані процеси, що полягають в одночасному насиченні хромом і алюмінієм, або хромом і вольфрамом, називають хромоалітуванням, хромовольфрамуванням 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). У результаті реакції металізатора із HCl або Cl_2 утворюється летка сполука хлору з металом (AlCl_3 , CrCl_2 , SiCl_4 і т. 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 проходить 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 значному 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.

Однією з основних властивостей дифузійно-металізованої поверхні є висока жаростійкість. Тому жаростійкі деталі з робочими температурами до 1273–1373 К виготовляють із простих вуглецевих сталей із таким алітуванням, хромуванням або силіціюванням.

14.3. Сучасні методи модифікації поверхні металів

14.3.1. Класифікація методів модифікації поверхні

Вищевикладені методи хіміко-термічної обробки матеріалів широко застосовуються на практиці, однак їх можливості практично вже вичерпані. Зараз інтенсивно досліджуються нові методи впливу на стан поверхні для 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 уведення в будь-який матеріал різноманітних легуючих домішок у строго 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.Цідва 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 із 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 оброблюваної поверхні. 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 становлять процеси взаємодії імпульсних ($Q = 10^6 - 10^9 \text{ Вт/см}^2$, $\tau < 10^{-9} \text{ с}$) високоенергетичних електронних пучків із поверхнею неорганічних матеріалів, особливо металів і сплавів. Варіюючи швидкість нагрівання або охолодження, можна змінювати структурний і фазовий склад поверхневих і приповерхніх 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 такі 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 значного впливу на рух іонів, неістотні і процеси непружного зіткнення з ядрами речовини. Через велику різницю 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 набуває безперервних значень, 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 випадках 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 енергетич-

ний поріг зсуву атома зі свого положення рівноваги E_a), то в кристалах виникають точкові дефекти. Якщо ж вона у багато разів перевищує E_a , то первинно вибитий атом, рухаючись у речовині, сам створює дефекти, які розміщуються уздовж його треку. Надалі вони можуть змінюватися: мають місце їх відпалювання, скупчення і т. ін.

14.3.3. Глибина проникнення іонів у 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 приділена розрахункам і експериментальному визначенню пробігів для високоенергетичних іонів ($E > 1$ 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 кілоелектрон-вольт.

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 із 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 відрізнятися від пробігів в аморфних матеріалах (так зване **явище каналювання**). Якщо іони влітають під критичними кутами до поверхні монокристала, то вони попадають у центральну

частину одного з каналів, де їх ядерне гальмування зменшується (рис. 14.5). Значення критичних кутів каналювання залежать від енергії частинок і параметрів кристалічних ґраток матеріалу.

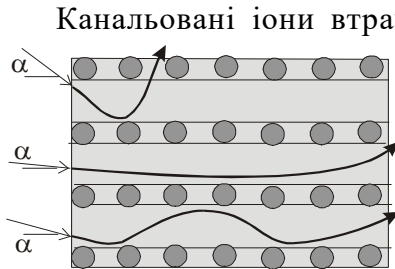


Рисунок 14.5 – Траскторії каналюваних іонів, що влітають у кристал під різними кутами α

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 більш складним.

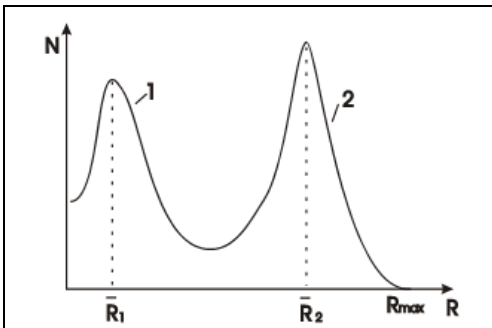


Рисунок 14.6 – Розподіл іонів, упроваджених в орієнтований монокристал за глибиною для хаотичної (1) і добре каналюваної (2) частин пучка

Теоретичні розрахунки показують, що при одній і тій самій 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 із речовиною

При опроміненні твердого тіла важкими іонами з відносно високими енергіями переважаючим механізмом утворення структурних ушкоджень є каскади атомних зіткнень (у випадку електронів каскадні процеси мають місце при енергіях не менших 10 МеВ, 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.

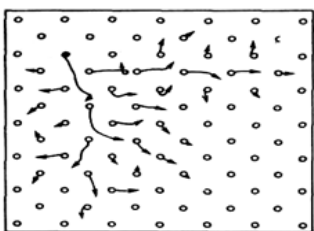


Рисунок 14.7 – Початкова фаза розвитку зіткнень в алюмінії. ПВА (чорний кружечок) мав початкову енергію 100 еВ і рухався в площині (100). Стрілками показані напрями руху атомів

мають більше ніж у 3 рази.

Кожний каскад схематично можна подати у вигляді набору окремих ланцюжків заміщень (динамічнихк-

Динамічні процеси в каскаді мають анізотропний характер. Ланцюжк-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 міні-

раудіонів 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 й у рідкісних випадках – малімжвузлові кластери).

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 лише при відносно високих температурах. Радіаційний відпал пояснюється спонтанною рекомбінацією і не залежить від температури. Зокрема, рекомбінація пар Френкеля відбувається в режимі радіаційного відпалу. Вакансія і міжвузловий атом

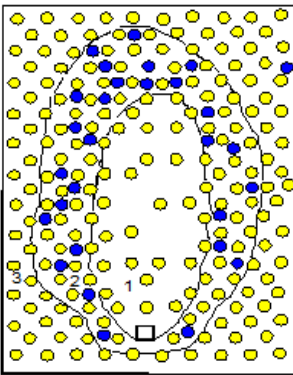


Рисунок 14.8 – Структура зруйнованої області.

Квадрат – початкове положення ПВА: 1 – збіднена зона; 2 – зона, насичена атомами (чорні кружечки); 3 – незруйнована ґратка

взаємно знищуються, якщо наближаються на критичну відстань, яка залежить від виду конкретної кристалічної ґратки. Кінетика цих процесів визначає дефектну структуру ґратки після опромінення.

Надалі надлишкові вакансії в збідненій зоні можуть поводитися подвійно: частина з них коагулює у вакансійні кластери розміром порядку 1–2 нм, інші поєдную-

ються в дислокаційні петлі. При розвитку каскадів атомних зіткнень значну роль відіграє процес каналювання. Внаслідок каналювання атом віддачі сповільнюється поступово, віддаючи свою енергію великій кількості вторинних атомів. При цьому жоден із 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 руйнівне каналювання, колитраєкторія руху має такий самий вигляд, як і при звичайному каналюванні, але частинки, що рухаються, передають атомам ґратки енергію, яка перевищує поріг зсуву. У результаті виникають ланцюжки зіткнень, які приводять до утворення точкових дефектів.

Наступним важливим каналом релаксації структурних порушень ґратки поблизу треку швидкої частинки є перенесення атомів. У каскаді атом-атомних зіткнень лише невелика частина енергії затрачається на утворення пар Френкеля. Основна ж її частка виділяється у вигляді теплоти. Температурне поле каскаду надає перенесенню дифузійного характеру і здатне інтенсифікувати масоперенесення.

Однак міграція атомів усередині каскаду може відбуватися й у динамічному режимі. Експерименти показують, що процеси масоперенесення в каскаді та поблизу його проходять набагато інтенсивніше, ніж це впливає з уявлень про термостимульовану дифузію атомів в області, яка насичена парами Френкеля. Установлено, 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, напрямки яких випадковий.

Іншим каналом перенесення 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 й інших неоднорідностей, тобто перешкоджати утворенню їх скупчень.

Останніми роками 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} спісля декількох десятків або сотень зіткнень в області каскаду встановлюється максвелівський розподіл атомів і надалі відбувається охолодження за законами класичної теплопровідності. На цьому етапі каскад називають тепловим піком.

14.3.5. Проходження електронів крізь речовину

Для зміни фізико-хімічних властивостей металів і сплавів застосовують електронні сильнострумові пучки з енергією від 10^5 до 10^6 еВ. Як і для іонів, втрати енергії

електронів тут обумовлені іонізацією та збудженням зв'язаних електронів мішені. Разом із 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 відігравати електромагнітне випромінювання в електричному полі ядер гальмівної речовини. Однак у зазначеному діапазоні енергій гальмівної випромінювання 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 самої енергії.

Для теорії і практики радіаційної обробки поверхні металів та сплавів важливо знати не лише пробіги, але й розподіл поглиненої дози за глибиною.

Зараз використовують два підходи до розв'язування цієї задачі, які дають приблизні 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 рів-

няння Больцмана, що являє собою вираз для балансу частинок в елементарному об'ємі.

Як впливає з розрахунків, відмінною рисою взаємодії електронів із 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. Цей факт має велике практичне значення для вивчення взаємодії електронів із 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 зменшується, 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 із подальшим швидким охолодженням. Температурно-фазові зміни тут визначаються кінетикою охолодження розплаву поблизу точки фазового переходу.

Необхідно 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 потужнононаносекундного 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 випаровування 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 зразка. Розрахунки показали, що для енергії іонів в інтервалі 500 – 1000 кеВ оптимальна густина струму не перевищує 150 А/см² 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 деяких інших), а також до структурних перетворень у легованому матеріалі. Народження нових сполук проходить паралельно процесам дефектоутворення, в результаті чого з'являються мікровключення, 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 праць 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 Ta₄N₆, який важко одержати звичайним шляхом. Цей нітрид надзвичайно стабільний при високих температурах і стійкий до окиснювання.

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 C₂⁺ ($E = 90 \text{ MeV}$) приводить до утворення ниткоподібних кристалів Al₄C₃ 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 Fe₂C, що при подальшому відпалі в інтервалі температур 576–976 К перетворюється в цементит Fe₃C. У результаті впровадження іонів азоту спостерігається виділення нітриду ϵ -Fe₃N, що зберігає свою стійкість до температури 876 К.

Для пояснення фазових і структурних перетворень використовують модель термічних піків. Упроваджуваний іон утворює каскад зіткнень, уздовж яких виникає «гаряча» зона, де кінетична енергія атомів значно вища від 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 й енергії імплантованого 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, що завжди наявна у залізі, сприяє утворенню після відпалу при 870 К сполуки титану з вуглецем у вигляді карбіду титану TiC.

При взаємодії потоку заряджених частинок із поверхнею можуть не лише утворюватися хімічні сполуки, але й відбуватися поліморфні перетворення. Так, структурні перетворення були виявлені при опроміненні плівок нікелю, що містять 3 % С і 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 → ГЦУ, а при опроміненні іонами фосфору – перетворення типу ГЦК → аморфна фаза.

Іонне опромінення може викликати фазове перетворення ГЦК → ОЦК, що спостерігалось в сплавах на ос-

нові заліза при опроміненні їх іонами заліза. При імплантації заліза (ферит) іонами азоту з дозою від $1 \cdot 10^{16}$ до $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ з'являється γ -аустеніт. При дозі $4 \cdot 10^{16} \text{ с} \cdot \text{м}^{-2}$ з'являється також мартенситна фаза, яка при нагріванні до 426 К переходить у тетрагональну ОЦК-структуру $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. Цей нітрид заліза має низку 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'ємноцентрована-тетрагональна фаза, що відповідає α' -мартен-ситному 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 подальшого високотемпературного відпалювання утворюються γ' -фаза Ni_3Al , Ni_2Al та стабільна фаза NiAl .

Вивчено зміну дислокаційної структури приповерхневих шарів після іонної імплантації міді з початковою густиною дислокацій $5 \cdot 10^8 \text{ см}/\text{см}^3$, 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 низкою особливостей.

По-перше, спостерігається безліч дислокаційних петель (радіус петель не перевищує 30нм) вакансійного та міжвузлового типів. Із віддаленням від поверхні загальна густина петель спадає, але при цьому відносна частка петель вакансійного типу зростає, а міжвузлового— спадає.

По-друге, дислокаційна структура неоднорідна за глибиною зразка і змінюється від хаотичної до сітчастої та складних дислокаційних переплетень. Місцями вона набирає ніздрюватого характеру. Середня густина дислокацій становить 10^{10} см/см³ 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 ніж 20 мкм.

Дислокаційні петлі вакансійного та міжвузлового типів виникають внаслідок конденсації точкових дефектів радіаційного походження. Іншим джерелом петель міжвузлового типу можуть бути імплантовані атоми впровадження. Дислокаційна структура, що формується, особливо ніздрюватого характеру, безумовно, має нерадіаційне 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 зазначалося, енергія імплантованих 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 ме-

тастабільні кристалічні, а також аморфні структури. Передумовою для утворення аморфних шарів служить те, що окремі каскади зсувів накладаються один на одній і при високій густині імплантованих іонів (більше 10^{16} см⁻²), можуть аморфізувати весь поверхневий шар.

Зараз отриманий досить великий експериментальний матеріал з імплантації іонів металоїдів у метали. Так, досліджена імплантація 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 імплантованих 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 імплантації 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 такого емпіричного правила: бінарні аморфні сплави утворюються при іонній імплантації, 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, за яких аморфні фази утворюються обов'язково.

Потрійні сплави металів із металоїдами вивчені мало. Цікаво, що, наприклад, залізо зберігає кристалічну структуру доти, доки атомна концентрацій вуглецю не переви-

щує 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 самий 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 лише при атомній концентрації титану, близькій до 33 %. Це дуже важливо, тому що вуглець часто наявний у залізі.

14.4.3. Мікротвердість

Випробування на твердість є поширеним способом визначення механічних характеристик матеріалів. Знання твердості матеріалу не лише дозволяє робити висновки про зносостійкість, коефіцієнт тертя, пластичність та міцність досліджуваних матеріалів, а й дає можливість реєструвати структурні та фазові зміни. Необхідно зазначити, що надійна інтерпретація результатів вимірювання мікротвердості неможлива без проведення структурних і фазових досліджень. До основних факторів, що приводять до зростання 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 по можливості меншим.

При вивченні поверхневих і приповерхневих шарів металів і сплавів, підданих впливу електронних пучків, гли-

бина 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 із мікротвердості модифікованих поверхонь зі з'ясуванням причин цієї зміни.

Так, при імплантації іонів бору в берилій із дозою $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ 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 раза. 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 й впливають на твердість легованого шару.

Імплантація іонів аргону ($E = 100 \text{ кеВ}$, доза – 10^{18} см^{-2}), хімічно нейтрального стосовно молібдену, більше 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 ВК6 іонів азоту відбувається збільшення мікротвердості, що зв'язують із утворенням у поверхневому шарі як дефектної структури, так і фази типу N-мартенситу в кобальті.

Мікротвердість легової 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 раза на поверхні і спадає за глибиною легованого шару незалежно від виду впроваджуваного іона (рис. 14.9 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. 14.9 б) на глибині 30–35 мкм спостерігається максимальне значення мікротвердості.

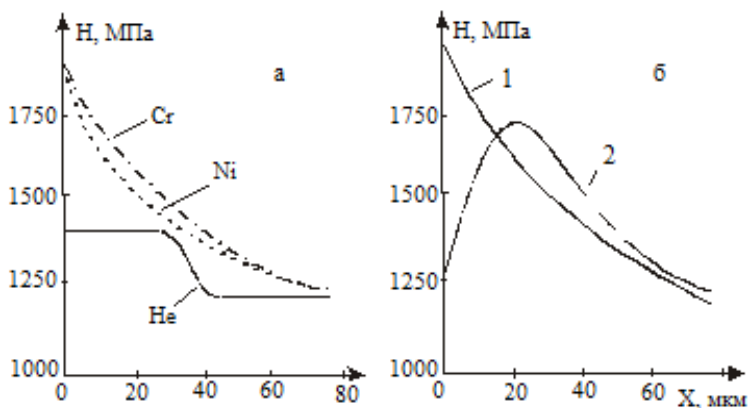


Рисунок 14.9 – Зміна мікротвердості за глибиною легованого шару сталі 0X16N15M3B залежно від виду імпантованого іона (а) і відпалу (б): 1 – сталь після імпантації; 2 – сталь після імпантації іонів хрому і відпалу

Основне розходження між електронними та іонними пучками, що спостерігається при взаємодії їх із поверхнею твердого тіла, полягає в ступені і глибині теплового впливу. У зв'язку з тим, що пробіг електронів у металах і сплавах значно більший від 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

швидке нагрівання (до температури плавлення і вище) приповерхневих шарів значної товщини, подальше охолодження яких із досить значними швидкостями, як правило, приводить до істотних змін структури та властивостей опроміненого матеріалу.

У ряді вуглецевих та легованих сталей спостерігається підвищення мікротвердості поверхні у 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. 14.10). Утворюються дві зони з підвищеною мікротвердістю і дрібнозернистою структурою, розділені зонами зі зниженою мікротвердістю. Така зміна мікротвердості за глибиною опроміненої зони пов'язана зі структурними перетвореннями, що виникають при охолодженні. До кінця імпульсу температура на поверхні сталі вища від температури плавлення, а швидкість

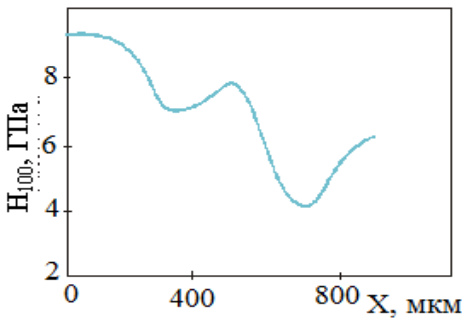


Рисунок 14.10 – Зміна мікротвердості сталі У7А за глибиною після оброблення потужними електричними пучками

нагрівання та охолодження поверхневого шару становить 6 – 10^6 К/с. Таким чином, у результаті гартування з рідкого стану на поверхні утворюється мартенсит з ультрадрібнодисперсним зерном. Причина утворення другої мартенситної зони з підвищеною мікротвердістю пов'язана зі звичайним гартуванням цієї області із твердого стану, а формування областей із мен-

шою твердістю, очевидно, обумовлено процесами відпускання.

Таким чином, за допомогою безперервних й імпульсних іонних та електронних пучків можна змінювати міцнісні властивості поверхневих і приповерхневих шарів металів і сплавів, не змінюючи геометричних параметрів виробів і зберігаючи при цьому необхідні властивості глибинних областей оброблювального матеріалу.

14.4.4. Корозійна стійкість

Одержання корозійностійких 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 насамперед були вивчені властивості заліза після імплантації іонів перелічених вище елементів.

Електрохімічні властивості поверхні заліза після імплантації іонами хрому мало відрізняється від властивостей об'ємнолегованого хрому 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 позити-

вних значень. При забезпеченні 25 % 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, молибденом, 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 порівняно із залізом корозійну стійкість.

Можлива також й іонна імплантація свинцю, який за нормальних умов зовсім не розчинний у залізі. Іони свинцю помітно гальмують 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. Одним із 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 у 20 % 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 варію-

вання 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

На сьогодні лазерні технології широко використовують у промисловості для різання, свердління різноманітних матеріалів, враховуючи надтверді (алмаз, корунд та ін.), розмірної обробки монокристалів у мікроелектроніці, імплантації домішок у поверхневий шар та термічної обробки поверхні для їх зміцнення та додання їм інших корисних властивостей. Застосування лазерів тут обумовлено надзвичайно високою концентрацією енергії випромінювання і трансформацією світлової енергії в теплову на поверхні зразка.

У промисловості широко використовують лазерне гартування сталей. Застосовують цей метод, коли необхідно загартувати окремі ділянки виробу, інколи 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 вглиб металу здійснюється шляхом теплопровідності. Після припинення дії лазерного випромінювання відбувається гартування нагрітих ділянок, завдяки інтенсивному відведенню теплоти вглиб металу (самогартування). Швидкість охолодження звичайно становить 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 по-

верхні метали і, отже, підвищення ефективності лазерного нагрівання на поверхню наносять плівки сульфідів (Fe_2S_3), фосфатів ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), а також сажі, колоїдний розчин вуглецю в ацетоні та інші неметали і фарби.

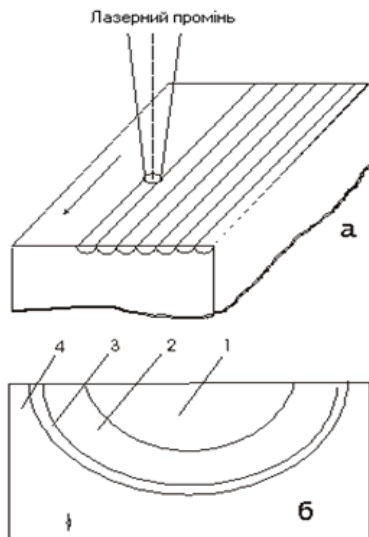


Рисунок 14.11 – Схема зміцнення поверхні неперервним лазерним опромінюванням (а). Схема будови зони зміцнення (б): 1 – зона плавлення; 2 – зона термічного впливу; 3 – зона неповного гартування; 4 – початкова структура

Нагрівання може здійснюватися лазерами імпульсного та безперервного випромінювання. При безперервному режимі зона лазерного впливу має форму смуги шириною до 3 мм (рис. 14.11 а). 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 $(2-6) \cdot 10^4$ 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 середньовуглецевих (0,35–0,45 %С) сталей за товщиною зони лазерного впливу включає (рис. 14.11б)зону плавлення, щоскладається частіше з дендритних кристалів мартенситу, з максимальною твердістю (Н 800–850); зону термічного впливу, яка складається з азотисто-вуглецевого мартенситу у верхній частині (Н 800), що зазнала повного відпалу, ізі структури мартенсит + ферит у нижній частині, що не зазнала повного гартування; зону відпускузі зниженою твердістю (Н 500–650); зону вихідної структури і твердості.

Поверхнєве гартування при нагріванні лазером без оплавлення підвищує зносостійкість сталей у 2–4 рази (залежно від сталі).

Лазерну обробку успішно застосовують для поверхневого зміцнення сірого, ковкого та високоміцного чавунів. Завдяки оплавленню поверхні та утвореннюледебуритного і мартенситного підшарів твердість на поверхні досягає Н 750–900.За 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 імплантата й обробляють лазерним випромінюванням цю поверхню в режимі розплавлення. Інший спосіб полягає в тому, що в зону розплавлення вносять порошоквий імплантат. Результат лазерної імплантації близький до іонної та електронної імплантації.

РОЗДІЛ 15

НЕМЕТАЛЕВІ МАТЕРІАЛИ

До неметалевих матеріалів належать полімерні, органічні і неорганічні матеріали: різні види пластичних мас, композиційні матеріали на неметалевій основі, каучук і гума, клеї, герметики, лакофарбові покриття, а також графіт, скло, кераміка. Їх різноманітні властивості широко використовуються на практиці. Основою неметалевих 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 співполімери). Відносна молекулярна маса полімерів становить від 5 000 до 1 000 000. Між атомами, що входять до основного ланцюжка, діють міцні ковалентні зв'язки, а молекули зв'язані або силами Ван-дер-Ваальса, або водневими зв'язками. Властивості полімерів визначаються не лише хімічним складом молекул, але й їх будовою та взаємним розміщенням.

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 **карбонланцюгові** полімери, де основний молекулярний ланцюжок

утворений лише атомами вуглецю, та *гетероланцюгові*, де в молекулярному ланцюжку наявні атоми інших елементів. Останні істотно змінюють властивості полімеру. Так, атоми кисню сприяють підвищенню гнучкості ланцюжка, атоми фосфору та хлору підвищують вогнестійкість, атоми сірки надають газонепроникності, атоми фтору, навіть у вигляді радикалів, надають полімеру високої хімічної стійкості тощо. Органічними полімерами є смоли та каучук.

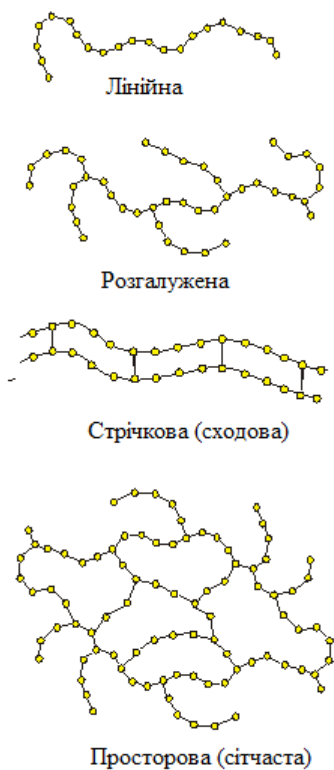


Рисунок 15.1 – Можливі

форми макромолекул полі-
мерів

Елементоорганічні спо-

луки містять у складі основ-
ного ланцюжка неорганічні атоми (Si, Ti, Al) і органічні
радикали (CH₃, C₈H₅, CH₂). Ці радикали надають матеріалу
міцності й еластичності, а неорганічні атоми надають під-
вищеної теплостійкості. Представниками їх є кремнієорганічні
сполуки. У природі таких полімерів немає.

До **неорганічних** полімерів належать силікатне
скло, кераміка, слюда, азбест. Їх основу складають окси-
ди кремнію, алюмінію, магнію, кальцію та ін. У силі-
катах існують два типи зв'язків: атоми в ланцюжку з'єд-
нані ковалентними зв'язками (Si-O), а ланцюжки між со-
бою – іонними зв'язками. Неорганічні полімери відрізня-
ються більш високою густиною, високою теплостійкіс-
тю. Однак скло і кераміка крихкі, погано переносять ди-
намічні навантаження. До неорганічних полімерів нале-
жить також карболанцюговий полімер – графіт.

Різноманітність властивостей полімерів обумовлено
структурою макромолекул. За формою макромолекул полі-
мери поділяють на **лінійні, розгалужені, стрічкові (схо-
дові), просторові або сітчасті** (рис. 15.1). Лінійні макро-
молекули полімеру являють собою довгі зигзагоподібні або
закручені в спіраль ланцюжки. Гнучкі макромолекули з ви-
сокою міцністю уздовж ланцюжка та слабкими міжмолеку-
лярними зв'язками забезпечують еластичність матеріалу,
його здатність розм'якшуватися при нагріванні, а при охо-
лодженні знову твердіти (поліетилен, поліаміди та ін.).

Розгалужені макромолекули містять відгалуження,
що перешкоджає їх щільному пакуванню (поліізобути-
лен).

Макромолекула сходового полімеру складається із
двох ланцюжків, з'єднаних хімічними зв'язками. Схо-
дові полімери мають більш твердий основний ланцюг і
мають підвищену теплостійкість, більшу твердість, вони

нерозчинні в стандартних органічних розчинниках (кремніеорганічні полімери).

Просторові полімери утворюються при сполученні макромолекул між собою в поперечному напрямі міцними хімічними зв'язками безпосередньо або через хімічні елементи або радикали. У результаті утворюється сітчаста структура з різною щільністю 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. Іншим способом є ланцюгова реакція полімеризації, де участь беруть лише 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 мономеру або полімерними молекулами. Процес продовжується, поки не витрачається ініціатор. Довжина молекули визначається числом молекул мономеру, які можуть

бути приєднані до того часу, поки буде витрачений ініціатор і всі активні молекули прореагують.

За фазовим станом полімери поділяють на аморфні і кристалічні. Електронно-мікроскопічна рентгенографічна спостереження показують, що макромолекули в полімерах розміщуються впорядковано, створюючи стійкі стосовно механічних впливів так звані надмолекулярні структури.

Аморфні полімери однофазні і побудовані з лінійних молекул, зібраних у пачки або у глобули. Пачка складається з багатьох рядів макромолекул, розміщених послідовно один за одним, а глобула – зі згорнутих у клубки ланцюжків. Глобулярна структура полімерів дає невисокі механічні властивості за рахунок крихкого руйнування за межами глобул. При підвищених температурах глобула розвертається в лінійні утворення, що сприяє підвищенню механічних властивостей полімерів. Структури в цих полімерах термодинамічно 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 трапляються і кубічні (наприклад, $C_{10}H_{16}$ – β -модифікація адамантана, структурний клас $Fm\bar{3}m$, $a = 0,945$ нм).

Кристалічні полімери утворюються у вигляді огранованих монокристалів (рис. 15.2), ізотропних і анізотропних (текстурованих) полікристалів, глобулярних криста-

лів. Часто утворюється сферолітна структура (рис. 15.3). Сфероліти складаються із променів, утворених чергуванням кристалічних і аморфних ділянок. Кристалічні структури є термодинамічно стабільними і за відсутності зовнішніх силових полів зберігаються необмежений час (поліетилен, поліпропілен, поліаміди та ін.). Кристалічність надає полімеру більшої твердості і теплостійкості.

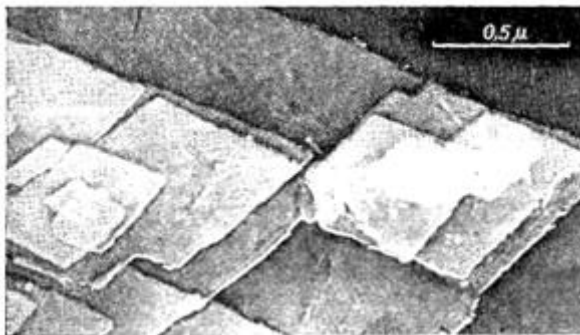


Рисунок 15.2 – Огранювання кристалів поліетилену

Кристалізація полімерів відбувається в певному інтервалі температур. Це пояснюється тим, що, як правило,

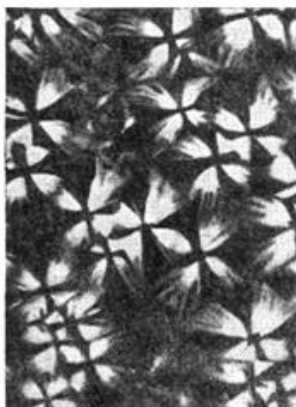


Рисунок 15.3 – Сферолітні структури в поліетиленовій плівці

при низьких температурах полімерні ланцюжки менш рухливі, у результаті чого утворюються лише невеличкі мало стабільні кристали з низькою температурою плавлення. При підвищенні температури рухливість молекул збільшується, отже, утворюються більш великі і досконалі кристали з більшою температурою плавлення. За звичайних умов повної кристалізації не відбувається і структура полімерів залишається двофазною. Сту-

піль кристалічності можна визначити рентгенографічним методом, або калориметричним. В останньому випадку порівнюються зміни ентропії кристалізації досліджуваного зразка і повністю кристалічного полімеру.

Полімери поділяють на полярні та неполярні. Полярність визначається наявністю в їх складі електричних диполів. Першою умовою полярності є наявність у полімері полярних зв'язків (угруповань -C1, -F, -OH), другою – відсутність симетрії в їх структурі. За полярністю зв'язку $C-H < C-N < C-O < C-F < C-Cl$. 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 твердості, теплостійкості, але морозостійкість у полярних матеріалів низька.

Полімери щодо нагрівання поділяють на *термопластичні та термореактивні*. Термопластичні полімери при нагріванні розм'якшуються, навіть плавляться, при охолодженні твердіють; цей процес обернений. Структура макромолекул таких полімерів лінійна або розгалужена.

Термореактивні полімери на першій стадії утворення мають лінійну структуру і при нагріванні розм'якшуються, потім внаслідок проходження 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 неспроможні переходити в газоподібний стан, при нагріванні утворювати в'язкі рідини, або зовсім розм'якшуватися, легко розчинятися. Різний ступінь органі-

зації надмолекулярних структур полімерів приводить до значного розкиду їх 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 притаманний лише полімерам із великою молярною масою, характеризується здатністю матеріалу до значних зворотних змін форми при невеликих навантаженнях (коливаються ланки, і макромолекула набуває здатності 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; незворотне ковзання макромолекул одних стосовно інших призводить до в'язкої течії.

На рисунку 15.4. наведені залежності деформації від температури при сталому напруженні для полімерів (*термомеханічні криві*). Для лінійного полімеру, що не кристалізується (крива 1) область I – область звичайних пружних деформацій ($\varepsilon = 2\text{--}5\%$). 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 їх переорієнтацію в напрямку

мі діючої сили. Після зняття навантаження молекули в результаті дії міжмолекулярних сил набирають вихідної рівноважної форми. Вискоеластичний стан характеризується значними оборотними деформаціями (сотні відсотків). Біля точки t_m , крім пружної та високоеластичної деформації, виникає і пластична.

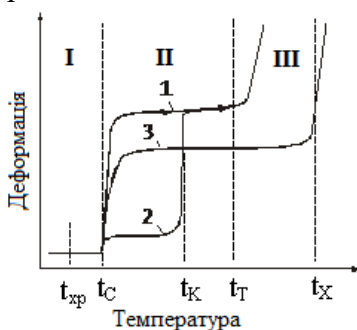


Рисунок 15.4 – Термомеханічні криві некристалічного лінійного (1), кристалічного (2) та рідко сітчастого (3) полімерів (t_c , t_k , t_T , t_x – температури склування, кристалізації, початку в'язкої течії, і початку хімічного розкладання відповідно). I–III – ділянки склоподібного, високо еластичного та в'язкотекучого станів

Кристалічні полімери, нижчі від 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 настає, 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 високоелас-

тичних. Вони виникають за рахунок деякої рухливості сегментів макромолекул. Ці деформації одержали назву вимушено-еластичних, а саме явище – вимушеною еластичністю. Вимушено-еластичні деформації мають місце в інтервалі температур $t_{xp}-t_c$, а при нагріванні вище ніж t_c вони оборотні (рис. 15.5 а). Максимум на кривій відповідає умові $d\sigma/d\varepsilon = 0$ і називається межею вимушеної еластичності $\sigma_{\text{в.е.}}$.

У полімерів із щільною сітчастою структурою під дією навантаження виникає пружна та високоеластична деформація, пластична деформація звичайно відсутня. Порівняно з лінійними полімерами пружні деформації складають відносно більшу частину, високоеластичні деформації набагато менші. Природа високоеластичної деформації, як і в лінійних полімерах, полягає в оборотній зміні конфомації полімерної молекули, але максимальна деформація при розтягуванні звичайно не перевищує 5–15 %.

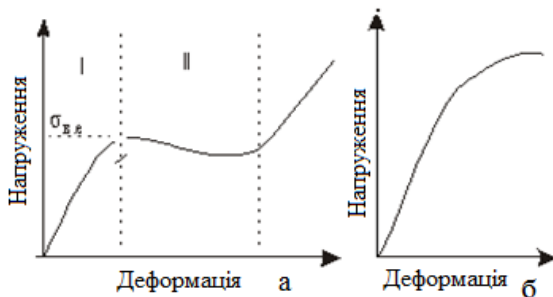


Рисунок 15.5 – Діаграма розтягу: а) склоподібного полімеру; б) полімеру з щільно-сітчастою структурою

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 перетворюється на шийку, процес переходить у третю стадію (ділянка III), що закінчується розривом. За своєю структурою та властивостями шийка відрізняється від вихідного зразка: елементи кристалічної структури тут орієнтовані в одному напрямі.

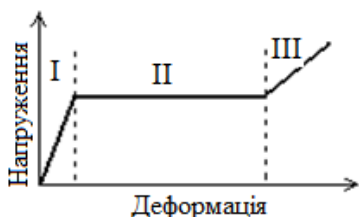


Рисунок 15.6 – Залежність напруження від деформації для кристалічного лінійного полімеру

Рисунок 15.6 – Залежність напруження від деформації для кристалічного лінійного полімеру

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 упорядкованої структури порівняно з неорієнтованими. Після того як досягнутий бажаний ступінь орієнтації, температуру знижують нижче ніж t_c , внаслідок 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 у 2–5 рази, а у перпендикулярному напрямі вона зменшується на 50–70 %. Модуль пружності в напрямі одноосьової орієнтації збільшується приблизно у 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 та інших надмолекулярних структур. Все це вимагає певного часу, і встановлення рівноваги (релаксація) досягається не відразу (від 10^{-4} с до декількох діб та місяців). Напруження залежно 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, спричинену розвитком у масі полімеру різних хімічних реакцій, пов'язаних з окиснюванням, 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 меха-

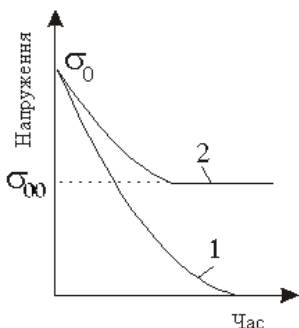


Рисунок 15.7 – Релаксація напруження для розтягнутого лінійного (1) та сітчастого (2) полімерів

нічних напружень.

Якщо переважає деструкція, то полімер розм'якшується, виділяються леткі 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 летких речовин зі всього об'єму речовини.

Стабільні до термодеструкції полімери, що мають високу температуру полімеризації (поліетилен, поліфеноли), а також полімери з полярними замісниками (фторполімери). Стійкі до озону кремнієорганічні сполуки.

Для сповільнення процесів старіння до полімерних матеріалів 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 політетрафторетилен, політрифтор хлоретилен, 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 ґрунтується їх використання як плівкоутворювальні матеріали (клеї, герметики, покриття), а також при одержанні наповнених і аромованих полімерних матеріалів.

Для пояснення адгезії запропоновані такі 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 – **термореактивними, або реактопластами.**

Термопласти випускають як без наповнювача, наприклад поліетилен, органічне скло та ін., так і з наповнювачами у вигляді мінеральних і синтетичних волокон (органопласти).

Термореактивні полімери після тверднення та переходу в термостабільний стан крихкі, тому вони в основному, самотійно не застосовуються, а використовуються як сполучні (матриці) при одержанні полімерних композиційних матеріалів.

Загальними особливостями пластмас є: мала густина (до $2 \cdot 10^3$ кг/м³), низька теплопровідність (0,1–0,3 Вт/(м К), гарні електроізоляційні властивості, висока хімічна стійкість, фрикційні й антифрикційні властивості, значне теплове розширення. Міцність силових пластиків порівнянна з міцністю сталі і навіть вища. Пластмаси мають гарні технологічні властивості. Недоліками пластмас є невисока теплостійкість, низькі модулі пружності порівняно з металами, а для деяких пластмас схильність до старіння.

В основі термопластів лежать полімери з лінійною або слабко розгалуженою структурою. Вони можуть піддаватися повторному переробленню під час нагрівання. Менш термостійкі термопласти вже при 333–343 К різко знижують свої фізико-механічні властивості, більш 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 полі-

мери. Межа міцності термопластів становить 10–100 МПа, модуль пружності $(1,8–3,5) \cdot 10^3$ МПа. Вони добре чинять опір утомленості, їх довговічність вища, ніж у металів.

Розглянемо деякі пластмаси, що широко використовуються.

15.3.2. Неполарні 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 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: набуває більшої міцності і теплостійкості.

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 $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ – 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 з метою, 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 утворення тріщин.

Із полістиролу виготовляють деталі для радіотехніки і приладів, деталі машин, ємності для води та хімікатів, плівки для електроізоляції.

Фторопласт-4 (фторлон-4) політетрафторетилен $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ 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, окиснювачів, а руйнується лише під дією розпавлених 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'язкотекучий стан, що утруднює виготовлення виробів із нього звичайними методами.

Недоліком фторопласту-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 фторопласту-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) політрифторхлоретилен $(-\text{CF}_2-\text{CFC1}-)_n$. Введення атома хлору порушує симетрію ланок макромолекул. Тому матеріал стає полярним, діелектричні властивості знижуються, але з'являється пластичність і полегшується перероблення матеріалу у виробі. Фторопласт-3, повільно охолоджений після формування, має кристалічність близько 80–85 %, а загартований – 30–40 %. Інтервал робочих температур від 168 до 343 К. Він стійкий до дії кислот, окиснювачів, розчинів лугів і органічних розчинників. Модифікований політрифторхлоретилен – 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 від 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 проходить 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 $(-\text{CH}_2-\text{CHC1}-)_n$ – 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, лицювальні 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 $(-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-)$, де метиленові групи $(-\text{CH}_2-)$ 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 окиснення при переробленні. З поліамідів виготовляють шестірні, втулки, підшипники, болти, гайки, шківи та ін.

Поліуретани містять уретанову групу $(-\text{NH}-\text{COO}-)$. 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 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 шестерні, кронштейни, канати, ремені, тканини, плівки, волокна та ін.

Полікарбонат (дифлон)– складний полієфір вугільної кислоти. Це кристалічний полімер, якому при плавленні і подальшому охолодженні можна надати аморфну структуру. Такий матеріал стає склоподібним і прозорим. Полікарбонату притаманна гнучкість і одночасно міцність і твердість у великому діапазоні температур. Полікарбонат хімічно стійкий до розчинів солей, розведених кислот і лугів, маслам; руйнується міцними лугами. З полікарбонату виготовляють гнучкі і міцні плівки, шестерні, підшипники, авто- та радіодеталі тощо. Його використовують в криогенній техніці для роботи в середовищі рідких газів.

Поліарилати– складні гетероланцюгові полієфіри. Їм притаманні висока термічна стійкість і морозостійкість (до 173 К), гарні показники міцності, хімічної стійкості, антифрикційні властивості. Поліарилати використовуються для виробництва підшипників, що працюють у вакуумі без застосування мастильного матеріалу, а також як ущільнювальні матеріали в буровій техніці.

Пентапласт є хлорованим простим полієфіром. Він повільно кристалізується. Міцність пентапласту близька до міцності вініпласту, але він витримує температуру 676 К і добре формується. Пентапласт нехолодотекучий, стійкий до стирання, має задовільні електроізоляційні властивості, водостійкий. За хімічною стійкістю він займає проміжне положення між фторопластом і вініпластом. Із пента-

пласту 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, шестерень, 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 становлять ароматичні поліаміди, поліфеніленоксид, полісульфон і гетероциклічні полімери – полііміди та полібензimidазоли.

Ароматичний поліамід – фенілон – містить фенільні радикали, з'єднані групами $-\text{NH}-\text{CO}-$. Це лінійний гетероланцюжковий полімер, що кристалізується та довго працює при температурі 523–533 К ($t_{\text{пл}} = 703$ К). Фенілон морозостійкий (навіть при температурі рідкого азоту), має підвищену радіаційну, хімічну стійкість та зносостійкість. Із 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 довго-

строково застосовувати при температурах 400–420 К. Має високу хімічну стійкість, низьке водопоглинання, гарні фізико-механічні характеристики. З поліфеніленоксиду виготовляють деталі устаткування, хірургічні інструменти, ізоляцію на високочастотних установках.

Полісульфон – простий ароматичний поліефір, у макромолекулах якого між феніленовими групами є ланки -SO₂ - (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 терморезистивними. 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 поступаються лавсановим. Полііміди є стійкими до дії розчинників, масел, слабких кислот; руйнуються при тривалому впливі киплячої води та водяної пари. 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.

Полібензimidазоли є ароматичними гетероциклічними полімерами. В основному ланцюзі макромолекул утримуються бензimidазольні цикли. Полімери можуть мати кристалічну або аморфну будову, бути термопластичними та термореактивними. Зшита структура виникає при введенні агентів, що зшивають. Полібензimidазоли мають високу термостійкість (температура розкладання на повітрі 573–873 К), гарні міцнісні та діелектричні властивості. Волокна вогнестійкі та термостійкі. Полібензimidазоли застосовують у вигляді плівок, волокон, тканин для спеціальних костюмів. Композити на основі полібензimidазолів можуть використовуватися як абляційні термозахисні матеріали. Одержують також композитні антифрикційні матеріали, що мають високу термостійкість і самозмащувальні властивості.

15.4. Композиційні матеріали

15.4.1. 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 сталеві арматури й утворює своєрідний моноліт у якому бетон сприймає в основному стискальні навантаження, а арматура – розтягувальні. Варто підкреслити, що композит має нові (порівняно 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 ва-

ги. Якщо розділити питому міцність на прискорення вільного падіння, то ми отримуємо 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 винятком є алюмінієво-літєві сплави. Введенням літїю до складу алюмінієвих сплавів вдається знизити їх 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 утомленості у композитах відбувається у 100 разів повільніше, ніж у будь-якому звичайному сплаві.

Широкий спектр найрізноманітніших за властивостями волокон і сполучних матеріалів дозволяє створювати нові композити з заданими властивостями. Досягається це не лише варіюванням складу композитів, але і шляхом оптимального розташування волокон у каркасах майбутніх виробів.

Залежно 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, кремнієорганічні, 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 поділити 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.

У 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/мм², а діаметром 2,5 мкм – уже 560 кг/мм². 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, карбиду кремнію. Так, вуглецеві волокна, будучи в 5 разів легші від сталі, у 3 рази перевершують міцність її кращих сортів.

У 1971 році американська компанія «Дюпон» виготовила перші партії армідних волокон типу *кевлар*. За своєю хімічною структурою кевлар близький до капрону і нейлону, але якщо ті формують із розплаву, то армідні волокна отримують розчиненням синтетичних смол у сірчаній кис-

лоті з пропусканням розчину через фільтри діаметром у соті частини міліметра. Після спеціальної термообробки волокно набуває високої міцності й твердості. З волокон кевлару виготовляють тканини найрізноманітнішого плетіння – одношарові та багатшарові, із простим і складним переплетеннями, що забезпечує потрібні експлуатаційні властивості майбутнього композиційного матеріалу.

Останнім часом поряд із синтетичними волокнами у виробництві композитів використовують безперервні базальтові волокна. Однак лідером серед армуючих матеріалів є скляне волокно.

У скловолокнітах як зміцнювач використовують 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, розміщених орієнтовано окремими пасмами і ретельно склеєних зв'язувальним полімером. Це забезпечує високу міцність склопластика.

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.

Азбоволокніти виготовляються на основі фенолоформальдегідних смол з наповнювачем з волокон азбесту. Перевагою азбоволокнітів є підвищена теплостійкість (понад 470 К), стійкість до кислих середовищ і високі фрикційні властивості. Азбоволокніти використовують для виготовлення гальмових пристроїв гальмування, кислототривких міскостей, труб.

Волокніти – це композиції з волокнистого бавовняного наповнювача, просоченого фенолоформальдегідним

з'єднувачем. Застосовують для виготовлення деталей, що працюють на вигин і крутіння (рукоятки, шківни, маховики і т.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 отримують різні деталі.

У *склотекстолітах* застосовують як з'єднувачі скляні тканини або неткані орієнтовані матеріали (нитки яких не перегинаються). Склотекстоліт на фенолоформальдегідні з'єднувачі має високі електроізоляційні властивості. Склотекстоліти на основі кремнійорганічних смол мають відносно невисоку механічну міцність, але відрізняються високою теплостійкістю і морозостійкістю, мають стійкість до окиснювачів та інших хімічно активних реагентів, не викликають корозії металів. Епоксидні з'єднувачі забезпечують склотекстолітам найбільш високі механічні властивості й дозволяють виготовляти з них великогабаритні деталі. Великогабаритні деталі також виготовляють зі склотекстолітів на основі ненасичених полієфірних смол.

Залежно від складу, структури і технології отримання 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 металів. 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, будучи 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 скловолокніти на високомодульних волокнах мають питому міцність 95 км.

Склопластики застосовуються в різних галузях техніки. З них виготовляють несучі деталі літальних апаратів, кузови та кабіни автомашин, автоцистерни, залізничні вагони, корпуси човнів, захисні огороження, вентиляційні труби, контейнери та ін.

Гетинакс отримують на основі модифікованих фенольних, аніліноформальдегідних і карбамідних смол та 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 зіспресованої бавовняної тканини, просоченої термореактивними 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 у 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 крезольноформальдегідними смолами, спресованих у листи. Вони мають високі фізико-механічні властивості, низький коефіцієнт тертя і сповна замінюють текстоліт, а також кольорові метали та сплави. Із ДСП виготовляють шестерні, підшипники, шківни, втулки, повзуни лісопилних рам, корпуси на-

сосів, деталі автомобілів і залізничних вагонів, човнів, деталі текстильних машин, матриці для штампування. Недоліком ДСП є чутливість до вологи.

Азботекстоліт містить 38–43 % зв'язувального, інше – азбестова тканина. Азботекстоліт є конструкційним, фрикційним і термоізоляційним матеріалом. Найбільш високу теплостійкість має матеріал на кремнійорганічній зв'язці (573 К), а механічна міцність вища у фенольних азбопластиків. З азботекстоліту виготовляють лопатки ротаційних бензонасосів, фрикційні диски, гальмові колодки. Азботекстоліт 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).

15.4.2. 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 удвічі вища, ніж алюмінієвих сплавів і в 8–9 разів вища, ніж у сталях. Одним із 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 переважно 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 із матрицями з полімерних смол не перевищують 473 К.

15.4.3. Газонаповнені пластмаси

Газонаповнені пластмаси складаються із твердого полімера – з'єднувача, яке утворює стінки комірок, або пори наповнені газом-наповнювачем. Використовують як терморективні, так і термопластичні полімери. Така структура обумовлює надзвичайно малу густину і високі теплозвукоізоляційні характеристики матеріалу. Газонаповнені пластмаси поділяють на пінопласти, поропласти та стільнікопласти.

Пінопласти – матеріали, де газоподібні наповнювачі ізольовані один від одного тонкими шарами полімера. 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 поширеними термопластичними пінопластами є пінополістирол і пінополівінілхлорид, які можуть використовуватися при температурах 213–333 К. Терморективні 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 наявні в них газоподібні включення вільно з'єднані 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, поліамідним та ін. з'єднувачами), що 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 конструкції, під час створення зовнішнього теплозахисту та теплоізоляції космічних кораблів, посудин у криогенній техніці, в антенних обтічниках літаків тощо.

15.4.4. Композити з керамічною основою

До керамічних композитів належить широкий клас матеріалів, основу яких становить кераміка, що утворюється в процесі спеціальних технологічних процесів.

Широкого застосування набули вуглець-вуглецеві композити, які також відносять до керамік. Тут вихідною сировиною для матриці служать термореактивні полімерні смоли. Ними просочують вуглецеві волокна, потім вони укладаються у заданому напрямі й нагріваються в інертному середовищі. Смола обвуглюється, перетворюючись у вуглець. Суміш волокон і вуглецю, що отримали, знову просочують полімерними смолами і обвуглюють. Опера-

цію повторюють кілька разів. У результаті одержують матеріал, що зберігає міцність до температури 2273 К. Одним із основних недоліків вуглець-вуглецевих композитів є здатність до окиснення 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 лише за хімічним складом, а й за довжиною: існують ниткоподібні 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 ниткоподібні кристали змішують з порошком, а потім спікають. Довгі волокна просочують суспензією керамічного порошку в рідині й спікають. Якщо як матрицю використовують скло, то композит нагрівають до необхідної в'язкості й відразу пресують виробити.

Якщо в інших типах композитів основне навантаження несуть волокна, то головна роль волокон у керамічних композитах полягає в гальмуванні тріщин у матриці.

Композити на основі карбіду та нітриду кремнію використовують під час виробництва 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.

15.4.5. Металеві композити

Виробництво металокомпозитів почалося з 1970 року, коли в США освоїли випуск борних волокон для армуван-

ня алюмінію. Волокна отримували 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 й рівня адгезії з матеріалом матриці. Згодом вольфрам замінили на вуглецеву основу. Міцність борних волокон становить 300–400 кг/мм². Сьогодні для армування металів усе частіше застосовують волокна з карбіду кремнію та окису алюмінію. Особливий інтерес привертає карбід 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 карбіду кремнію – ніканолу, а також ниткоподібних кристалів карбіду кремнію. Міцність кристалів досягає 1400 кг/мм², при досить високому модулі пружності.

Технологія отримання металокомпозиту передбачає укладання за потрібним профілем волокон і плазмове напилювання на них металу. Багатошарові композити, отримані таким способом, є заготівками для майбутніх деталей.

Ниткоподібні кристали, як правило, просочують розплавом або користуються методом порошкової металургії. Металокомпозити можна піддавати механічній обробці (пресуванню, різанню, фрезеруванню тощо).

15.5.Клеї та герметики

15.5.1. Склад та класифікація плівкоутворювальних матеріалів

Клеї та герметики – це розчини або розплави полімерів, а також неорганічних речовин, які у процесі твердіння утворюють міцні плівки з високою адгезією.

До складу цих матеріалів входять такі компоненти: плівкоутворювальна речовина (переважно термореактивні

смоли, каучук), що 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; затверджувачі та каталізатори для переведення плівкоутворювальної речовини у термостабільний стан; наповнювачі у вигляді мінеральних порошків, що підвищують міцність сполуки, а також зменшують усадку плівки. Для підвищення термостійкості вводять порошки Al , Al_2O_3 , SiO_2 , для підвищення електропровідності – срібло, мідь, нікель, графіт.

Клеї призначені для склеювання різних матеріалів, а герметики – для забезпечення ущільнень і герметизації швів, стиків, ємностей тощо.

Недоліками багатьох клейових сполук є низька тривала теплостійкість (до 623 К), невисока міцність склеювання, схильність до старіння. 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 розмістити в такому порядку: сталь, бронза, алюмінієві сплави, мідь, залізо, латунь.

При склеюванні пластиків кращим клеєм є розчин або розплав цього самого пластика. Якщо пластики неполярні й не розчиняються в розчинниках (поліетилен, фтороп-

ласт-4, поліпропілен), то характер їх поверхні змінюють механічним або хімічним шляхом.

Клеї поділяють на смоляні та гумові. Смоляні клеї можуть бути терморективними і термопластичними. Терморективні смоли дають міцні теплостійкі плівки, що застосовують для склеювання силових конструкцій з металів і неметалевих матеріалів. Клеї на основі термопластичних смол (полівінілацетату, акрилату та ін.) мають невисоку міцність, особливо при нагріванні, і застосовуються для несилових сполучень неметалевих матеріалів.

Гумові клеї відрізняються високою еластичністю і застосовуються для склеювання гуми з гумою або гуми з металами.

Неорганічні клеї належать до високотемпературних.

Герметики повинні мати високу адгезію до металів та інших матеріалів, еластичність та непроникність для різних середовищ, тепломорозостійкість, високу хімічну стійкість. Герметики розділяють на каучукові, каучуково-смоляні та смоляні.

15.5.2. Конструкційні смоляні та гумові клеї

Смоляні клеї. Як плівкоутворювальні речовини в цій групі клеїв застосовують терморективні смоли, що твердіють за наявності каталізаторів й затверджувачів при нормальних або підвищених температурах.

Клеї холодного склеювання, як правило, мають недостатню міцність, особливо при підвищених температурах. При гарячому склеюванні відбувається більш повне твердіння смоли і клейове сполучення набуває міцності і теплостійкості. Теплостійкість підвищують також введенням мінеральних наповнювачів.

Термостійкі клеї отримують на основі ароматичних полімерів, що містять гетероцикли (полібензimidазолів, поліамідів), а також на основі карборанотримувальних по-

лімерів. **Карборани** – це борорганічні сполуки із загальною формулою $B_nC_2H_{n+2}$. За властивостями вони близькі до ароматичних систем. Зараз створені карборанутримувальні 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 й можуть використовуватися в різних кліматичних умовах.

Фенолополівінілацеталеві композиції найбільш широко використовують у клеях БФ. Клеї БФ-2 і БФ-4 – це 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. Унаслідок полярності епоксидні смоли мають високу адгезію до всіх матеріалів. Затвердіння клеїв відбувається за допомогою затверджувачів. Затвердіння смол можна проводити як холодним, так і гарячим способом. Епоксидні клеї гарячого затвердіння є конструкційними силовими клеями. Їх застосовують для

склеювання металів, склопластиків, феритів, кераміки. Для всіх епоксидних клеїв характерні гарна механічна міцність, атмосферостійкість, стійкість до мінеральних масел, високі діелектричні властивості.

Поліуретанові клеї. До складу клею входять поліефіри, поліізоціанати та наповнювач (цемент). При змішуванні компонентів відбувається 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 й 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 азбoplastиків, графіту, неорганічних матеріалів.

Клеї на основі гетероциклічних полімерів. Полібензімідазольні 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 та різні композиційні матеріали.

Гумові клеї. Гумові клеї призначені для склеювання гуми, гуми з металом, склом та ін. Це 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 отримують клей, що самовулканізується (процес вулканізації проходить при нормальній темпера-

тури). Для збільшення адгезії вводять синтетичні смоли (приклад такої композиції клей 88 НП).

15.5.3. Неорганічні клеї

Неорганічні клеї належать до високотемпературних. Вони можуть існувати у вигляді концентрованих водяних розчинів неорганічних полімерів; у вигляді твердих порошоків, що спочатку плавляться, а потім твердіють, і у вигляді дисперсій, що 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 різнорідні матеріали (метали, скло, кераміку).

Керамічні клеї(фрити) є тонкими суспензіями оксидів MgO , Al_2O_3 , SiO_2 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.

15.5.4. Герметики

Герметики застосовують для ущільнення та герметизації клепаных, зварних і болтових з'єднань, палив-

них відсіків і баків, різних металевих конструкцій, приладів, агрегатів.

Тіоколові герметики отримують на основі полісульфідного каучуку. Сірка, що входить до складу основного молекулярного ланцюга, надає плівці високої газо- і паронепроникності. Вони мають високу адгезію до металів, деревини, бетону, стійкі до палива і масел. Термін служби герметиків – 25 років. Їх застосовують в авіаційній і автомобільній промисловостях, суднобудуванні, будівельній техніці.

Анаеробні герметики отримують 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 внутрішовних клепаних і зварених з'єднань. Вони можуть працювати при температурах від 213 до 523 К, стійкі за різних кліматичних умов і витримують вібрацію та удари.

Епоксидні герметики можуть бути холодного й гарячого ствердіння; працюють в умовах тропічної вологості, при вібраційних і ударних навантаженнях; застосовуються для герметизації металевих і склопластикових виробів.

Фторкаучукові герметики тепло-, масло-, паливостійкі, 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 промисловостях.

15.6. Скло

15.6.1. Класифікація скла

До скла відносять, у широкому розумінні слова, усі тверді матеріали із просторовою неупорядкованістю будь-якого параметра. Наприклад, так зване *структурне скло* характеризується неупорядкованістю в розміщенні атомів або молекул, *спіновому склі* відсутня впорядкованість у просторовому розміщенні 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, отриманих у твердому аморфному стані, дуже розширилася. Класифікація твердих аморфних речовин наведена у вигляді схеми на рис. 15.8.

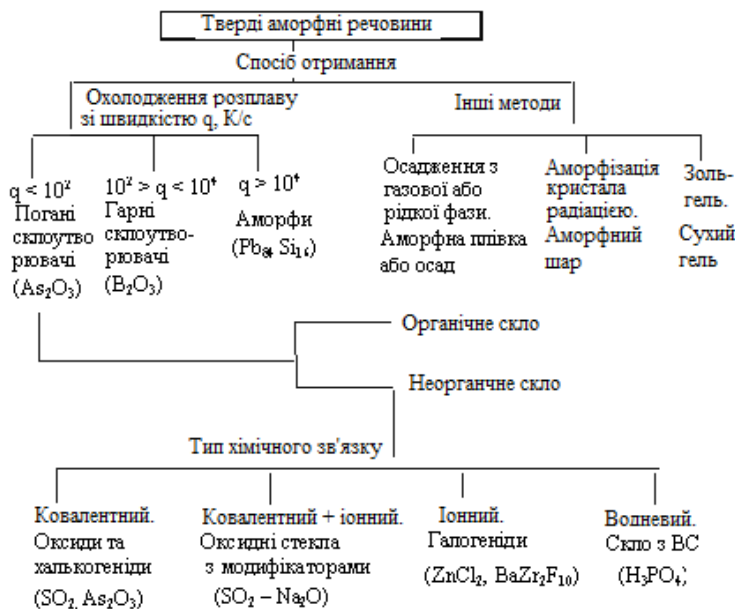


Рисунок 15.8 – Класифікація твердих аморфних речовин

За хімічним складом структурне скло можна класифікувати в такий спосіб:

1. **Скло елементарне** – складається з одного елемента, наприклад Si, Ge, B, P, Se. Здебільшого вони використовуються як модельні й 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. Сфера 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 стабільність порівняно 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, $\text{Fe}_{80}\text{U}_{20}$, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$). Це скло має металевий тип провідності, дуже міцне і пластичне при кімнатній температурі. Металеве скло застосовується переважно як гарний магнітно-м'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, що утворюються при охолодженні розплаву з порівняно невеликою швидкістю – 10^2 К/с. Крім того, до традиційного скла відносять лише 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 із найдавніших штучних матеріалів, дотепер немає задовільної загальної теорії склоутворення, яка б пояснила, як формується ця структура, і чому склоутворювальні речовини мають відо-

му специфіку властивостей. Зараз відбувається інтенсивний аналіз різних факторів склоутворення в рамках чотирьох основних аспектів: структурного, хіміко-зв'язкового, термодинамічного та кінетичного.

15.6.2. Структура скла

Модель безперервної неупорядкованої сітки (ННС). У 1936 році шведський учений В. Захаріасен запропонував модель структури оксидного скла. Тут за аналогією із силікатами структуру оксидного скла утворюють елементарні оксидні поліедри, які створюють і кристал, але їх 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, бсхематично наведена структура кристалічного кварцу та структура склоподібного кварцу у вигляді безладної сітки. Оскільки на рисунку зображена схема у двовимірному зображенні, кожний атом кремнію оточений лише трьома атомами кисню. Зрозуміло, що в реальному тетраедрі один атом кремнію та три атоми кисню не можуть перебувати в одній площині. Тому схема дає дещо викривлену картину дійсної моделі В. Захаріасена.

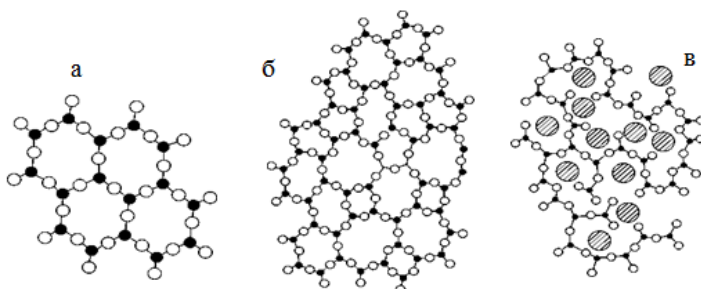


Рисунок 15.9 – Схематичне зображення на площині будови кварцу (а), кварцевого скла (б), натрієво – силікатного скла (в):
● – атом кремнію; ○ – атом кисню; ⊗ – атом натрію

Кристалітна гіпотеза. Відповідно до цієї гіпотези структура скла становить 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 спектроскопія та ін.) добре інтерпретуються в припущенні існування у склі структурних угруповань, аналогічних, але дещо 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, ймовірно, указує на наявність дрібних кристалітів і їх поліморфних сумішей у структурі скла.

Однак кристалітна гіпотеза в чистому вигляді не використовується, тому що пряма аналогія із кристалом приводить до суперечностей, 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 лише 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 незрозуміло, який середній порядок утворюється і яка його роль в організації структури скла.

Граничним випадком хімічно неоднорідного скла на макрорівні є скло ліквідаційної природи. Під час охолодження ряду склоутворювальних 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 отримують пористе скло з розміром пор від кількох до 100 нм. Пористе скло застосовується як адсорбент і як «молекулярне сито», що пропускає дрібні молекули і не пропускає більші. При введенні в пори неорганічних сполук і подальшій термообробці при 1273–1473 К отримують матеріали, із загальною назвою «імпрегровані кварцоїди». Це 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 невпорядкованої сітки є лише крайніми моделями скла й у чистому вигляді ніколи не реалізуються. Для опису реальних структур запропоновані численні моделі

скла, проміжні між ННС і кристалітною (наприклад, модель перекрученого сіткового кластера (вірона), мікропаракристалітів, напруженого змішаного кластера (з елементами поліморфізму), молекулярного кластера та ін.). Під кластерами взагалі розуміють зв'язані сукупності атомів, що утворюються в незрівноважених умовах, тобто проміжні утворення, не здатні до тривалого самостійного існування за 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, що є у насиченій парі.

15.6.3. Особливості хімічних зв'язків у склі

Відомо, що органічне і типове неорганічне скло базується на ковалентному зв'язку і тому схильність певних речовин до склоутворення зв'язують із переважанням у 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 двохелектронним, з різко вираженою вибірковістю, близькодією і спрямованістю. Однак ковалентний зв'язок є необхідною, але недостатньою умовою склоутворення. Далеко не з будь-якого ковалентного кристала, розплавивши та остудивши його, можна отримати скло. Наприклад, Si і SiO_2 обидва мають тетраедричну структуру в ближньому порядку та близькі температури плавлення (1961 і 2266 K), але різко різняться за здатністю до склоутворення. Тому виникає проблема хімічного зв'яз-

ку в склі, яку можна переформулювати в такий спосіб. Чи виникає структуроутворення (кластероутворення) у склі як наслідок появи особливих хімічних зв'язків (наприклад, зв'язків, відсутніх у кристалах тієї самої сполуки), або воно має іншу природу, а зміни зв'язків є вторинними? Що відбувається з ковалентною сіткою під час нагрівання, і якими силами забезпечується підвищена зв'язаність фрагментів у склоутворювальних розплавах?

Деякі дослідники припускають, що в склі поряд з ковалентними зв'язками існують зв'язки іншого типу – досить сильні, щоб разом із ковалентними брати участь у побудові міцної структурної сітки, однак досить м'які, щоб забезпечувати релаксацію твердих ковалентних зв'язків та їх перемикання. Це так звані трицентрові зв'язки, що виникають у ковалентній сітці і які забезпечують її стабільність та кластеризацію (рис. 15.10).

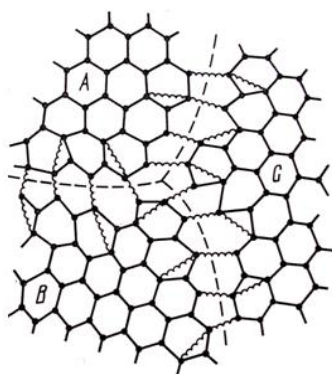


Рисунок 15.10 – Кластерна модель скла на основі трицентрового зв'язку (А, В, С – окремі кластери, пунктир – міжкластерні межі)

Разом з тим відомі деякі різновиди скла базуються на інших видах зв'язку, наприклад, іонний (рис. 15.8), тому існуючі підходи до опису природи діючих зв'язків у склі поки що не мають загальноприйнятого й узагальнюючого розв'язку.

15.6.4. Термодинаміка та кінетика склування

Одним із центральних пунктів термодинаміки скла є

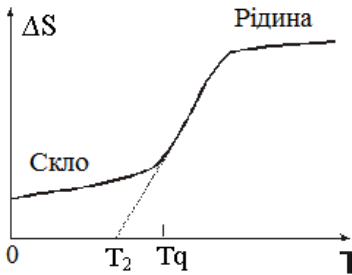


Рисунок 15.11 – Температурна залежність надлишкової ентропії переохолодженого гліцерину. ΔS – різниця між ентропією рідини та кристала

парадокс Козмана. Якщо надлишкову ентропію переохолодженого склоутворювального розчину інтерполювати в область знижених температур, то її величина досягає нульового значення при температурі T_2 , набагато більшої ніж 0 К, а при подальшому охолодженні набуває від'ємних значень, тобто при $T < T_2$

ентропія метастабільної рідини стає меншою за ентропію зрівноваженого кристала (рис. 15.11). Рідина уникає цієї абсурдної ситуації, різко змінюючи свою поведінку поблизу температури склування 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 є самостійною термодинамічною фазою, але саме склування носить риси кінетичного переходу.

Сучасна дискусія про природу склування, по суті, зосереджується на питанні, чи є скло такою фазою, і тоді перехід метастабільна рідина – скло є фазовим переходом того або іншого роду, або скло є просто «замороженим» розплавом, а склування – чисто кінетичне явище. Різні автори вбачають у цьому явищі риси фазового перетворення першого або другого роду, однак більшість схиляється до думки, що скло є просто «замороженим» розплавом, а склування є чисто кінетичним явищем.

Потрібно зазначити, що у рамках термодинаміки немає кількісних критеріїв, які б однозначно відокремлювали склоутворювальні речовини від несклоутворювальних.

Під час переохолодження багатьох розплавів на величину $(0,75-0,86)T_m$ відбувається їх кристалізація (T_m – температура кристалізації). Деякі склоутворювальні розплави при повільному охолодженні проходять критичні температури без кристалізації і дещо 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 стосуються питання, з якою швидкістю повинен охолоджуватися даний матеріал, щоб уникнути кристалізації.

Установлено, що критична швидкість охолодження залежить як від хімічного складу склоутворювальної 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 від 13 до 80 К/с.

Кінетику склоутворення зручно аналізувати за допомогою температурних залежностей в'язкості η і питомого об'єму V матеріалу.

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 зрівноваженої кристалізації. При охолодженні в'язкість розплаву починає повільно зростати, а питомий об'єм зменшуватися (криві MC).

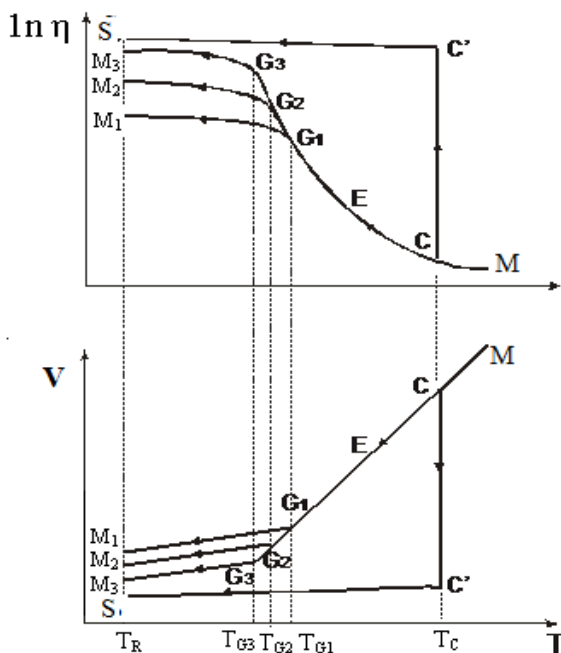


Рисунок 15.12 – Ілюстрація кінетики склоутворення при швидкостях охолодження, нижчих (криві MCC'S) і вищих (криві MCEG₁M₁, MCEG₂M₂, MCEG₃M₃) за критичну:

з – в'язкість; V – питомий об'єм

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 слабо рости, а питомий об'єм слабо зменшуватися (лінії C'S). Якщо швидкість охолодження перевищує критичну, то кристалізації при $T = T_c$ не відбудеться. Розплав перейде у стан переохолодженої рідини, і його в'язкість продовжуватиме плавно зростати, а питомий об'єм зменшуватися. Важливо, що структура переохолодженого розплаву при цьо-

му встигатиме змінюватися вслід зниженню температури: при цьому кожній температурі відповідає своя структура. Говорять, що розплав за таких умов 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.

Зростання в'язкості переохолодженого розплаву зв'язують зі зменшенням рухливості атомів під час охолодження. Після деякого переохолодження залежність $\eta(T)$ стає настільки сильною, що зниження температури на 20–40 К може викликати зростання в'язкості розплаву на три – п'ять порядків. Таке сильне зростання в'язкості рано чи пізно порушує стан метастабільної рівноваги, атомна рухливість зменшується настільки, що структура розплаву перестав встигати змінюватися вслід за зниженням температури. Матеріал конфігураційно «заморожується» або, як говорять, відбувається склування. Температура, при якій це відбувається, називається температурою склування T_{G1} . Точка склування на рис. 15.12 позначена як G_1 . При $T < T_{G1}$ в'язкість розплаву відносно слабо зростає зі зменшенням температури (крива G_1M_1), а залежність $V(T)$ при $T = T_{C1}$ зазнає зламу. Внаслідок охолодження склоутворювального розплаву з деякою швидкістю T_1 викличе його склування при $T = T_{C1}$, як наслідок, при кімнатній температурі T_R отримаємо скло, що є немовби «замороженим» розплавом із в'язкістю та питомим об'ємом, що відповідають точкам M_1 . Підкреслимо, що функції радіального розподілу розплаву та відповідного скла досить близькі. Склування і є тим безперервним переходом із 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 склування спостерігатиметься 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 більшою, 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 отриманого скла, можна змінювати безперервним чином. Це відповідає безперервному спектру структурних станів матеріалу.

Вище згадувалося, що розплав зазнає склування лише при швидкості гартування, що перевищує критичну. Ця величина визначається хімічним складом розплаву. Наприклад, оксидне скло можна отримувати охолодженням розплаву безпосередньо у плавильній печі, що відповідає швидкості охолодження на рівні десятків або сотень градусів за годину.

Розглянемо еволюцію скла при такій термообробці. Невпорядкованість структури визначає підвищену енергію скла порівняно із кристалічним станом. Тому при будь-якій температурі в склі йдуть мимовільні необоротні атомні перебудови, наслідком і рушійною силою яких є зменшення вільної енергії структури. Сукупність цих перебудов прийнято називати **структурною релаксацією** (СР). Некристалічність структури при цьому зберігається.

Швидкість СР, тобто число атомних перебудов за одиницю часу в одиниці об'єму, сильно залежить від температури та теплової передісторії. Звичайно при кімнатній і більш низьких температурах ця швидкість дуже мала, хоча і може бути виміряна. Так, шибки в дуже старих будинках, вік яких вимірюється сотнями років, помітно товщі у нижній частині. Скло немовби повільно тече під дією земного тяжіння. Ця течія і є одним із проявів СР, оскільки сила ваги робить її спрямованою. У кристалах такі процеси неможливі, оскільки 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 внаслідок CP може зрости на 0,5–1%, а в'язкість при одній і тій самій температурі – у сто тисяч разів!

Швидкість CP , таким чином, є найважливішим параметром, що характеризує стабільність властивостей скла. Ця швидкість сильно залежить від його теплової передісторії. Встановлено, що швидкість CP мала при всіх температурах менших замаксимальну температуру попереднього відпалювання T_a . Тому зміна властивостей скла при цих температурах проявляється лише за більші проміжки часу. Нагрівання до деякої температури T_1 , що вища T_a на кілька десятків градусів, збільшує швидкість CP у тисячі й навіть мільйони разів.

Відпалювання при $T = T_1$, приводить до швидкого зниження швидкості CP , 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 CP повториться. Таким чином, для стабілізації властивостей скла необхідно використовувати попереднє високотемпературне відпалювання.

Скло є незрівноваженою структурою і тому досить тривале відпалювання при високих температурах приводить до його кристалізації. На рис 15.13 подані дифрактограми, отримані від невідпалених (а) і відпалених (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 відпалених зразків, що свідчить про кристалізацію скла.

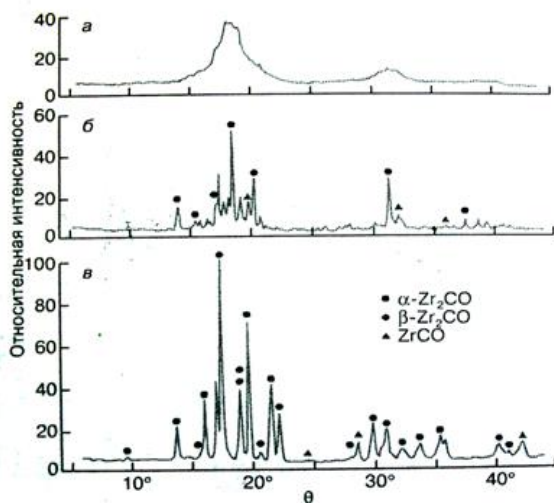


Рисунок 15.13 – Рентгенівські дифрактограми від скла $Zr_{65}Co_{35}$ (а) і продуктів його часткової (б) та повної (в) кристалізацій

Загальну картину еволюції скла при термообробці можна проілюструвати рис. 15.14, де схематично показана залежність питомої вільної 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 структурною релаксацією. Кінцевим результатом СР є перехід скла в стан 2 метастабільної рівноваги з мінімальною вільною енергією E_{min}^G мінімальним питомим об'ємом V_{min}^G . При цьому якщо вивести скло із цього стану дещо 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.

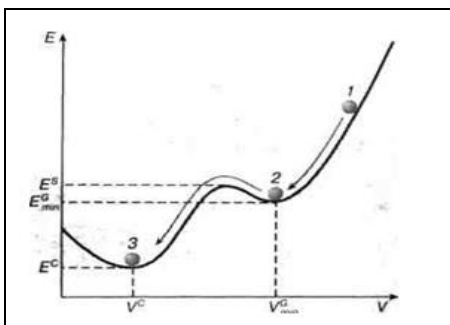


Рисунок 15.14 – Схематична залежність вільної енергії скла від питомого об'єму структури

Скло в стані метастабільної рівноваги відділене від кристалічного стану 3 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 характерні:

- а) наявність ближнього і відсутність дальнього порядку в розміщенні атомів;
- б) сильна залежність структури і властивостей від параметрів та способу приготування;
- в) незрівноваженість структури і, як наслідок, безперервна зміна властивостей у межах некристалічного стану при будь-якій термообробці;
- г) кристалізація як кінцевий результат еволюції структури.

15.7. Виробництво та застосування скла

Широке застосування скла обумовлене унікальним сполученням у ньому корисних фізико-механічних і хімічних властивостей. Найпоширенішим у промисловості та побуті є силікатне скло на основі сполуки SiO_2 .

Кварцове скло – це 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, високий питомий

опір, воно прозоре у видимому та ультрафіолетовому діапазонах. Разом з тим для отримання кварцового скла необхідні високі температури (понад 2546 К), що обумовлює його високу вартість і обмежує сферу застосування виробами спеціального призначення, такими як хіміко-лабораторний посуд, оболонки ртутних ламп і компоненти оптичних систем, що працюють при високих температурах.

Натрієве силікатне скло складається 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 оксидів – MgO , Al_2O_3 , BaO , CaO . Якщо головними компонентами шихти є SiO_2 , Na_2O , і вапно CaO , то таке скло називається натрієво-вапняно-силікатним, або вапняним. З невеликими змінами в складі це скло використовують для виготовлення листового і дзеркального скла, склотари, колб електроламп і багатьох інших виробів. Це скло відносно легко плавиться та переробляється у виробі, а сировинні матеріали для них доступні й недорогі. Зараз майже 90% скла, що виробляється, є вапняним.

При сплавленні оксиду свинцю Pb із кремнеземом, оксидами натрію або калію та малими домішками інших оксидів отримують свинцеве скло. Таке скло має дуже високі діелектричні властивості, високі значення показника заломлення і дисперсії, тобто володіє параметрами, важливими в технічній оптиці й 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 на-

сосів і домашнього кухонного посуду. Дзеркало одного з найбільших телескопів на горі Паломар у Каліфорнії виготовлене 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 перебіг необхідних хімічних реакцій. Великі маси скла (одночасно кілька сотень тонн) варяться у ванних печах безперервної дії. З одного боку установки безупинно подається шихта, а з іншого боку виходить готова продукція. У такому режимі деякі печі працюють кілька років. Після варіння скло переробляється у вироби. Зараз розрізняють чотири головні методи його обробки – видування, пресування, прокатку та лиття.

Використовуючи додаткову термообробку (гартування+ високотемпературний відпуск) отримують 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 заповнений чистим і сухим повітрям. Склопакети значно зменшують теплові втрати, запобігають проникненню пилу і вологи у приміщення.

Із 1931 р. почався випуск скловолокна у формі ниток із діаметром меншим 1 мкм. Скловолокно термостійке, не горить, не поглинає вологи, не розкладається, не проводить електричного струму. З нього виготовляють склотка-

нину, скловату, його широко використовують під час виробництва композиційних матеріалів.

У 1940 році було освоєне виробництво піноскла. Його отримують під час нагрівання здрібненого коксу зі склом. Після охолодження утворюється твердий ніздрюватий матеріал, що не тоне у воді, не горить, має високотемпературні теплоізоляційні властивості.

На поверхню скла можна наносити металеві плівки, що мають дуже високу адгезією. Широко застосовується скло з провідним покриттям у вигляді тонкого, прозорого у видимій частині спектра 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.

У 1947 році було виявлено, що скло на основі деяких сполук при впливі ультрафіолетового випромінювання утворює приховане зображення, яке може бути виявлене під час нагрівання скла децю 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 кількістю до 100 тис. отворів на 1 см^2 . Таке скло використовують для виготовлення світлових табло, декоративних плиток, чутливих елементів дозиметрів. Після впливу проникального випромінювання деякі з таких видів скла яскраво світяться при опроміненні ультрафіолетовим світлом, а інші змінюють свій колір. Інтенсивність

флуоресценції, або ступінь зміни фарбування, залежить від дози опромінення.

15.8. Ситали

Шляхом повної або часткової керованої кристалізації неорганічного скла отримують ситали (інші назви – скло-кераміка, пірокерами).

До складу скла, що застосовується для отримання ситалів, входять оксиди Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO тощо та каталізатори кристалізації (нуклеатори) – колоїдні барвники (солі Cu , Au , Ag), TiO_2 , фтористі й фосфатні сполуки та ін., що розподіляються в склі у вигляді дрібнодисперсних частинок і є за певних умов 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 отримують зі скла літєвої системи з нуклеаторами – колоїдними барвниками. Фотохімічний процес проходить 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 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та інших з домішками TiO_2 , FeS і нуклеаторів. Кристалічна структура ситалу створюється лише внаслідок повторної термообробки попередньо відформованих виробів.

Структура ситалів багатофазна, складається із зерен, однієї або кількох кристалічних фаз, скріплених між собою склоподібним прошарком. Вміст кристалічної фази коливається від 30 до 95 %. За зовнішнім виглядом ситали мо-

жуть бути непрозорими і прозорими (кількість склофази до 40 %).

Шлакоситали отримують на основі доменних шлаків і каталізаторів (сульфати, порошки заліза та ін.); крім того, вводяться сполуки фтору для посилення ситалізації.

Властивості ситалів визначають 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. Порівняно зі склом-основою склокераміка твердіша, у кілька разів міцніша та не деформується до більш високих температур.

Густина ситалів становить $(2,40\text{--}2,95)\cdot 10^3$ 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 належать до крихких матеріалів. Мають малий коефіцієнт тертя ($\mu_{\text{тр}} = 0,07\text{--}0,19$). Коефіцієнт лінійного розширення лежить у межах $\alpha = (7\text{--}300) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. За теплопровідністю ситали перевершують скло, вони мають високу хімічну стійкість до кислот і лугів при високих температурах. Ситали газо- і водонепроникні, є гарними діелектриками.

Із ситалів виготовляють обтічники ракет, склокерамічний посуд, циліндри двигунів, підшипники, труби для хімічної промисловості, деталі радіоелектроніки, фільери 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.

15.9. Кераміка

Кераміка (грец. *Keramike* – гончарне мистецтво, від *keramos* – глина) – вироби та матеріали, що отримують спіканням (при високих температурах 1473–2773 К) глин і їх сумішей з мінеральними домішками, а також оксидів мета-

лів та інших неорганічних сполук (карбідів, боридів, нітрідів, силіцидів тощо).

15.9.1. Кераміка на основі алюмосилікатів

Основними матеріалами, що використовуються у виробництві керамічних виробів, є пластичні глинисті породи (глини, каоліни, бентоніти), домішки до пластичних матеріалів, що знижують пластичність і усадку мас під час сушіння та випалювання (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 внаслідок 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 – це 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: каолініт – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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 відрізняється від інших глин високим вмістом глинозему Al_2O_3 , меншою пластичністю, він має властивість надавати підвищену білизну обпаленому керамічному матеріалу.

Польові шпати – дуже поширені породоутворювальні мінерали, що є алюмосилікатами лужних, лужноземельних

металів (ортоклаз – $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, альбіт – $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, анортит – $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, цельзіан – $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, нефелін – $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ та ін.).

Використання польового шпату як плавня засновано на його здатності плавитися при температурі 1473 К у дуже в'язке склоподібне тісто – польовошпатове скло, яке, 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 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Карбонати кальцію і магнію (вуглекислий кальцій $CaCO_3$ – вапняк, крейда, мармур; вуглекислий магній $MgCO_3$ – магнезит; подвійна вуглекисла сіль кальцію та магнію $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ – доломіт) самі по собі не плавляться. Однак при температурі 1073–1273 К унаслідок їх розкладання утворюються оксиди кальцію CaO і магнію Mg , що 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 становлять певні хімічні сполуки або тверді розчини. Решта 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 здебільшого (15–30 %) з муліту ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 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 становить близько 60 % усієї маси у фарфорі, це – кварцегольово-шпатове скло, що утворилося внаслідок 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 та інших речовин, що входять до складу матеріалів, та з'являються у процесі випалювання.

Варіюючи складом керамічної маси, дисперсністю компонент, температурою та тривалістю випалювання отримують 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, будівництві та побуті.

15.9.2. Технічна кераміка

Головними компонентами під час виробництва 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 такі 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 відно-

сять до класу високовогнетривів. Кераміка із чистих оксидів дуже стійка до окиснювання. 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, фільтри для протягування дроту, деталі високотемпературних печей, високотемпературні підшипники, деталі насосів, свічі запалювання у двигунах внутрішнього згорання, тиглі для плавлення металів та оксидів. Кераміку зі щільною структурою використовують як вакуумну, пористу – як термоізоляційний матеріал.

Кераміка зоксиду 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 леткий, оксид кальцію здатний до гідратації навіть на повітрі. Їх застосовують для виготовлення тиглів, крім того, MgO використовують для футерування 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 виготов-

ляють тиглі для плавки родію, платини, іридію та інших металів, теплоелементи енергетичних реакторів (UO_2), використовують у конструкціях електropечей (ThO_2).

Безкиснева кераміка

Безкисневу кераміку виготовляють зі сполук металів із вуглецем (карбіди), бором (бориди), азотом (нітриди), кремнієм (силіциди) та сіркою (сульфіди). Ці сполуки відрізняються високою вогнетривкістю (2773–3773 К), твердістю, крихкістю і зносостійкістю. Карбіди і бориди не піддаються окисненню 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. Із карборунду виготовляють нагрівальні стрижні, його використовують для захисних покриттів графіту і як абразив.

Бориди. Ці сполуки мають металеві властивості, їх електропровідність дуже висока ($\rho = (12-57) \cdot 10^{-1}$ Ом м). Вони зносостійкі, тверді, стійкі до окиснення. У техніці застосовують дибориди тугоплавких металів TiB_2 , ZrB_2 та ін.). Диборид цирконію стійкий у розплавах алюмінію, міді, чавуну, стали та ін. Його використовують для виготовлення термопар, що працюють при температурі понад 2273 К в 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 менші, ніж твердість і міцність карбідів та боридів. Вони стійкі до окиснення, дії металевих розплавів.

Нітрид бору - BN – «білий графіт» – має гексагональну, графітоподібну структуру. Це м'який порошок, що 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 отримують при високому тиску і температурі 1633 К за наявності каталізатора. Густина ельбору – 3450 кг/м³, температура плавлення – 3273 К. Він є заміником алмаза, стійкий до окиснення до 2273 К (алмаз починає окиснюватися при температурі 1073 К).

Нітрид кремнію(Si₃N₄) стійкий на повітрі та в окиснювальній атмосфері до 1873 К. За питомою міцністю при високих температурах Si₃N₄ перевершує всі конструкційні матеріали, а за вартістю він дешевший, ніж жароміцні сплави, у кілька разів. Нітрид кремнію застосовується у двигунах внутрішнього згорання (голівки блока циліндрів, поршні та ін.), стійкий до корозії.

Силіциди відрізняються від карбідів і боридів напівпровідниковими властивостями, окалинотійкістю, вони також стійкі до дії кислот і лугів. Їх можна довгостроково застосовувати при температурі 1573–1973 К; до 1273 К вони не реагують із розплавленими свинцем, оловом і натрієм. Дисиліцид молібдену MoSi₂ використовують як електронагрівник у печах при температурі 1973 К. Зі спеченого MoSi₂ виготовляють лопатки газових турбін, соплові вкладки двигунів; його використовують як твердий мастильний матеріал для підшипників, для захисних покриттів тугоплавких металів від високотемпературного окиснення.

Сульфіди. Із сульфідів знайшов практичне застосування лише дисульфід молібдену (MoO₂), 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 та кислоти (крім міцних HCl , HNO_3) і царської горілки. При температурі вище 673 К починається процес окиснення з утворенням оксидної плівки, а при 865 К утворюється MoO_3 , що є абразивом.

Деякі фізичні властивості технічної кераміки наведені в табл. 15.1.

Таблиця 15.1

Кераміка	Температура плавлення, К	Гус-тина, 10^3 кг/м ³	Межа міцності, 10^2 , МПа		Модуль Юнга, ГПа	Тверд. зашкал. Мооса	Коефіцієнт лінійного розширення, α , 10^{-6} К ⁻¹	Питом. електроопір, Ом · см
			стискання	розтяг				
Al_2O_3	2323	3,99	30,0	2,6	382	9	8,4	10^{16}
ZrO_2	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	–
$\alpha\text{-BN}$	2623	2,34	5,0	1,1	8,65	1–2	7,5	–
Si_3N_4	2053	3,20	–	–	317	–	2,7	–
MoSi_2	2303	6,24	11,3	2,8	430	–	8,3	–

РОЗДІЛ 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 зовнішні електрони відповідають різним орбітялям; два електрони не спарені. У зв'язаному стані (валентному) один із 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: $2s 2p_x 2p_y 2p_z$. 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_x , 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, наприклад, 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 вуглецю спрямовані до кутів тетраедра, у центрі якого міститься атом вуглецю. Схематично посилення спрямованості – орієнтація електронної хмари – показане на рис. 16.1 в. Очевидно, що це є наслідком ослаблення ча-

стин атомних орбіталей, що мають різні знаки, і посилення частин атомних орбіталей, що мають однакові знаки.

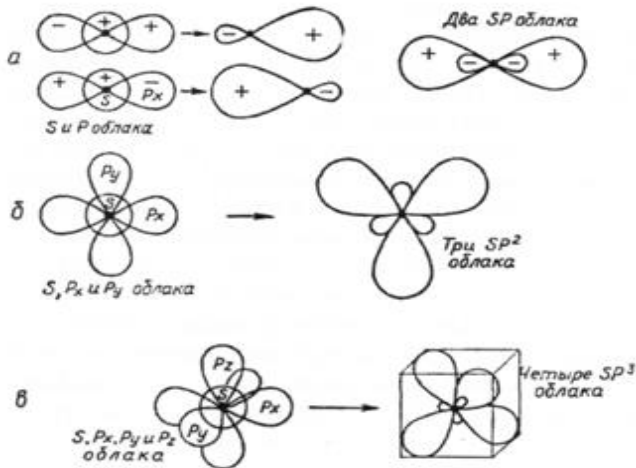


Рисунок 16.1 – Схема гібридизації електронних станів.
 а – утворення двох sp -гібридних хмар; б – утворення трьох sp^2 -гібридних хмар; в – утворення чотирьох sp^3 -гібридних хмар

Розглянемо структуру алотропних форм вуглецю: алмазу, графіту і карбіну.

Структура **алмаза** забезпечується sp^3 -гібридизацією. Кожний атом вуглецю розміщений у центрі тетраедра, вершинами якого служать чотири найближчі 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 біля вершин 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

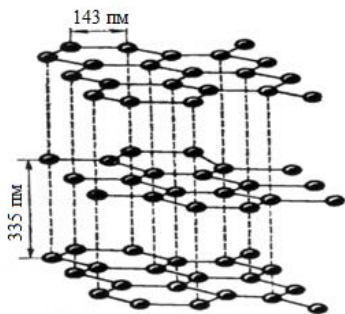


Рисунок 16.2 – Структура кристалічної ґратки графіту

твердість і здатність легко розшаровуватися на дрібні лусочки. Між базисними площинами графіту є вільні електрони, що надають йому електро- і теплопровідності, металічного блиску.

Графіт зустрічається у природі, його також отримують штучно. Якість природного графіту невисока, він містить багато домішок, пористий, має майже ізотропні властивості. Тому його застосовують лише як антифрикційний матеріал та в електротехніці.

Штучний графіт розділяють за методом отримання на технічний і піролітичний. Технічний графіт отримують нагріванням нафтового коксу та кам'яновугільного пеку до 3273 К. Піролітичний графіт отримують із газоподібної сировини. Це продукт піролізу вуглеводнів (метану), що осаджується на нагрітій до 1273–2773 К поверхні з технічного графіту або кераміки. Пірографіт характеризується високим ступенем анізотропії, що дорівнює 100:1 (і більше).

Для підвищення густини й міцності графіту проводять його рекристалізацію під тиском до 50 МПа і температурі понад 2773 К.

Фізико-механічні властивості штучного графіту сильно залежать від технології отримання, густини, ступеня текстурованості матеріалу та ін.

Графіт є дуже крихким матеріалом. Для графіту характерне збільшення міцності й 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 окиснюється. Тому поверхню графіту захищають або введенням легувальних домішок (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 їх двигунах, в енергетичних ядерних реакторах (графіт має малий переріз захоплення нейтронів і здатність сповільнювати їх швид-

кість), як антифрикційний матеріал й у вигляді вуглеграфітових волокнистих виробів.

Кристалічна форма карбіну складається з паралельно орієнтованих ланцюжків вуглецевих атомів із sp^2 -гібридизацією валентних електронів у вигляді прямолінійних макромолекул поліїнового ($-C-C-C=C-C-C-\dots$) або кумуленового ($=C=C-C=C=\dots$) типу. 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 композицями, тобто сумішшю малих фрагментів графіту та алмазу.

16.2. Графен

Графен (англ. Graphene) – двовимірна алотропна 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 зобразити 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, теплопровідність $\sim 5 \cdot 10^3$ Вт м⁻¹ К⁻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.

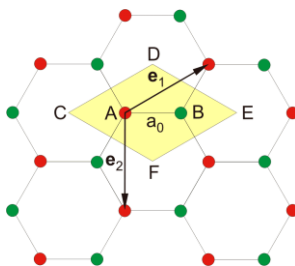
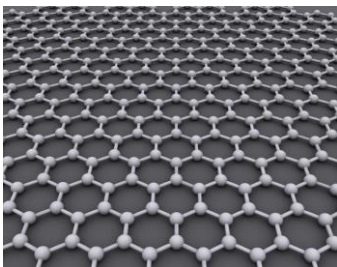


Рисунок 16.3 – Зображення гексагональної ґратки графену (а): жовтим кольором показана елементарна комірка, червоним і зеленим — вузли різних підґраток кристала; e_1 і e_2 – вектори трансляцій (б)

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 із графену 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 графену 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 й ультрарелятивістські частинки, а також нейтрино. Тому кажуть, що ефективна маса електронів і дірок у графені поблизу точки дотику зон дорівнює нулю. Однак потрібно зауважити, що, незважаючи на схожість фотонів і безмасових носіїв, у графену є кілька істотних відмінностей, що роблять носії в ньому унікальними за своєю фізичною природою, а саме: електрони і дірки є ферміонами, і вони заряджені. На сьогодні аналогів для цих безмасових заряджених ферміонів серед відомих елементарних частинок немає. Як наслідок, якщо електронні властивості традиційних матеріалів описуються рів-

нянням Шредінгера, електронний транспорт у графені описується рівнянням Дірака.

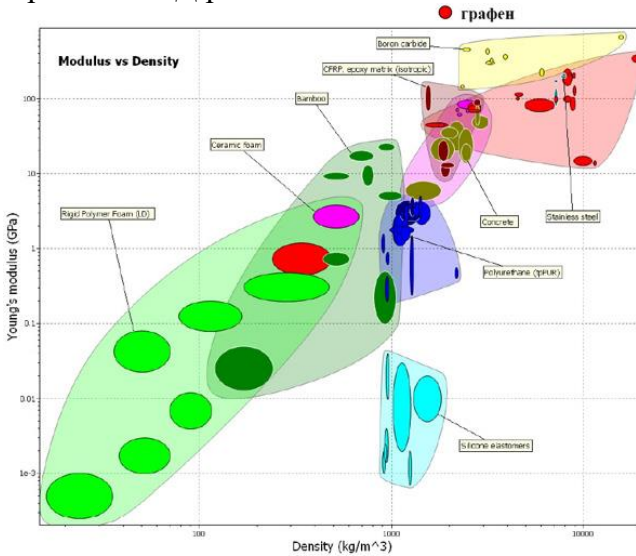


Рисунок 16.4 – Діаграма «модуль Юнга – густина» для різних речовин. Червоним кружечком відмічене місце графену на діаграмі. Цей матеріал має найбільшу механічну жорсткість з відомих речовин. Густина графену вказана як для графіту

Особливості зонної структури графену 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 графену будувалася на простій моделі розгортки циліндра з атомів вуглецю – нанотрубки. Тому теорія графену як додатка до теорії нанотрубок добре опрацьована.

Спроби отримання графену, прикріпленого до іншого матеріалу, почалися з експериментів, що використовували простий олівець (шляхом відриву атомних площин від графіту скотчем), і продовжилися з використанням атомно-силового мікроскопа для механічного видалення шарів графіту, однак на перших етапах не досягли успіху. Використання графіту з упровадженими (інтеркальований графіт – сполуки, подібні графітиду калію КС8) в міжплощинний простір сторонніми атомами (для збільшення відстані між сусідніми шарами і їх розщеплення) теж не мало успіху.

У 2004 році російськими та британськими вченими була опублікована праця в журналі Science, де повідомлялося про отримання графену 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 із 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 є слабкозв'язаними (порівняно із 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 графену також можна виготовити з графіту, використовуючи хімічні методи. Для цього мікрочастинки графіту піддаються дії суміші сірчаної та азотної кислот. Графіт окиснюється, і на краях зразка з'являються карбоксильні групи графену. Їх перетворюють на хлориди за допомогою тіонілхлориду. Потім під дією октадециламіну в розчинах тетрагідрофурану, тетрахлорметану і дихлоретану вони переходять у 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 базується на відновленні оксиду графіту. Відновлення моношарової плівки оксиду графіту можливе, наприклад, в атмосфері гідразину з подальшим відпалом у суміші аргон/водень. Однак якість графену, отриманого цим методом, нижча порівняно з графеном, отриманим скотч-методом, унаслідок неповного видалення різних функціональних груп.

Необхідно згадати ще два методи отримання графену: радіочастотне плазмохімічне осадження з газової фази і ріст при високому тиску та температурі. Останній метод можна використовувати для отримання плівок великої площі.

Якщо кристал піролітичного графіту і підкладку помістити між електродами, то можна домогтися того, що шматочки графіту з поверхні, серед яких можуть виявитися й плівки атомарної товщини, під дією електричного поля можуть переміщуватися на підкладку з окисненого 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 графену 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: С чи Si – у першому випадку якість плівок вища. Цей метод отримання графену набагато ближчий до промислового виробництва і має велику перспективу.

Незвичайні електронні властивості графену і можливість хімічної модифікації роблять його багатообіцяльним матеріалом для цілого ряду галузей 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 під час створення польових транзисторів не є можливим через відсутність забороненої зони у матеріалі. Однак зараз показано, що дво-, тришарові і більше 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 сенсору полягає в тому, що різні молекули є донорами та акцепторами, що, у свою чергу, призводить до зміни опору графену. 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 ма-

ють магнітний момент (неспарений електрон), володіють більш сильними легувальними властивостями.

Ще одна перспективна область застосування графену – 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 із балістичним транспортом перенесення носіїв заряду за кімнатної температури, газових сенсорів з екстремальною 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, імовірно, вдалося вперше зареєструвати графен у космічному просторі (планетарні туманності в галактиках, Магелланові хмари).

У 2015 році китайські вчені зробили розрахунки й дійшли висновку, що повинна існувати ще одна «плоска» форма вуглецю, що складається не із шестикутників, як графен, а з п'ятикутників. Цей матеріал, який назвали «пентаграфеном», матиме 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 вестиме себе вкрай незвично при спробі його розтягувати – лист із такої форми вуглецю буде збільшуватися за розмірами в ширину, а не стискатися. Крім того, обидві форми графену повинні мати схожі міцнісні й фізичні властивості, однак на відміну від графену пентаграфен повинен бути напівпровідником, що помітно розширює

можливості його застосування. Чи підтвердяться передбачення вчених, стане зрозуміло після експериментального синтезу пентографену.

16.3. Фулерени

Можливість існування молекули вуглецю – *фулерену*, 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 із атомів вуглецю повинен мати замкнену електронну оболонку і високу енергію зв'язку.

Експериментально фулерени були відкриті у 1985 році в США під час дослідження мас-спектрів кластерів вуглецю, що утворюються внаслідок 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 замкнені сферичні й сфероїдальні структури, згодом названі фулеренами. Походження терміна «фулерен» пов'язане з ім'ям американського архітектора Р. Фулера, який конструював напівсферичні конструкції із 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 замкнену 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 межує із трьома шестикутниками і трьома п'ятикутниками, а кожний п'ятикутник межує лише із шестикутниками. Кожний атом вуглецю в молекулі C_{60} перебуває біля

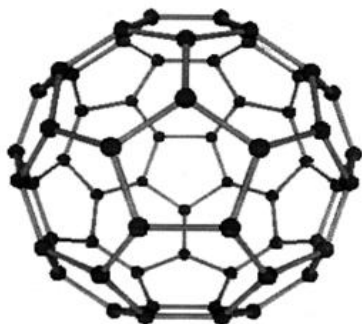


Рисунок 16.5 – Молекула фулерену C_{60}

вершин двох шестикутників 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 $C_{60r} = 0,357$ 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 замкнені поверхні. Наприклад, фулерен C_{70} має форму, схожу на м'яч для гри у регбі. Фулерени з $n < 60$ виявилися нестійкими (рис. 16.6).

Фулерени можуть утворювати молекулярні кристали. Кристалічний фулерен, що був названий **фулеритом**, за нормальних умов має ГЦК-ґратку (рис. 16.7). Період такої ґратки становить $a = 1,417$ нм, у той час як середній діаметр молекули фулерену C_{60} – 0,708 нм, відстань між сусідніми молекулами C_{60} дорівнює 1,002 нм. Густина фулериту становить $1,7 \cdot 10^3$ кг/м³, тобто

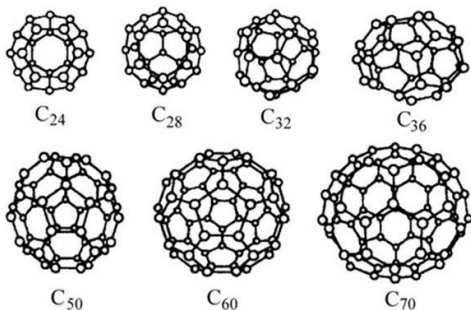


Рисунок 16.6 – Молекули фулеренів з різною кількістю атомів вуглецю

вона значно менша густини графіту ($2,3 \cdot 10^3 \text{кг/м}^3$), і, тим паче, алмазу ($3,5 \cdot 10^3 \text{кг/м}^3$). Це пов'язано з тим, що молекули фулерену, розміщені у вузлах ґратки фулериту, порожнисті. Молекули C_{60} у кристалі фулериту зв'язані силами Ван-дер-Ваальса. При 795 K у фулериті спостерігається

фазовий перехід першого роду, при якому ГЦК–ґратки переходять у просту кубічну. При цьому об'єм фулериту збільшується на 1 %.

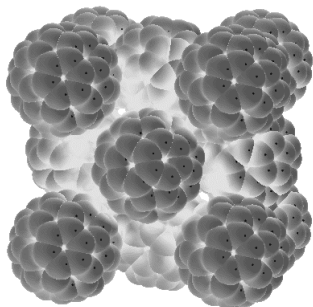


Рисунок 16.7 – Кристалічна ґратка молекулярного кристала – фулерену

У ГЦК-фулериті тетраедричні та октаедричні порожнини мають досить значні об'єми. Ці порожнини можуть заповнюватись іншими елементами, зокрема атомами металів. Якщо всі октаедричні порожнини будуть заповнені атомами проникнення, то така структура відповідає складу A_6C_{60} ; якщо заповнені лише тетраедричні порожнини, то одержимо сполуку A_2C_{60} .

При заповненні всіх міжвузловин одержуємо сполуку A_3C_{60} . Подальше збільшення концентрації атомів металу 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. За наявності кисню при 1046 К спостерігається значне окиснення фулерену з утворенням газів CO і CO_2 . За кімнатної температури окиснювання відбувається під час опромінення фотонами з енергією 0,55 еВ, що значно нижча енергії фотонів видимого світла (1,54 еВ). 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 базується на термічному розкладанні графіту в дуговому розряді або під час лазерного опромінення поверхні графіту в атмосфері гелію, з тиском 13340 Па. Гелій відіграє роль буферного газу. Атоми гелію найбільш ефективно порівняно з іншими атомами «гасять» коливальні рухи збуджених вуглецевих фрагментів, що перешкоджає їх об'єднанню в стабільні структури. Крім того, атоми гелію виносять енергію, що виділяється під час об'єднання вуглецевих фрагментів. Продукти випаровування графіту у вигляді порошку (графітова сажа) піддають очищенню за допомогою сорбентів і розчинників. Сучасні установки дозволяють одержувати фулерени C_{60} кількістю один грам на годину.

Необхідно зазначити, що в процесі термічного розпилення графітового електрода утворюються також наночастинки. Це замкнені 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 всередині оболонки зв'язані хімічними зв'язками, а

між атомами сусідніх оболонки діють слабкі ван-дер-ваальсові сили.

У 1992 р. були знайдені фулерени у природному мінералі шунгіті (Карелія).

Науковий напрямок вивчення фулеренів передбачає три аспекти: хімію фулеренів, фізику фулеренів і технологію 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 їх сполук у різних фазових станах. Сюди належать також вивчення характеру взаємодії між атомами вуглецю в цих сполуках, спектроскопія молекул фулеренів, властивості та 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 великої кількості 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 їх гідрування (приєднання атомів водню) з утворенням фулеренів і галогенування (приєднання галогенів).

Синтезовані молекули полігідрофулеренів містять від 2 до 36 атомів водню для фулерену C_{60} і від 2 до 8 – дляфу-

лерену C_{70} . Під час фторування фулеренів виявлений повний набір сполук $C_{60}F_n$, де n набуває парних значень аж до 60. Також синтезовано кілька індивідуальних хлоридів фулеренів C_{60} і C_{70} шляхом застосування різних агентів, що хлорують. Під час 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 медицині. Це пов'язано з додаванням молекулі фулерену гідрофільних властивостей. Одним із методів синтезу гідрофільних похідних фулерену є введення гідроксильних груп й утворення фулеренолів, що містять до 26 груп ОН. Такі сполуки добре розчинні у воді й можуть бути використані для синтезу нових похідних фулерену.

Особливо перспективними в плані застосування є різноманітні реакції циклоприєднання. Внаслідок 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 перлів».

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 проникнення всередину фулеренаатомів лантану, нікелю, натрію, калію, ру-

бідію, 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 – це напівпровідники із шириною забороненої зони 1,2–1,9eV і є фоточутливими. 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 залежно від сорту лужного металу.

Отримано плівки поліфулерену, в 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 й 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 базується на реакції приєднання водню, повинні запасати приблизно в п'ять разів більше енергій, ніж аналогічні дуже поширені нікелеві акумулятори.

Розчини фулеренів у неполярних розчинниках (сірководень, толуол, бензол, тетрахлорметан, декан, гексан, пентан) характеризуються нелінійними оптичними властивостями, що проявляється, зокрема, у різкому зниженні прозорості розчину за певних умов. Це відкриває можливість ви-

користання 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 кількох згорнутих у трубку графенових площин та закінчуються зазвичай напівсферичною 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 низку праць із описом тонких трубок 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 під час вивчення завуглевожених залізохромових каталізаторів дегідрування під мікроскопом зареєстрували утворення «пустотілих вуглецевих дендритів», при цьому був запропонований механізм утворення й описано будову стінок. У 1992 р. в журналі *Nature* була опублікована стаття, в якій стверджувалося, що нанотрубки спостерігали ще у 1953 р.

Вуглецеві нанотрубки утворюються, як і фулерени, під час термічного розпилення 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.

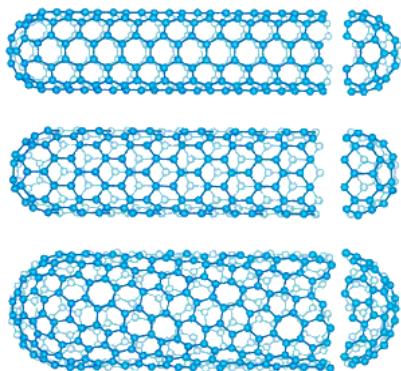


Рисунок 16.8 – Одношарова вуглецева нанотрубка із закритими кінцями та різною хіральністю

сіалльних, вкладених одна в одну одношарових нанотрубок, сукупністю вкладених одна в одну коаксіальних призм або мати форму, що нагадує сувій. Для всіх 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.

Потрібно зазначити, що ідеалізована форма нанотрубок на практиці спотворюється внаслідок наявності дефектів. Наприклад, проникнення в поверхню із правильних шестикутників деякої кількості п'ятикутників або семикутників приводить до порушення циліндричної форми, при цьому проникнення п'ятикутника викликає опуклий вигин, у той час як проникнення семикутника сприяє появі ввіг-

Серед різних продуктів термічного розпилення графіту (фулерени, наночастинки, частинки сажі) невелика частина (кілька відсотків) припадає і на багатшарові нанотрубки (рис. 16.9).

Багатшарові нанотрубки відрізняються широкою різноманітністю. Вони можуть бути сукупністю коак-

нутого вигину. Таким чином, подібні дефекти викликають утворення вигнутих і спіралеподібних нанотрубок.

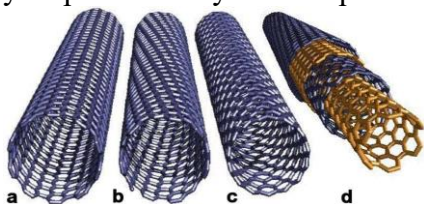


Рисунок 16.9 – Одношарові та багатошарові вуглецеві нанотрубки з відкритими кінцями та різною хіральністю

Одношарові нанотрубки утворюються при додаванні до матеріалу анода невеликої кількості домішки Fe, Co, Ni, Cr (тобто додавання каталізаторів). Крім того, одношарові нанотрубки одержують при окисненні багатошарових нанотрубок. З метою окиснення багатошарові нанотрубки обробляються киснем під час помірнього нагрівання, або киплячою азотною кислотою. В останньому випадку відбувається усунення п'ятикутних графітових кілець, що приводить до відкриття кінців трубок. Отже, окиснення дозволяє зняти верхні шари з багатошарової трубки і відкрити її кінці.

Одним з основних параметрів, що характеризують 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 під час виготовлення 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 прониклим 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 належать до діамагнетиків із великою негативною магнітною сприйнятливістю.

Внутрішній об'єм нанотрубок можна заповнювати різними речовинами, одержуючиматеріали з новими властивостями. Вперше капілярні явища у вуглецевих нанотрубках спостерігались експериментально під час втягування всередину них розплавленого свинцю. При цьому фактично одержують одновимірний 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 всередину вуглецевих нанотрубок. При цьому нанотрубка може використовуватися як носій матеріалу, що її заповнює, так і як ізолювальна оболонка, що оберігає цей 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 у 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 усього лише 200 ГПа. Теоретично вуглецеві трубки повинні бути майже на два порядки міцнішими сталі та майже у 4 рази легшими її. Тому одне з найважливіших завдань в галузі технології одержання вуглецевих матеріалів полягає у 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 становить близько $600 \text{ м}^2/\text{г}$). Це відкриває можливість використання нанотрубок під час виготовлення фільтрів, електричних акумуляторів, електродів електролітичних конденсаторів із 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.

РОЗДІЛ 17 НАНОТЕХНОЛОГІЇ ТА НАНОМАТЕРІАЛИ

17.1. Перспективи нанотехнології

Упродовж останніх 30 років сформувалось і стрімко розвивається новий науково-технічний напрям, який можна охарактеризувати узагальнювальним терміном «нанотехнології». Інтерес до нанотехнологій пов'язаний із 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 уперше звернув увагу на фантастичні перспективи виготовлення матеріалів і пристроїв на атомному і молекулярному рівнях. Сам термін нанотехнологія (nanotechnology) уперше запропонував у 1974 р. професор Університету Токіо Norio Taniguchi для позначення процесів керування властивостями матеріалів на нанометровому масштабі, а систематичні роботи у галузі нанотехнологій розпочалися з 80-х років ХХ століття.

По суті, нанотехнології – це міждисциплінарний напрям, що поєднує три взаємозв'язані складові – нанонауку, нанотехнологію та наноіндустрію. Нанонаука вивчає фундаментальні властивості нанооб'єктів і пов'язані з ними явища. До нанооб'єктів можна віднести структури (зерна, плівки, волокна і т. ін.), величина яких хоча б в одному напрямі має розміри менші 100 нм. Нанотехнологія у вузькому розумінні цього слова вирішує завдання створення самих нанооб'єктів – наноструктурних елементів або нано-

структур, матеріалів на їх основі – наноматеріалів і нарешті закінчених виробів з наноматеріалів. Наноіндустрія забезпечує масштабне виробництво наноматеріалів і виробів з них для використання в різних сферах людської діяльності.

Розуміння унікальних перспектив нанотехнологій стимулює надзвичайну наукову активність у цьому напрямі. У всіх індустріально розвинених країнах, зокрема й в Україні, розроблені й фінансуються державні програми в галузі нанотехнологій, відкрито близько 90 спеціалізованих наукових журналів, постійно працюють конференції, семінари, симпозіуми із цього напрямку. Починаючи з 1980 р. дев'ять нобелівських премій присуджено за роботи, пов'язані з нанотехнологією.

Під час переходу до нанорозмірів необхідно виділити принаймні дві основні обставини, що й визначають нові властивості наночастинок. Перша – це зміна співвідношення числа атомів, розміщених на поверхні наночастинки і в її об'ємі, а друга – це квантові ефекти, що починають виявлятися за певних розмірів частинок.

17.2. Розмірні ефекти

Розмірні ефекти виникають тоді, коли розмір частинок речовини стає порівняним з параметром речовини, що значно впливає на перебіг тих чи інших процесів у речовині. Цей параметр може описувати процеси як у 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 становлять 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 межі 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 всередині об'єктів. Для електрона, що рухається в кристалічній структурі, довжина хвилі дорівнює:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}}, \text{ де } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с} \text{ – стала Планка;}$$

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 за цю величину. Крім того, електрони, що рухаються в металах і напівпровідниках, істотно різняться за енергією. Якщо для металів у 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. Як наслідок, 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. Унаслідок цього наноструктури на квантових ефектах створюються, як правило, на напівпровідникових матеріалах.

Розміри об'єкта 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 у площині плівки, зазнають обмеження під час руху в третьому на-

прямі. Виникає потенціальний бар'єр, висота якого визначається різницею між роботою виходу електрона та енергією його теплового руху. Для напівпровідників ця різниця виявляється дуже великою, тому в напрямі, перпендикулярному до площини плівки, електрони виявляються у глибокій потенціальній ямі, й 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 й 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 становлять 5–15 нм і більше. Отримують такі об'єкти методом осадження атомів напівпровідникового матеріалу на спеціальні підкладки.

До нанодіапазону входять розміри багатьох біологічних структур, наприклад молекули ДНК, білки, клітинна мембрана, деякі віруси. Активно вивчаються і використовуються такі наноб'єкти, як вуглецеві одношарові й багатшарові трубки, фулерени.

17.3. Методи отримання наночастинок

У наш час існує ряд промислових методів отримання 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 кінети-

чну енергію через зіткнення з атомами газу й 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, надходити в зону нагрівання і випаровування у вигляді дроту, металевого порошку, що впорскується зі струменем газу або рідини. Підведення енергії може здійснюватися безпосереднім нагріванням, пропусканням електричного струму через дріт, розрядом електродуги в плазмі, індукційним нагріванням струмами високої і надвисокої частот, лазерним випромінюванням, електроннопроменевим нагріванням. Випаровування і конденсація можуть проходити у вакуумі, в нерухомому інертному газі, в потоці газу, зокрема в струмені плазми.

Використовуючи спеціально розроблені методи конденсації, отримують керамічні нанопорошки. На рисунку 17.1 наведена схема установки для отримання керамічних нанопорошків з металоорганічних прекурсорів. Тут випарником є трубчастий реактор, у 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 під час виходу з реактора в робочу камеру, низьким тиском у робочій камері. Окреме завдання – збирання наночастинок після конденсації. Їх осадження утруднене, оскільки вони беруть участь у броунівському русі. Для їх збирання використовують спеціальні пристрої.

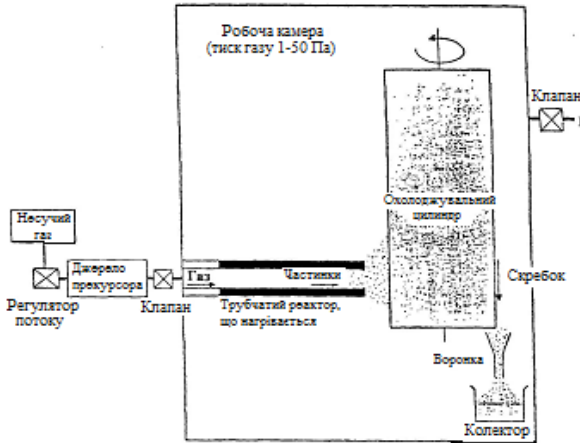


Рисунок 17.1 – Схема установки для отримання нанокристалічних керамічних порошків методом конденсації пари

Методом газового синтезу отримують наночастинки чистих речовин, сплавів, оксидів Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , нітридів і карбідів перехідних металів. Використовуючи газиреагенти (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4), що додають в інертну атмосферу, отримують нанокристалічні суміші оксидів металів, оксидно-нітридні й карбідно-нітридні суміші.

Регулюючи умови синтезу, можна отримувати наночастинки розміром у середньому від 2 нм до декількох сотень із заданим їх розподілом за розмірами. Дрібніші частинки контрольованого розміру (400–650 атомів) отримують методом розділення кластерів за масою в часопротічному мас-спектрометрі.

Установлено, що частинки з розмірами меншими 20 нм мають сферичну форму, а більші – можуть мати огранку. В 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 реак-

ційну здатність і, у свою чергу, сильно утрудняє їх вивчення.

17.3.2. Плазмохімічний синтез

Одним із найпоширеніших хімічних методів отримання ультрадисперсних порошків металів, нітридів, карбідів, оксидів, боридів, а також їх сумішей є плазмохімічний синтез. Для цього методу характерні дуже швидкий (за 10^{-3} – 10^{-6} с) перебіг реакції далеко від рівноваги і висока швидкість утворення зародків нової фази при відносно малій швидкості їх росту.

Під час плазмохімічного синтезу використовують низькотемпературну (973–1373 К) азотну, аміачну, вуглеводневу, аргонову плазми, які 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, одержуючи від неї енергію, необхідну для проведення реакцій хімічного перетворення. Плазмоутворювальним газом може бути і сама вихідна речовина.

Принципова схема апарата з електродуговим генератором плазми, що набула широкого використання, наведена на рис. 17.2. Реактор містить такі основні вузли: електроди (7), патрубки для входу плазмоутворювального газу (1), котушки електромагнітів для підтримки плазмової дуги (2), патрубки для введення реагентів (3), пристрої введення холодного газу (4), приймальний пристрій продуктів синтезу (6), стовп дуги, що утворюється між електродами (8) й утворює потік плазми (5). У реакторі досягається температура 1746–5073 К.

Характеристики одержаних порошоків залежать від сировини, що використовується, технології синтезу і типу плазмотрона.

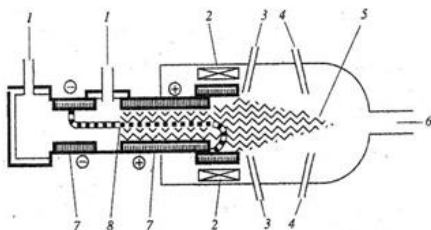


Рисунок 17.2 – Схема реактора з електродуговим плазмотроном. Їх частинки є монокристалами і мають розміри 10–100 нм і більше. Для цього методу характерним є широкий розподіл наночастинок за розмірами і, як наслідок, наявність досить великих (до 1–5 мкм) частинок, а також високий вміст домішок у порошок.

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 й 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 вчених 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 – вуглеводні речовини (метан, етилен, ацетилен, пропилен і бензол) і пара титану (тиск газу в реакторі становив 93,3 Па).

У 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 й електронної структури.

Отримані кластери одержали назву металокарбони. Дослідження показали, що кластери Ti_8C_{12} інертні до неполярних молекул, наприклад азоту і кисню, тому кристали із кластерів, утворені за рахунок сил Ван-дер-Ваальса,

повинні бути стійкими на повітрі.

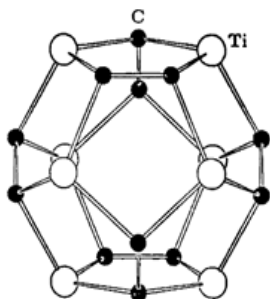


Рисунок 17.3 – Додекаедрична структура молекулярного кластера Ti_8C_{12}

Потрібно зазначити, що використання звичайного плазмохімічного синтезу забезпечує формування лише карбідних фаз із ГЦК-структурою, тоді як газофазний синтез (із застосуванням лазерного нагрівання плазми) забезпечує формування як карбідних частинок, так і металокарбонів.

Підвищення вмісту вуглецю в плазмі й підвищення потужності лазерного підігрівання сприяє утворенню кластерів M_8C_{12} і здвоєних додекаедрів типу $M_{13}C_{22}$.

Зараз плазмохімічний синтез із різними способами утворення плазми є одним з перспективних методів отримання різноманітних нанокристалічних матеріалів.

17.3.3. Осадження із колоїдних розчинів

Спосіб отримання 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 під час осадження з розчину перхлорату кадмію і сульфиду натрію. Зростання розмірів наночастинок переривають різким підвищенням рН-розчину.

Серед усіх методів отримання 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 ліганду – як такі використовують полімери. Отримані в такий спосіб металеві кластери золота, платини, паладію можуть містити від 300 до 2000 атомів, вони мають ГЦК- або ГШ-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 ліганду.

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 криогенне сушіння. Розчин розпилюється в камеру з криогенним середовищем і замерзає у вигляді дрібних частинок. Потім тиск газового середовища знижують так, щоб він був меншим за зрівноважений 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 карбиду вольфраму і кобальту, призначені для виготовлення твердих сплавів. Колоїдні розчини солей вольфраму і кобальту висушують розпиленням, потім одержаний порошок піддають низькотемпературному карбо-термічному відновленню у зваженому шарі, завдяки чому зберігається його висока дисперсність. Для гальмування росту зерен і зменшення розчинності карбиду вольфраму в кобальті в суміш додавали нестехіометричний карбід ванадію кількістю до 1 мас %. Кожна наноконпозиційна частинка WC-Co розміром ~ 75 мкм складається з мільйонів на-

нокристалічних зерен WC розміром менше ніж 50 нм розподілених у матриці кобальту. Спінанням порошку отримують тверді сплави. Вони помітно стійкіші до утворення тріщин порівняно зі звичайними великокристалічними сплавами того самого складу.

17.3.4. Термічне розкладання і відновлення

При термічному розкладанні використовують складні елементо- і металоорганічні сполуки; гідроксиди, карбоніли, формиати, нітрати, оксалати, аміди і іміди металів, які за певної температури 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 із розміром частинок 100–300 нм.

Металеві каталізатори, 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.

У результаті механічної дії в приконттактних областях твердої речовини створюється поле напруги. Релаксація його може відбуватися шляхом виділення тепла, утворення нової поверхні, виникнення різних дефектів у кристалах,

збудження хімічних реакцій у 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 стирання є найбільш продуктивним способом одержання великих кількостей порошків металів, сплавів, інтерметалідів, кераміки, композитів із розміром частинок до 5–8 нм. У результаті механічного стирання металічної суміші може бути досягнута повна розчинність в твердому стані практично нерозчинних у рівноважних умовах елементів. Необхідно зазначити, що в процесі стирання метастабільні фази (наприклад, β -FeV) можуть переходити у стабільні (α -FeV). Цим методом отримані нанокристалічні титанат барію BaTiO₃ (розмір частинок 5–25 нм), карбіди титану, бору, цирконію, гафнію, танталу, вольфраму, ванадію (6–20 нм), нітриди перехідних металів (помел в атмосфері азоту) розміром у декілька нанометрів. Нанокристалічні карбіди титану, цирконію, ванадію, ніобію можна отримати шляхом стирання вихідних компонент із вуглецем, а ОЦК-сплави Fe-Ni, Fe-Al і композицію WC-Co – з вихідних компонент.

17.3.6. Детонаційний синтез

Для отримання наноматеріалів застосовують детонацію вибухових речовин. За рахунок енергії ударної хвилі відбувається диспергування крупнозернистих 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 частка 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 із методів отримання дрібнодисперсних порошків є електровибух провідника діаметром 0,1–1 мм при проходженні по ньому потужного імпульсу струму тривалістю 10^4 – 10^6 с із густиною струму 10^4 – 10^6 А/мм². На стадії вибуху, коли метал перегрівається вище за температуру плавлення, розширення провідника відбувається з швидкістю до $5 \cdot 10^3$ м/с, у 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 й інертного газу, азоту, води, декану $C_{10}H_{22}$, 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. Отримання компактних нанокристалічних матеріалів

17.4.1. Пресування

Отримання 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 цього 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. Необхідно зазначити, що нанокристалічні 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 отримання виробів різної форми, при цьому, як правило, ці вироби не потребують 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 осадженні 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 у плівці можна регулювати зміною швидкості випаровування речовини і температури підкладки. Найчастіше цим способом отримують нанокристалічні плівки металів.

При осадженні тонких шарів із плазми для підтримки електричного розряду застосовується інертний газ. Якість структури і товщину плівки, розміри кристалітів у ній можна регулювати зміною тиску газу і параметрів розряду. Як джерело металевих іонів при осадженні з плазми використовують катоди, що забезпечують високу ступінь іонізації (від 30 до 100 %); кінетична енергія іонів становить від 10 до 200 еВ, а швидкість осадження плівок досягає 3 мкм/хв.

Широке застосування знайшли іонно-плазмові покриття з нітриду і карбонітриду титану. Нагрів підкладки до 773–1073 К дозволяє зберегти нанокристалічну структуру покриття. При осадженні 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 отримання 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 із 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 у 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 контактного 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. У той самий час необхідно зазначити, що в різних експериментах спостерігають, як правило, різні структурні стани на одних і тих самих матеріалах за схожих умов деформації. При цьому наноструктурний стан

($d < 0,1$ мкм) формується далеко не завжди.

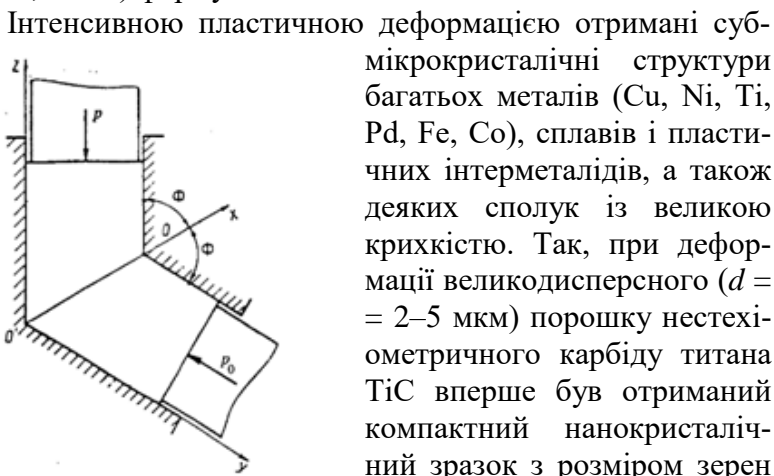


Рисунок 17.4 – Схема деформування методом рівноканального кутового пресування. P і P_0 – тиск і протитиск відповідно

змінами фізичних властивостей металів, сплавів і сполук. Метали із субмікроструктурною структурою є зручними модельними об'єктами для експериментального дослідження міжкристалітних меж завдяки можливості застосувати до них апробованих методів металофізики і фізики твердого тіла.

17.4.4. Гартування з розплаву

Одним із методів екстремальної обробки металевих матеріалів є гартування з рідкого стану (ГРС), яке дозволяє отримувати аморфні і мікроструктурні 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 полікристалі-

чної структури, а потім, залежно від складу сплаву, збільшується розчинність компонентів у 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 аморфітуються, 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 зливок.

Відмітимо, що перехід із 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 допомогою 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. У 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

зовсім мало, 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).

У 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 багатofазною нано- або субмікроструктурною структурою;

2) у 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. У результаті формується аморфно-нанокристалічна структура;

3) у процесі ГРС формується метастабільний аморфний стан, який є стійким у широкому інтервалі температур і характеризується відсутністю дальнього (кристалічного) порядку в розміщенні 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 бачимо наскільки широкий і різноманітний спектр структурних станів матеріалу можна отримати 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. 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.

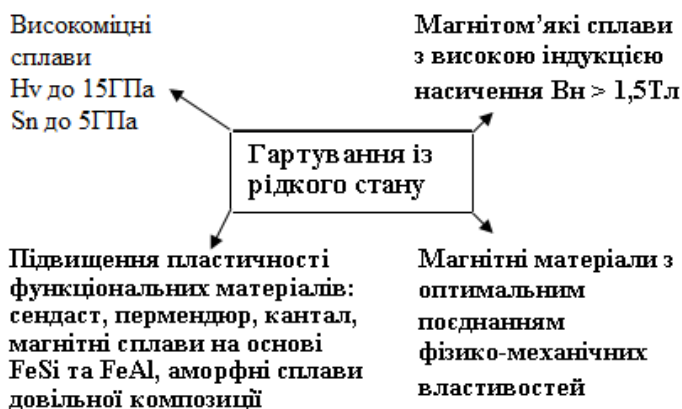


Рисунок 17.5 – Створення нових багатофункціональних матеріалів методом ГРС

Існують також й інші методи отримання об'ємних нанокристалічних матеріалів. Метод термоциклічних фазових перетворень полягає у циклічному охолодженні і нагріві матеріалу через точку фазового перетворення. У деяких сплавах заліза циклічний перехід через точку $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення приводить до множинного розорієнтування в

кожному кристалічному зерні і подрібнення зерен до 10–20 нм.

Опромінення матеріалу високоенергетичними частинками також приводить до формування наноструктур у крупнозернистому матеріалі. У результаті радіаційного впливу відбувається формування дислокаційних петель і їх перебудова у дислокаційні субмежі і межі нанозерен.

17.5. Властивості ізольованих наночастинок

17.5.1. Структурні та 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 у їх властивості. Зміна співвідношення внесків об'ємної, поверхневої і пружної енергій у загальну вільну енергію частинки при зміні її розмірів обумовлює розмірні ефекти термодинамічних величин.

У наночастинках можуть виникати фази, які не існують у цій 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 наночастинок порівняно 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 у звичайному масивному стані. Зазначені причини можуть також викликати деформацію ґратки і навіть перехід її в аморфний стан. У структурі наночастинок, що міс-

тять 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 у ряді сплавів і природних мінералів (Нобелівська премія з хімії за відкриття квазікристалів присуджена Д. Шахтману в 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 радіуса $T(r) - T(r) = T_m \left(1 - \frac{a}{r} \right)$,

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 радіуса.

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 рівно-

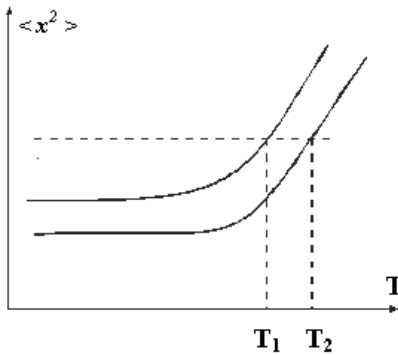


Рисунок 17.6 – Залежність $\langle x^2 \rangle$ для атомів поверхні (1) і ядра (2) наночастинки від її температури

вняно з атомами, що розміщені у ядрі. Тому плавлення поверхні частинок повинно розпочатися при нижчій температурі, ніж ядра. Розглядаються і більш складні фізичні моделі плавлення наночастинок.

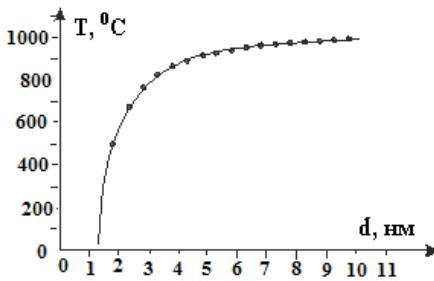


Рисунок 17.7 – Залежність температури плавлення від розміру наночастинок золота

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.

ваги $\langle x^2 \rangle$ при коливному тепловому русі мале. При нагріванні амплітуда коливань атомів зростає, і при досягненні певного значення починається плавлення матеріалу (рис. 17.6). Можна вважати, що атоми, розміщені на поверхні, будуть коливатися активніше, оскільки їх рух менш обмежений порівняно з атомами, що розміщені 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 спостерігалося в таких металах, як Sn, Pb, Cu, Al, Au, Ag та ін. На рис.17.7 подана розмірна залежність температури плавлення золота.

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 із ГЦК-ґратками, для яких імовірність 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 порівняно з масивним сріблом і платиною. Зменшення періоду ґратки на 0,7% під час переходу Al від масивного стану до наночастинки ($d = 40$ нм) виявлено методом нейтронографії.

Зменшення періоду ґратки виявлене не лише для металів, але і для ультрадисперсного нітриду титану, цирконію й ніобію. У той самий час для частинок Pb і Bi діаметром 5 і 8 нм відповідно, для частинок Au ($d = 6\text{--}23$ нм), для кластерів Cu ($d = 5$ нм) відмічена відсутність розмірної залежності параметра ґратки. Такі розбіжності часто пов'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 порівняно з масивною речовиною є досить реальним.

Найбільш імовірною причиною зменшення періоду ґратки в наночастинках є некомпенсованість міжатомних зв'язків атомів поверхні на відміну від атомів, розміщених усередині частинки. Як наслідок цього відбувається скорочення відстаней між атомними площинами поблизу поверхні частинки, тобто поверхнева релаксація. Дійсно, атом у поверхневому шарі має менше сусідів, ніж в об'ємі, і всі вони розміщені з одного боку від нього. Це порушує рівновагу і симетрію в розподілі міжатомних сил і має та призводить до зміни рівноважних міжатомних відстаней, зсувним деформаціям. Поверхнева релаксація захоплює декілька поверхневих шарів і викликає зміну об'єму частинки.

У наночастинках поверхнева релаксація максимальна на поверхні, однак вона зменшується від поверхні до центру частинки. Це пов'язано з Фріделівськими осциляціями густини вироджуваного електронного газу у речовині. Осциляції Фріделя викликаються будь-якими дефектами, що порушують симетрію трансляції кристала; у цьому 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 меж фононного спектра. Фононні спектри, як правило, 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 спектра наночастинок у першу чергу відбиватимуться на їх теплоємності.

У 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 через обмежене число 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 таким, що дорівнює 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 порівняно з масивним паладієм у 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 раза 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 Месбауера показало, що вони мають таку саму 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 у такому склі при їх підсвічуванні пояснюються збудженням високочастотних коливань електронів провідності металевих наночастинок у 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 спектра оптичного поглинання скла з включеними в нього наночастинками 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).

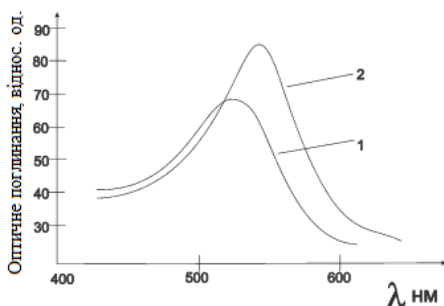


Рисунок 17.8 – Вплив розмірів частинок Au на спектр поглинання: 1–0 нм; 2–80 нм

Широкі можливості для створення оптичних квантових пристроїв мають напівпровідникові надґратки. Це багаточарові нанотовщинні структури, які складаються з плівкових шарів різних за складом, або за типом провідності.

Залежність кольору від розміру наноструктур широко використовується у природі, наприклад, таким чином утворюється забарвлення крилець метеликів (рис. 17.9).

Широкі можливості для створення оптичних квантових

Різновидом надграток є фотонні кристали, де періодично змінюється коефіцієнт заломлення світла. Це явище виникає, коли період надгратки сумарний довжині світлової хвилі в одному, двох або у трьох вимірах. Відповідно розрізняють 1D, 2D і 3D фотонні кристали.

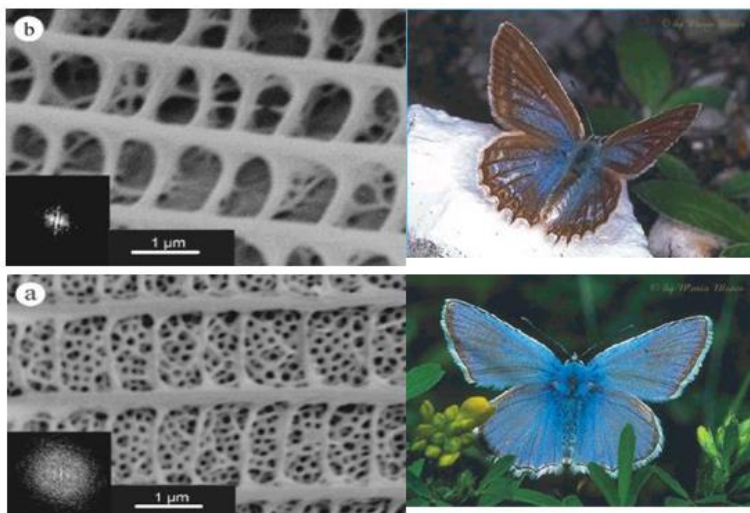


Рисунок 17.9 – Структура крила метеликів коричневого і блакитного кольору

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, що розглядає питання генерації, реєстрації та управління рухом фотонів).

Інтенсивну фотолюмінесценцію при енергіях фотонів 1,5–1,6 eV має пористий кремній, який отримують із зви-

чайного кремнію витравленням у 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 та 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 із 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 електронними і геометричними ефектами. Якщо число атомів в ізольованій металевій частинці мале, то відстань між електронними енергетичними рівнями може перевищити теплову енергію kT . У цьому разі частинка втрачає металеві властивості. Враховуючи, що енергія Фермі для металів становить 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 частка атомів, що знаходять-

ся на поверхні, отже, мають іншу електронну конфігурацію порівняно з атомами, розміщеними усередині частинки. Вторинний електронний ефект, що має геометричне походження, також веде до зміни каталітичних властивостей матеріалу. Певну роль у каталізі відіграє також носій, на якому розміщені наночастинки, оскільки атоми каталізатора, що безпосередньо контактують із носієм, можуть змінювати свою електронну структуру внаслідок утворення зв'язків із ним.

Як правило, наночастинки проявляють каталітичну активність у дуже вузькому діапазоні розмірів. Так, вивчення взаємодії алюмінієвих кластерів із киснем показує, що кластери Al_{12} , Al_{24} , Al_{19} , Al_{20} інтенсивно взаємодіють із киснем, тоді як кластери Al_{13} , Al_{23} з ним майже не взаємодіють. Виявлена висока каталітична здатність частинок 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 отримання 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 обумов-

лена специфічною будовою меж 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:

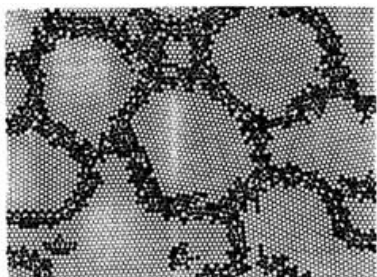


Рисунок 17.10 – Розрахункова двовимірна модель атомної структури нанокристалічного матеріалу

впорядковані зерна (кристаліти) розміром 5–20 нм і міжкристалітні межі шириною від 0,4 до 1,0 нм (рис. 17.10). Структура межі визначається типом міжатомної взаємодії (металева, ковалентна, іонна) і взаємною орієнтацією сусідніх кристалітів.

Згідно з найбільш ранніми модельними уявленнями структура міжкристалітної речовини характеризується довільним розміщенням атомів і відсутністю не лише далекого порядку, ай ближнього. Проте експериментальні дані про структуру меж кристалітів виявилися досить неоднозначними. Дифракційні дослідження показали, що в нанокристалічному компактованому паладії густина речовини меж розділу на 20–40 % менша густини звичайного Pd, а координаційне число атома, що належить межі розділу, менше такого в звичайному кристалі.

В інших дослідженнях було показано, що структура меж розділу в наноматеріалах і в звичайних масивних полікристалах близька. Міра порядку у взаємному розміщенні атомів у межах виявилася значно вищою, ніж передбачали раніше, а густина атомів там виявилася практично такою самою, як в середині кристалітів.

Під час аналізу експериментальних даних необхідно враховувати, що межі розділу компактованих нанокристалічних матеріалів неоднорідні. Вони можуть мати 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 меж розділу із зниженою густиною. Нехтування наявністю вільних об'ємів призводить до помітних помилок при визначенні об'ємної частки меж розділу в нанокристалічних матеріалах.

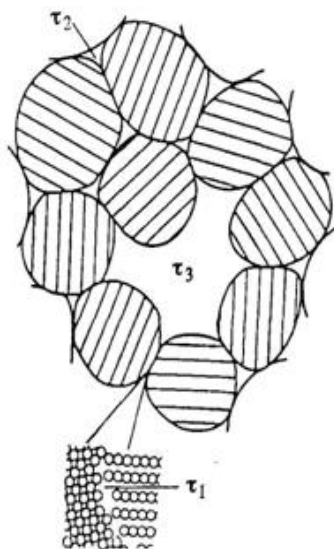


Рисунок 17.11 – Модель нанокристалічного матеріалу з мікроскопічними вільними об'ємами, що виявляються методом електронно-позитронної анігіляції: вакансії на межі розділу (час життя позитрона ϕ_1); вакансійний агломерат (нанопора) у потрійному стикі кристалітів (час життя ϕ_2); велика пора (ϕ_3) на місці відсутнього кристаліту

Найбільш надійним методом вивчення вільних об'ємів у нанокристалічних компактованих матеріалах є анігіляція позитронів. У бездефектних металах позитрони анігілюють з електронами ґратки з характерним часом життя – 100 пс. Захоплення позитронів такими дефектами, як вакансії, вакансійні скупчення (нанопори) або пори приводить до збільшення часу життя позитронів. Таким чином, за часом життя елементарних частинок можна робити висновок про тип дефекту матеріалу (див. рис. 17.11). Час життя позитрона тим більший, чим більший розмір дефекту.

Цим методом виявлено існування вакансій і нанопор у нанокристалічних металах Al, Cu, Mo, Pd, Re та в нанокристалічному Si й оксиді цирконію ZrO₂. Результати цих досліджень показують, що в спектрах часу життя позитронів, як правило, 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, у ґраточних моновакансіях грубозернистих металах, і тому розглядається як час життя позитронів у вакансіях меж розділу кристалітів. Розмір цих вакансій відповідає моно- і дивакансіям. Приналежність цих вільних об'ємів саме межам 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 у тривимірних вакансійних агломератах (нанопорах), розмір яких приблизно відповідає 10 видаленим атомам. Дуже великий час життя позитронів τ_3 відповідає анігіляції позитронів у 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 меж розділу супроводжується підвищенням їх густини речовини. За більших температур відпалу відбувається зростання кристалітів, і при $T > 1743$ К їх середній розмір уже перевищує довжину пробігу вільного позитрона, тому внесок вільних об'ємів меж розділу в анігіляцію позитронів зменшується і час життя τ_1 скорочується до величини, що відповідає часу життя вільних позитронів у великозернистих металах.

17.6.2. Особливості структури субмікрокристалічних металів

Зараз встановлено, що модель меж розділу кристалітів у нанокристалічних матеріалах як повністю хаотичної структури не відповідає реальності. Альтернативою їй є уявлення про нерівноважні межі розділу, що мають підвищену енергією через наявність дислокацій безпосередньо у межах розділу і некомпенсованих дисклінацій у потрійних стиках. Поле напруги нерівноважних меж розділу приводить до виникнення пружних спотворень кристалічної ґратки речовини, величина яких максимальна поблизу меж розділу.

Методами електронної мікроскопії доведено, що основна особливість структури субмікроскопічних матеріалів полягає в наявності довільно розорієнтованих нерівноважних меж зерен і у наявності великої пружної напруги в зернах уздовж цих меж. Оскільки густина дислокацій усередині зерен помітно менша, ніж на межах розділу, то саме нерівноважні межі служать основним джерелом пружної напруги в матеріалі. Після відпалу більшість зерен повністю очищається від дислокацій, межі релаксують і набувають рівноваги. Як нано-, так і субмікроскопічні матеріали містять у межах вільні від атомів об'єми однакових типів.

Одна з моделей меж розділу передбачає наявність дисклінацій і їх розщеплення в потрійних 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 меж (появою дефектів пакування), зменшує ймовірність зародження мікро-тріщин поблизу них і стимулює зерномежову дифузію. У цілому наявність далекодіючого поля пружної напруги є (разом із малим розміром зерен і великою протяжністю меж розділу) основною особливістю нанокристалічних матеріалів.

Уявлення про мікроструктуру нанокристалічних матеріалів часто базуються на результатах рентгенівських досліджень. Порівняно з великозернистими 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 становить моделювання рентгенівської дифракційної картини нанокристалічних матеріалів із урахуванням розміру зерна, спотворень кристалічної ґратки, товщини і структури меж розділу. Методом моделювання показано, що розмірний ефект уширення рефлексу стає основним, коли розмір кристалітів стає меншим, ніж 30 періодів елементарної комірки ($< 0,1$ нм). У разі крупніших кристалітів основний внесок в уширення дифракційних рефлексів дають пружні спотворення ґратки кристаліту, обумовлені дислокаціями меж розділу. З цього випливає, що вплив пружної напруги меж розділу на мікроструктуру нанокристалічних матеріалів знижується при зменшенні розміру кристалітів.

17.6.3. Наноструктура неупорядкованих систем

Дослідження скла й 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 нерегульованих 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, як правило, пов'язують структуру аморфних матеріалів і скла, є універсальний просторовий масштаб, властивий склу різної природи (діелектричним, напівпровідниковим, металевим). Наявність у неврегульованих матеріалах нанообластей може мати для теорії склоподібного і рідкого стану таку саму важливу роль, як наявність елементарної комірки для теорії будови кристалів.

17.6.4. Властивості компактних наноматеріалів

Для теоретичного осмислення експериментальних результатів, отриманих із вивчення компактних наноматеріалів, потрібно уміти розділяти поверхневі (пов'язані з границями розділу) й об'ємні (пов'язані з розміром частинок) ефекти. Це завдання далеке від повного рішення, оскільки на даний час вивчення компактних наноматеріалів перебуває на етапі накопичення експериментальних результатів. Із цієї причини рівень теоретичного розуміння будови і властивостей компактних нанокристалічних матеріалів помітно нижчий порівняно 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 із законом Холла – Петча

$$\sigma_{mt} = \sigma_0 + k d^{-1/2},$$

де σ_{mm} – внутрішня напруга, що перешкоджає руху дислокацій; k – стала. При температурі $T/T_{nl} < 0,4 - 0,5$ (T_{nl} – температура плавлення) твердість H_V (мікротвердість за Віккерсом) пов'язана з межею текучості емпіричним співвідношенням $H_V/\sigma_{mm} = 3$. Звідси випливає розмірна залежність твердості $H_V = H_0 + k d^{-1/2}$, де H_0 і k – сталі. Із співвідношення випливає, що зменшення розміру зерен повинно приводити до помітного зміцнення матеріалу.

Необхідно 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. Крім того, можлива зміна коефіцієнта зерномежової 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 $25 \cdot 10^3$ 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 раза 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 у 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 із законом Холла – Петча спостерігається тоді, коли вимірювання проводять на різних зразках, що відрізняються 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 самому зразку, розмір зерна в якому зростає в процесі відпалу.

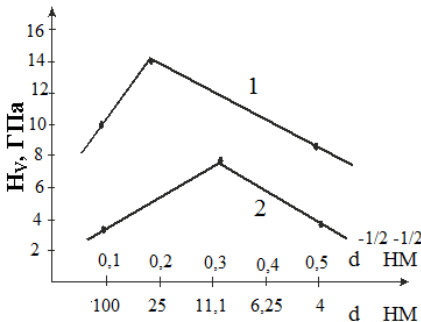


Рисунок 17.12 – Залежність H_v від розміру зерен d у сплавах, отриманих кристалізацією з аморфного стану: 1 – $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$; 2 – $\text{Pd}_{81}\text{Cu}_7\text{Si}_{12}$

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.

Неоднозначне виконання закону Холла – Петча спостерігається і для нанокристалічних сплавів, отриманих кристалізацією аморфних сплавів, яка приводить до виділення дрібнодисперсних фаз із розміром зерна у декілька нанометрів. Зміна розміру зерен тут досягалася зміною температури відпалу.

Відомо, що крихкість кераміки в звичайному її стані дуже утрудняє процеси її формування і деформації. Тому актуальними є дослідження з надпластичності кераміки, що дуже важливе для отримання виробів із 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 меж зерен і наявність невеликої кількості міжзеренної аморфної фази. У нанокристалічному стані деякі керамічні матеріали (наприклад, TiO_2) стають такими, що пластично деформуються вже за кімнатної температури.

Інколи конструкційні матеріали повинні мати високі демпфувальні здібності відносно хвилових процесів, які можуть поширюватися в них. Підвищення демпфувальних 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 менший розмір кристалітів і чим більша нерівноважність меж зерен, тим вищий фон внутрішнього тертя і демпфувальних властивостей матеріалу. Так, у Cu із середнім розміром зерен близько 200 нм рівень фону в 3–5 разів вищий, ніж у великозернистих зразках, і в 2–3 рази вищий, ніж у сірого чавуну (величина фону сірого чавуну є умовною межею високого демпфування). Температура початку інтенсивно-

го зростання внутрішнього тертя в субмікрокристалічному Si знижується приблизно на 646 К порівняно з великозернистою міддю; крім того, при 1023 К з'являється чітко виражений максимум внутрішнього тертя. Це майже в 3 рази підвищує внутрішнє тертя субмікрокристалічного Si в інтервалі температур від 783 до 1023 К порівняно з великозернистим зразком.

Ці особливості пов'язані з відмінністю модулів пружності зерен і міжзеренних меж, що дозволяє розглядати субмікрокристалічний матеріал як неоднорідний для поширення пружних коливань. Унаслідок цього в такому матеріалі відбувається істотне розсіяння пружних коливань, що обумовлює зростання його демпфувальних властивостей. Відзначимо, що нанокристалічний і субмікрокристалічний матеріали поєднують високу міцність і високі демпфувальні властивості; у звичайних матеріалах при підвищенні демпфувальних властивостей, міцність знижується.

17.6.4.2. Електричні властивості

На питомий опір ρ наноструктурних компактних матеріалів істотний вплив повинні здійснювати такі чинники: концентрація точкових і лінійних дефектів в окремих зернах полікристала; структура і протяжність меж розділу між зернами, яка стає все більш визначальною при подрібненні зерна; розмірні ефекти, коли розмір зерен стає сумірним із величиною вільного пробігу електронів провідності.

Одна з поширених методик дослідження електричних властивостей наноматеріалів полягає у тому, що вихідні наноструктурні зразки отримані методом ітенсивної 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 елект-

ричних характеристик від температури відпалу, намагаються розділити внески вищезазначених чинників.

Подібні дослідження проводилися 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. Межі 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, у тій її частині, яка описує часткове відбиття електронів провідності від меж зерен, що подаються у вигляді потенційних бар'єрів. Показано, що для досить великої частини електронів провідності межі зерен є непереборними бар'єрами. Подальше зменшення розмірів зерен у нанокристалічну область може привести до переходу деяких металів у стан ізолятора.

Аналогічні дослідження були проведені на зразках багатьох металів та сплавів, але в отриманих результатах були присутні загальні закономірності.

Вивчення опору нанокристалічних плівок Co 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 Co пов'язують із частковою локалізацією електронів, коли розміри зерен стають меншими довжини вільного пробігу електрона. Локалізація впливає на електропровідність сильніше, ніж збільшення розсіяння носіїв заряду на межах 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.

У цей час особливий інтерес викликають дослідження і застосування розмірних ефектів у електричних властивостях металів.

Розглянемо, які фізичні обставини покладені в основі розмірного ефекту електропровідності в металах. Відомо, що вільні електрони, здійснюючи хаотичні теплові рухи, обмінюються енергією з кристалічною ґраткою. Середня довжина вільного пробігу електрона в різних металах новить 10–100 нм, що набагато більше параметра ґратки. Під дією електричного поля електрони набувають додаткової до швидкості хаотичного руху – дрейфової швидкості, яка становить $\sim 10^{-3}$ 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 у нанодіапазоні і виявляються меншими довжини вільного пробігу електронів, то реалізується балістичний режим руху, коли електрони пролітають відстань між контактами без проміжних зіткнень.

В обох режимах додаткові перешкоди руху електронів у нанопровідниках створюються поверхніми 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 межах 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 здійснювати вплив квантування електронних станів. У цьому випадку відбуватиметься стрибкоподібне зниження його провідності, що визначається дискретністю електронних станів, яка залежить від розмірів провідника. Мінімальна величина такого стрибка провідності (квант провідності) становить $2e^2/h$, а зворотна величина – квант опору становить 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 становить 10^5 – 10^6 електронів.

Нарис. 17.13 зображена квантова структура, що складається з двох металевих електродів, розділених діелектричним середовищем в яку поміщена квантова точка (0D-об'єкт). У такій структурі може проходити електричний

струм за рахунок тунелювання електронів 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

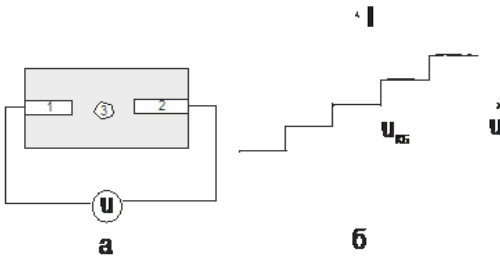


Рисунок 17.13 – Схема нанорозмірної структури з квантовою точкою (а) і ступінчаста вольт-амперна характеристика (б)

полягає в тому, що за наявності на квантовій точці електрона проникнення наступних електронів через потенціальний бар'єр стає неможливим через кулонівське 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 у цій 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 у Fe, Co і у феромагнітних сплавах. У 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. У 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), у межах яких відбувається зміна орієнтації вектора намагніченості. Оскільки перемагнічування матеріалу пов'язане з рухом доменних стінок, то із зменшенням розмірів кристалітів перемагнічування утруднюється за рахунок зростання об'ємного вмісту стінок і збільшення

втрата енергії при їх русі. Максимальному 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

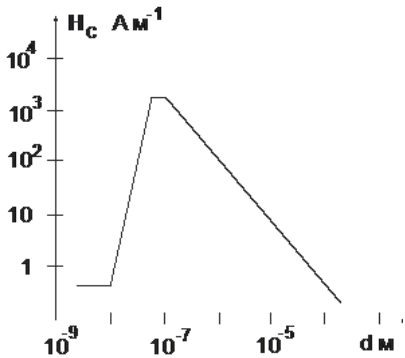


Рисунок 17.14 – Залежність коерцитивної сили від розміру частинки

нм, H_c збільшується в 5 разів, в гематиті $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в діапазоні d від 100 нм до 20 нм спостерігається також швидке зростання H_c .

При наближенні значень d до верхньої межі нанодіапазону і подальшому їх зменшенні відбувається перебудова структури феромагнетика від багатодоменної до однодоменної, що супроводжується зниженням H_c

(рис. 17.14). У разі однодоменної структури магнітні моменти всіх атомів у 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 зазначених розмірах зерен вони починають поводитися як окремі атоми в парамагнетикі – речовині, в якій магнітні моменти атомів орієнтовані випадковим чином. Таким чином, зерна зазначених розмірів можуть розглядатися як своєрідні великі 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 пара-

метрів у широких межах наноструктуровані магнітні матеріали можуть використовуватися при створенні різних нанопристроїв.

Наприклад, цікавим різновидом супермагнетиків є ферромагнітні рідини, що є колоїдними розчинами (золі), – суспензією твердих частинок ферромагнетиків діаметром 1–100 нм. При накладанні магнітного поля магнітні моменти вибудовуються 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 ферромагнітних рідин оптичні затвори, керовані дифракційні ґратки, герметики, демпфувальні пристрої і т. ін.

За допомогою магнітних наноструктур реалізується ще один дуже важливий у 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 у провіднику, внаслідок чого утруднюється їх спрямований дрейф. У звичайних матеріалах цей ефект становить не більше 3–5 %. Гігантським цей ефект стає в багатошарових структурах таких, що складаються із шарів ферромагнетика і немагнітного провідника, що чергуються.

На рисунку 17.15 зображена тришарова структура, де шари 1 і 3 ферромагнітні (Fe), а шар 2 немагнітний (Cu), товщина кожного шару декілька нанометрів. В основі ефекту гігантського магнітоопору лежить залежність імовірності подолання електроном меж між шарами від орієнтації його спіну відносно напрямку намагніченості ферромагнетика. Якщо ферромагнітні шари 1 і 3 намагнічені в одному на-

прямі, то електрони, орієнтація спіну яких збігається з цим напрямом, легко долають обидві межі. Електрони з протилежним напрямом спіну розсіюються на обох межах. Якщо шари 1 і 3 намагнічені в протилежних напрямках, то кожен електрон незалежно від орієнтації його спіну розсіюється на одній із меж розділу шарів. Таким чином, для струмів, що створюються електронами з протилежно орієнтованими спінами, електричний опір тришарової структури різний та 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.

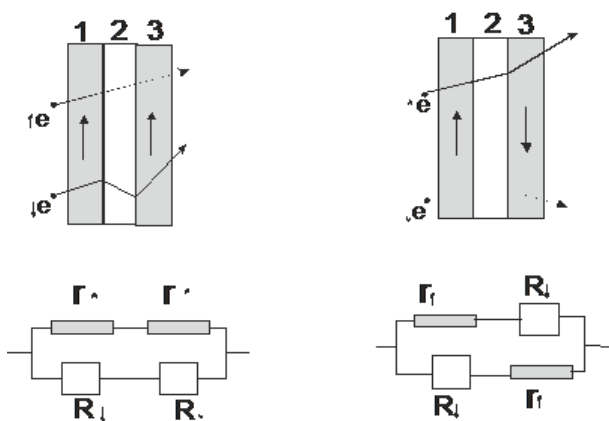


Рисунок 17.15 – До виникнення гігантського магнітоопору в тришаровій наноструктурі

Ефект посилюється в багат шарових структурах. Аналогічний ефект відбувається і в немагнітних матеріалах із вбудованими наночастинками з феромагнетиком. Тут він пов'язаний із зміною характеру розсіяння електронів провідності на межах наночастинок при накладанні зовнішнього магнітного поля. Вплив магнітного поля посилюєть-

ся 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 сфери, де нанотехнології вже набули застосування, і позначити деякі перспективи їх використання у майбутньому.

Наприклад, уже зараз у багатьох галузях промисловості широко використовують нанопорошки. У відсотковому відношенні електроніка й 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 наведена у таблиці 17.2.

У наш час методами порошкової металургії отримують більше 30 тисяч тонн твердих сплавів і нанокераміки, з них більше 12 тис. тонн – це субмікроскопічні тверді сплави.

Використання конструкційної деформаційної кераміки обумовлене високою температурою експлуатації, твердістю, міцністю, опором повзучості, корозійною стійкістю, стійкістю до зношення 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
У тому числі:					
у 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
У тому числі:					
у 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 металополімерів. Введення великих частинок у полімерну матрицю, як правило, призводить до порушення структури полімеру і погіршення властивостей композиту. Але при нанорозмірах наповнювача, за рахунок зміни частки меж розділу, відбувається реорганізація надмолекулярної структури полімерної матриці. Такі металополімерні покриття мають високий опір зношення, малий коефіцієнт тертя, високу корозійну стійкість і підвищену біосумісність.

Людство уже давно отримує і використовує наноматеріали. Так, методами колоїдної хімії сьогодні одержують 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 всезростаючого 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 XX, 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 та процеси.

Великий інтерес становить використання нанотехнологій для створення органічних полімерів, що мають деякі властивості металів. Вони можуть застосовуватися для виробництва нових типів друкарських плат, легких батарей живлення, а в перспективі – й 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 у косме-

тичних препаратах для захисту від сонця. Вони не вбираються шкірою і тому відрізняються особливою стабільністю. Захист від старіння під дією ультрафіолету вимагає безліч технічних матеріалів, наприклад, дерево, текстильні вироби, лако-фарбові 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 у процесах обробки стічних вод із застосуванням ультрафіолетового випромінювання.

Введення мінеральних наночастинок у скло дозволяє підтримувати 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 декількох шарів породжує особливі оптичні ефекти, що залежать від кута зору.

Наночастинки оксихлориду вісмуту, а також кристалічні наносфери з діоксиду кремнію, покриті оксидом титану або заліза, використовують як нові типи пігментів для косметичної промисловості. Ці частинки, відкладаючись у складках шкіри, дифузно розсіюють світло, приховуючи зморшки й 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 міцно-

сті, 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 типу листків 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 становлять 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 тверднуть 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 клітин. Технічно завдання зводиться до хімічного скріплення молекул із 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 та інформаційні технології, при цьому в електроніці окремою сферою застосування є хіміко-механічне полірування пластин кремнію за допомогою порошкових суспензій із 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 нанотрубок для виробництва батарей, що поглинають водень, 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 у необхідні органи і тканини роблять наночастинки дуже перспективним матеріалом для діагностики. Наприклад, за допомогою спеціальних «молекул-акцепторів», які специфічно пов'язуються з раковими клітинами, можна точно локалізувати пухлинні утворення, використовуючи для реєстрації цих молекул методи рентгенівського, магнітно-резонансного або радіоактивного контрасту.

Усе більшу увагу привертають біоцидні матеріали. Наприклад, ще 3 000 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, плазму 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 із медициною та 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 гидроксил-апатиту ($\text{Ca}_5\text{HO}_3\text{P}_3$). Існують досить 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.

В енергетиці за рахунок нанесення на поверхню скла сонячних батарей або колекторів наночастинок деяких речовин можна істотно підвищити ступінь поглинання падаючого на поверхню виходу випромінювання.

У сфері захисту довкілля зараз використовують нанопористі матеріали і мембрани, які дозволяють значно збільшити ефективність фільтрації води, очищення стоків, опріснення морської води тощо. Нанofільтри 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 розроблень 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 у каталітичних і теплообмінних процесах, включаючи підвищення ефективності охолодження деталей за рахунок «випаровування» холодного середовища через мікроскопічні пори.

Наноматеріали також становлять інтерес у зв'язку із створенням нових антикорозійних покриттів, де вони можуть використовуватися 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 у бетонній матриці. Покриття глиняних виробів водорозчинними полімерними дисперсіями додає їх поверхні водостійкості, що означає відмову від використання випалювання для оброблення будівельних матеріалів.

Пошук ефективних шляхів перетворення сонячної енергії безпосередньо в електричну є одним із основних завдань сучасності. У зв'язку з цим створення фотогальванічних елементів на основі напівпровідникових наноча-

стинок (замість кремнієвих пластин, що використовуються традиційно) дозволить скоротити витрати на 80 %. Багатообіцяльними є також проекти, що базуються на використанні наноструктурних шарів синтетичних фарбників, здатних із високою ефективністю поглинати слабке і розсіяне світло. Використання таких наноструктурних матеріалів уже зараз дозволяє підвищити ефективність поглинання світла на 8 % а ККД перетворення енергії на 12 %. Дешевизна вихідних матеріалів і простота отримання наноструктур із фарбниками робить виробництво таких перетворювачів економічно вигідним навіть при існуючому рівні розроблень.

Прогрес у 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 із 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, типу нанокластерів із частинок оксиду цинку, хімічно пов'язаних терефталевими лігандами. З цих речовин створюються легкі пористі ґратки з відкритими порами і каналами нанометрового розміру. Досягнувши лише 10 % накопичувальної ємності (у перерахунку на вагу водню відносно загальної ваги конструкції), такі паливні елементи

перевершать приблизно в 10 разів за енергоємністю сучасні літійові акумулятори. У 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 характеристиками 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, у результаті майже повністю пригнічується конвекція. Такі матеріали мають дуже великий діапазон використання (криогенна техніка, сховища пального, будівництво і автотранспорт тощо).

Необхідно також зауважити, що поряд із позитивними сторонами 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 розміщення в організмі в інші місця, що може бути небезпечним для здоров'я. Усі ці особливості взаємодії наночастинок із живим організмом вивчає наука нанотоксикологія.

РОЗДІЛ 18

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СУБМІКРО- ТАНАНОМАТЕРІАЛІВ

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 мікроскопії

При створенні наноструктур і виробів із 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 довжина хвилі оптичного випромінювання (400–800 нм) істотно перевищує зазначені величини. Роздільна здатність оптичних мікроскопів становить 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 непрозорою оболонкою (1).

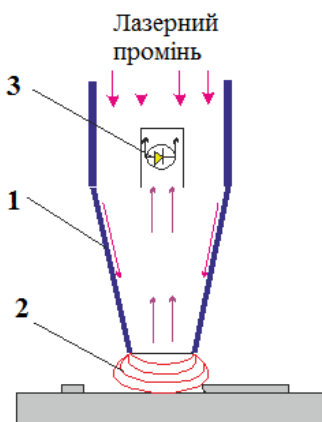


Рисунок 18.1 – Схема оптичного сканувального мікроскопа ближнього поля

де поверхня зразка, що досліджується, зондується за допомогою загостреного оптичного хвилеводу, оточеного непрозорою 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 до- сить малій відстані між досліджуваною поверхнею і кінчи- ком хвилеводу, амплітуда і фаза відбитої світлової хвилі змінюються, що і служить сигналом для побудови триви- мірного зображення поверхні.

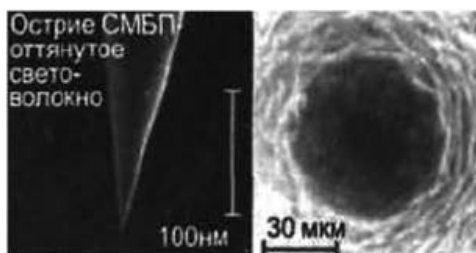


Рисунок 18.2 – Скло- волокно з отвором на кінці – зонд для сканувального оптично- го мікроскопа ближ- нього поля

Метод сканувального оптичного мікроскопа ближнього поля дозволяє отримувати оптичну інформацію про будову поверхні зразків у нанометровому масштабі, тому його перспективно застосовувати при дослідженні і створенні оптичних комірок пам'яті з надвисокою щільністю запису, в медичній нанофармакології, а також у 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 отримаємо 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 розсіювання 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.

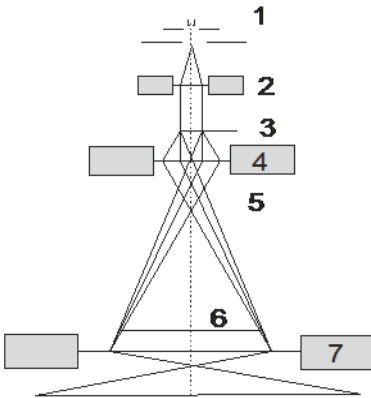


Рисунок 18.3 – Принципова оптична схема ЕПМ: 1 – катод; 2,4,7 – електромагнітні лінзи; 3 – зразок; 5,6 – первинне і проміжне зображення

У растровому сканувальному мікроскопі електронний промінь сканує зразок, а відбиті від поверхні електрони реєструються приймачем, розміщеним над зразком. Роздільна здатність методу 1–2 нм. Отже, мікроскопи цих двох типів можна використовувати для вивчення наноструктур.

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).

Переміщення зонда над поверхнею зразка здійснюється за допомогою спеціального трикоординатного механізму, заснованого на п'єзоелементі.

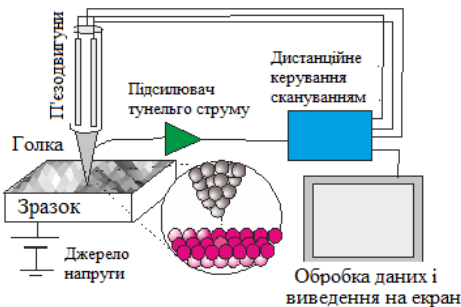


Рисунок 18.4 – Схема тунельного мікроскопа

який, як правило, не перевищує 10 нм, а в межевому випадку відповідає розмірам одного атома. За допомогою тунельного мікроскопа можна вивчати лише провідні об'єкти.

В атомно-силовому мікроскопі (рис. 18.5) використовують аналогічний зондовий метод для дослідження непровідних матеріалів. Тут зонд закріплений на пружно-

Прикладаючи до п'єзоелемента напругу, можна викликати його дозовану деформацію, і, в результаті, переміщувати жорстко пов'язаний із ним зонд. Роздільна здатність тунельного мікроскопа залежить від радіуса вістря зонда,

му елементі – консолівері. Інформацію про рельєф поверхні дають вертикальні зміщення зонда, що викликаються силами його взаємодії з атомами поверхні.

Реєстрація зміщення відбувається за допомогою відбитого від кінця консолівера променя лазера, який сприймається фотодіодною матрицею. Зонди, як правило, виготовляють із тугоплавких металів, або використовують вуглецеві нанотрубки.

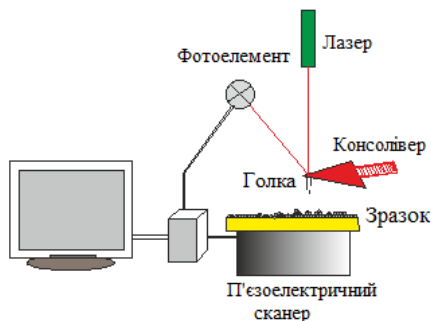


Рисунок 18.5 – Схема атомно-силового мікроскопа

Зараз зондові методи починають використовувати в літографії при виробництві електронних мікросхем з високою мірою інтеграції.

18.2. Дифракційний аналіз

До методів дифракційного аналізу відносяться рентгівський структурний аналіз, заснований на дифракції рентгівських променів, електроннографія, яка базується на дифракції електронів і нейтронографія, заснована на дифракції нейтронів.

18.2.1. Рентгівівська дифракція

Дифракція рентгівівських променів – це явище, яке виникає при пружному розсіянні рентгівівського випромінювання в кристалах, і полягає в появі відхилених (дифра-

гуюваних) променів, що поширюються під визначеними кутами до первинного пучка.

Розсіяні періодичною структурою рентгенівські хвилі когерентні, а тому при їх інтерференції виникають максимумами 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).

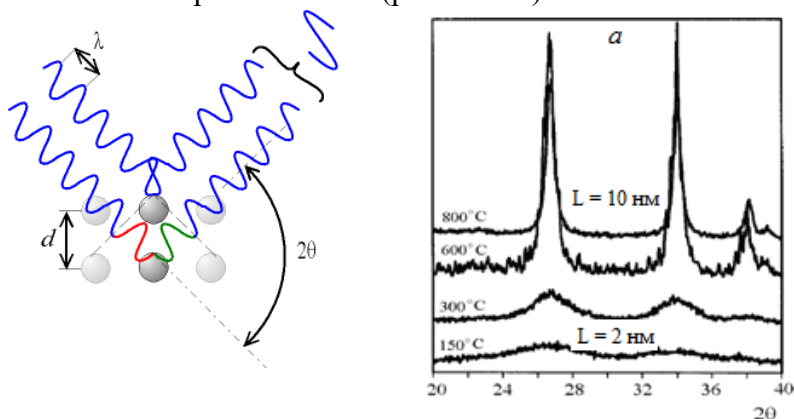


Рисунок 18.6 – Інтерференція рентгенівських променів у кристалі (а) та приклад дифрактограм знятих від плівок SnO₂ з різним розміром зерна

Для створення умов дифракції і реєстрації випромінювання служать рентгенівські камери і дифрактометри. У рентгенівській камері дифракційна картина реєструється на фотоплівці, у рентгенівському дифрактометрі – за допомогою спеціальних детекторів. Приклад дифрактограм від плівок SnO₂ із різним розміром зерен наведений на рис. 18.6. Джерелом рентгенівського випромінювання є рентгенівські трубки – електровакуумні прилади, в яких випромінювання виникає при взаємодії електронів, що випромінюються катодом, із 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 наявність деяких дефектів структури (дефектів пакування, дислокацій), визначають параметри елементарної комірки кристала, проводять фазовий і текстурний аналізи полікристалів, визначають просторове розміщення атомів у складних молекулах тощо.

Особливий інтерес становить застосування рентенографії для визначення розмірів кристалітів та областей когерентного розсіювання в полікристалічних матеріалах, зокрема і нанокристалічних матеріалах. Ця методика ґрунтується на вимірюванні розширення дифракційних максимумів (рис. 18.6 б), яке, у свою чергу, пов'язане із зменшенням розмірів зерен (областей когерентного розсіювання) та наявністю мікродеформацій 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 кристала аналогічні закономірностям дифракції рентгенівських променів.

Варіантами методу 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 використовується для дослідження структури поверхневого шару речовини.

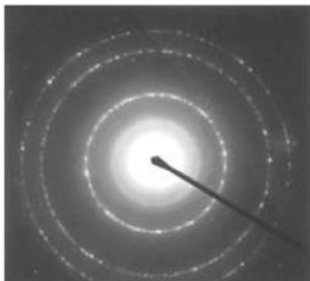


Рисунок 18.7 – Електронограма полікристала з нанокристалічного алмазу

оскільки електронні мікроскопи здатні працювати в режимі електронографа.

За рефлексами на електронограмі визначають параметр кристалічної ґратки матеріалу, вивчають структуру дефектних кристалів. Цей метод стає незамінним під час дослідження кристалічної структури тонких плівок. Мікроскопічні й електронографічні дослідження можна проводити на одному й тому самому зразку,

18.2.3. Нейтронографія

Це сукупність методів дослідження будови речовини на основі розсіяння повільних нейтронів ($E < 1\text{eV}$). Довжина хвилі де Бройля при цьому сумірна з періодами ґратки кристалічних тіл, тому основні риси нейтронографії та рентгенографії подібні. 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 із близькими атомними номерами і сполук легких атомів із 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, який може взаємодіяти з магнітними моментами атомів, дозволяє досліджувати величину, розміщення і взаємну орієнтацію

магнітних моментів атомів речовини. Джерелами нейтронів є атомні реактори, що обмежує широке використання методу.

18.3. Спектральний аналіз

Під спектральним аналізом розуміють усі фізичні методи якісного і кількісного визначення складу речовини, засновані на отриманні та дослідженні його спектрів. Основою спектрального аналізу є спектроскопія атомів і молекул – розділ фізики, що вивчає спектри електромагнітного випромінювання.

Спектроскопію, залежно від діапазону довжин електромагнітних хвиль, поділяють на радіоспектроскопію оптичну, у тому числі інфрачервону й ультрафіолетову спектроскопію, та рентгенівську спектроскопію. Одним із розділів ультрафіолетової і рентгенівської спектроскопії є фотоелектронна спектроскопія. Особливу область досліджень займає ядерна спектроскопія, до якої входять гамма-, альфа- і бета-спектроскопії; з них лише гамма-спектроскопію відносять до спектроскопії електро-магнітного випромінювання.

Методи спектрального аналізу класифікують за метою 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 у 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 із 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 становить 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 використовується там, де потрібно визначити склад зразка в мікрооб'ємах або його топографію. При цьому можна вирішувати та її 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. У результаті такої взаємодії виникають різні сигнали, що несуть певну інформацію про зразок. До числа цих сигналів відноситься рентгеновське 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 такому. 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-електронзалишає атом.

У позначенні оже-переходів першим зазначається первинний вакансійний рівень, потім рівень, із якого заповнюється вакансія і, нарешті, рівень, який покинув оже-електрон. На рисунку 18.8 подані рівні енергії і оже-переходи в металах, а також схема оже-спектрометра з чотирисітчастим 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 та іонну оже-спектроскопію (ЕОС, ФОС і ІОС відповідно).

Енергія оже-електронів і її варіації визначають природу атомів, що випромінюють їх, та їх хімічне оточення, що дозволяє проводити елементний аналіз атомів у сполуках і одержувати інформацію про їх хімічний стан. Важливою особливістю оже-ефекту є те, що ймовірність безвипромі-

нювальних 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 винятком He і H). Крім того, еже-спектрометри з чотирисітчастим аналізатором дозволяють здійснювати дифракцію на повільних електронах, що дозволяє проводити також структурні дослідження зразка.

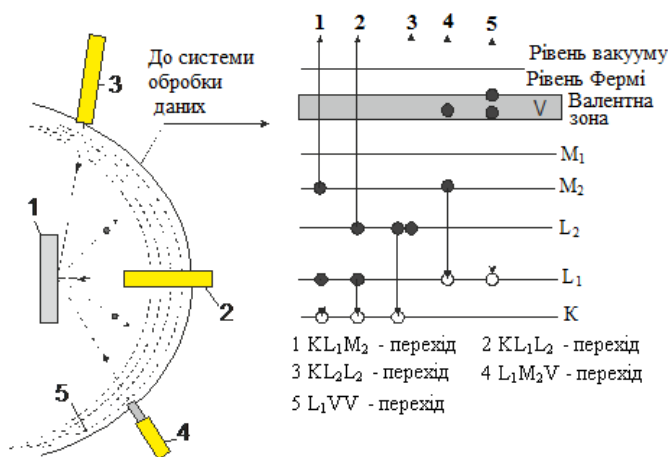


Рисунок 18.8 – Схема еже-спектрометра з чотирисітчастим аналізатором: 1 – зразок; 2, 3 – електронні гармати; 4 – іонна гармата для пошарового розпилення зразка; 5 – аналізатор електронів – голка

18.3.3. Фотоелектронна спектроскопія

Метод фотоелектронної спектроскопії ґрунтується на вимірюванні енергетичних спектрів електронів, що вилітають при фотоелектронній емісії (вихід електронів із твердого тіла під дією електромагнітного випромінювання). Вимірюючи енергетичний спектр електронів, можна визна-

чити енергії їх зв'язку та 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 застосовують для визначення складу речовини і дослідження самого хімічного зв'язку.

18.3.4. Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія – це розділ оптичної спектроскопії, що включає одержання, дослідження і використання спектрів випромінювання, поглинання і відбивання в ІЧ-області спектра. Інфрачервона спектроскопія займається головним чином вивченням молекулярних спектрів, оскільки в ІЧ-області розміщено більшість коливальних і обертальних спектрів молекул.

При проходженні ІЧ-випромінювання через речовину відбувається його поглинання на частотах, що збігаються з деякими власними коливальними та обертальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної ґратки. У результаті інтенсивність ІЧ-випромінювання на цих частотах знижується – утворюються смуги поглинання. Зв'язок між інтенсивністю випромінювання, що пройшло через речовину, та інтенсивністю падаючого випромінювання визначається законом Бугера – Ламберта – Бера. ІЧ-спектр поглинання подають 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 у 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 визначити 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, у процесах розчинення, теплової та механічної дії.

18.3.5. Раманівське (комбінаційне) розсіяння світла

Раманівське розсіяння світла (РРС) – це метод, що ґрунтується на аналізі частоти розсіяного речовиною світла. Якщо джерело світла має лінійчатий спектр, то при РРС у спектрі розсіяного випромінювання виявляються додаткові лінії, число і розміщення яких тісно пов'язані з молекулярною будовою речовини. При РРС перетворення первинного світлового потоку супроводжується, як правило, переходом розсіювальних молекул на інші коливальні та обертальні рівні енергії, при цьому частоти нових ліній у спектрі розсіяння є комбінаціями частоти падаючого світла і частот коливальних та обертальних переходів розсіювальних молекул – звідси й назва комбінаційне розсіювання (рис. 18.9). Спектроскопію, що базується на дослідженні комбінаційних спектрів, називають раманівською спектроскопією – за ім'ям індійського фізика Рамана, який відкрив це явище.

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).

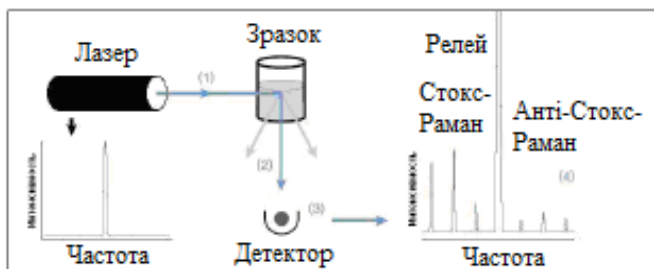


Рисунок 18.9 – Раманівське розсіювання світла речовиною

РРС є ефективним методом дослідження будови молекул і їх взаємодії з речовиною. Істотно, що спектр РРС та 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 самої 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 ґрунтується на використанні ефекту Месбауера (випромінювання або поглинання γ -квантів атомними ядрами, пов'язаними в твердому тілі, що не супроводжується зміною внутрішньої енергії тіла). Ці взаємодії викликають зрушення і розщеплювання 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, під час руху джерела коливань і спостерігача стосовно 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 самі ядра, що містяться в джерелі у збудженому стані. При $v = 0$ γ -кванти, що випромінюються джерелом, мають енергію таку, що дорівнює 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 швидкості v стосовно 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 резонансного поглинання. Як наслідок, число γ -квантів, що реєструються детектором, зі збільшенням швидкості v зростає. Таким чином, месбауерівські 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 робити висновок точне вимірювання резонансного поглинання за допомогою ефекту Месбауера.

Найважливішими типами взаємодій атомного ядра з позаядерними полями є такі:

– 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 у ядрі від сферичної симетрії) з неоднорідним електричним полем;

– магнітна дипольна взаємодія – взаємодія ядра з магнітним полем, як правило, спостерігається в магнітовпорядкованих речовинах (феро-, антиферо-, феромагнітних).

У результаті дослідження цих взаємодій можна одержати 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'єкта, проте в деяких випадках застосовують катодолюмінесценцію, радіолюмінесценцію і хемілюмінесценцію. Фотозбудження, як правило, проводять кварцовими ртутнимилампами, 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 аналізах 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 називають розділ фізики, у рамках якого досліджуються переходи між енергетичними рівнями квантової системи, що обумовлюють електромагнітне випромінювання радіодіапазону. Радіоспектроскопію застосовують для дослідження речовин у газоподібному, рідкому і твердому станах.

В основі методів радіоспектроскопії лежать різні види особливих резонансних явищ. До них, зокрема, відносять ядерний магнітний резонанс (ЯМР), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), феромагнітний (ФР) і антиферомагнітний (АФР) резонанси. ЯМР, ЕПР, ФР і АФР – це різновиди магнітного резонансу, що полягає в резонансному 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 є в парамагнетиках, ФР – у феромагнетиках, АФР – в антиферомагнетиках.

При проведенні радіоспектроскопії досліджувану речовину розміщують у 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 та магнітні властивості атомів і молекул.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

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 3 т./ 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 / 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: Бинوم. 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. – 188с.
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. 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. Суздалев И.П. Нанотехнология / И.П. Суздалев.– Москва: Ком. книга,– 2006. – 592с.

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. 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 ред. А.М. Прохорова. – Москва : Советская энциклопедия, 1988. – 704 с.
40. Головин Ю. И. Электроника XXI века через призму нанотехнологии / Ю. И. Головин // Природа. – 2008. – № 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 общенациональный 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. 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.Penta-graphene: A new carbon allotrope / S. Zhanga, J. Zhouc, Q. Wang^{aet al.} // Proceedings of the National Academy of Sciences – 2015.

Навчальне видання

**Кшнякін Володимир Семенович,
Опанасюк Анатолій Сергійович,
Дядюра Костянтин Олександрович**

ОСНОВИ ФІЗИЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

Навчальний посібник

У двох частинах

Частина 2

Художнє оформлення обкладинки К. О. Дядюри
Редактори: Н. З. Клочко, С. М. Симоненко
Комп'ютерне верстання В. Д. Вінницької

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 16,97. Обл.-вид. арк. 15,88. Тираж 300 пр. Зам. № .

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.