



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ**

О.В. Афанасьєва

**ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ОПТОЕЛЕКТРОННОЇ
ТЕХНІКИ**

Частина перша

Харків 2019

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ

О.В. Афанасьєва

ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ОПТОЕЛЕКТРОННОЇ
ТЕХНІКИ

Частина перша

РЕКОМЕНДОВАНО
Вченою радою університету.
Протокол № 13 від 28.12.2018

Харків 2019

УДК 621.002.3(075.8)

Афанасьєва О.В. Функціональні матеріали оптоелектронної техніки. Частина перша. Навч. посібник. – Харків: ХНУРЕ, 2019. – 168 с.

У першій частині посібника викладено закономірності формування структури матеріалів під час кристалізації та пластичної деформації; показано взаємозв'язок комплексу фізико-механічних властивостей матеріалів зі структурою; обґрунтовано забезпечення міцності, надійності та довговічності деталей завдяки раціональному вибору матеріалів з урахуванням умов експлуатації. З позицій експлуатаційних вимог розглянуті особливості властивостей, обробки та застосування діелектричних, провідникових, напівпровідникових і магнітних матеріалів. Наводиться класифікація матеріалів і описуються їх електричні, фізико-хімічні та механічні властивості. У посібнику вміщено відомості про нові матеріали: аморфні сплави, наноматеріали, нелінійні й активні діелектрики, розширені відомості про якість матеріалів.

Зміст навчального посібника відповідає програмі та курсу лекцій з дисциплін «Проектування та технологія виробництва оптоелектронного та лазерного обладнання», «Лазерні інформаційні технології», може використовуватися під час вивчення дисциплін «Матеріалознавство та конструкційні матеріали» й «Оптичні інформаційні системи».

Рекомендовано студентам денної та заочної форм навчання за спеціальністю 152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка, освітні програми «Інженерія оптоінформаційних та лазерних систем» та «Оптотехніка».

Іл. 81. Табл. 18. Бібліогр. наймен. 53

Рецензенти:

Н.О. Лалазарова, канд. техн. наук, доц. кафедри технології металів та матеріалознавства ХНАДТУ

І.М. Бондаренко, д-р ф.-м. наук, професор, зав. кафедри МЕЕПП ХНУРЕ

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
ЧАСТИНА 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА	8
1 АТОМНО-КРИСТАЛІЧНА БУДОВА РЕЧОВИНИ.....	8
1.1 Аморфні та кристалічні речовини	8
1.2 Структура кристалів	9
1.3 Типи кристалічних решіток	10
1.4 Моно- та полікристали	13
1.5 Вплив типу зв'язку на структуру та властивості кристалів	16
1.6 Дефекти кристалічної будови	20
1.7 Рідкі кристали	24
1.8 Особливості будови неметалічних матеріалів	25
2 КРИСТАЛІЗАЦІЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ РЕЧОВИН	29
2.1 Самочинна кристалізація.	29
2.2 Механізм самочинної кристалізації	31
2.3 Несамочинна кристалізація	33
2.4 Форма кристалів та будова зливків.	34
2.5 Кристалізація металевих сплавів.....	37
2.6 Аморфні метали	40
3 ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ.....	42
3.1 Вирощування монокристалів з розплаву.....	42
3.2 Кристалізація з розчинів.....	48
3.3 Кристалізація з парової (газової) фази.....	52
4 ПЛАСТИЧНА ДЕФОРМАЦІЯ ТА РЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ	55
4.1. Загальні відомості про деформації	55
4.2 Механізм пластичного зсуву	55
4.3 Особливості деформування монокристалів	58
4.4 Пластична деформація полікристалічних матеріалів.....	60
4.5 Вплив пластичної деформації на властивості металів	60
4.6 Рекристалізація деформованого металу	62
4.7 Холодна та гаряча деформація	65
4.8 Поверхнева пластична деформація (ППД)	65

ЧАСТИНА 2. КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ	67
5 КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ І КОНСТРУКЦІЙНА МІЦНІСТЬ.....	67
5.1 Загальні вимоги до конструкційних матеріалів.....	67
5.2 Механічні властивості	68
5.3 Фізико-хімічні властивості.....	78
5.4 Конструкційна міцність.....	79
5.5 Конструкційні матеріали в оптоелектроніці	80
5.6 Класифікація конструкційних матеріалів.....	81
6 КОНСТРУКЦІЙНІ МЕТАЛЕВІ МАТЕРІАЛИ	83
6.1 Вплив вуглецю та постійних домішок на властивості сталей.....	83
6.2 Вуглецеві конструкційні сталі	86
6.3 Леговані конструкційні сталі	88
6.4 Мідь та сплави на її основі.....	90
6.5 Алюміній і його сплави	95
7 МАТЕРІАЛИ, СТІЙКІ ДО ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ І РОБОЧОГО СЕРЕДОВИЩА	98
7.1 Електрохімічна корозія.....	98
7.2 Корозійно-стійкі сталі.....	101
7.3 Корозійно-стійкі покриття	105
7.4 Сумісність матеріалів у мікросхемах.....	106
7.5 Жаростійкі і жароміцні металеві матеріали.....	107
7.6 Кріогенні сталі і сплави	110
8 ПОРОШКОВІ МАТЕРІАЛИ ТА ВИРОБИ.....	115
8.1 Технологія порошкової металургії – загальні відомості.....	115
8.2 Методи одержання металевих порошків	116
8.3 Методи формування виробів	120
8.4 Спікання заготовок	123
8.5 Застосування порошкових виробів	124
9 КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ	127
9.1 Загальна характеристика та класифікація композиційних матеріалів	127
9.2 Композиційні матеріали на металевій основі	129
9.3 Композиційні матеріали на неметалевій основі	132
10 НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ	136
10.1 Основи класифікації наноматеріалів.....	136
10.2 Основні типи структур наноматеріалів	137
10.3 Методи одержання наноматеріалів	138

11 НАНОСТРУКТУРОВАНІ СЕРЕДОВИЩА	143
11.1 Наноточки, нанотрубки, нановолокна	143
11.2 Наноструктуровані плівки та покриття	148
11.3 Нанокompозитні матеріали.....	150
ГЛОСАРІЙ ФАХОВИХ ТЕРМІНІВ	154
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ	162
ДОДАТОК А.....	165

ВСТУП

Основними факторами, що визначають розвиток сучасної оптоелектронної техніки, є розробка нових матеріалів із заданими властивостями, досконаліх високопродуктивних технологій їх виробництва і обробки, підготовка кадрів вищої кваліфікації.

У сучасній оптотехніці використовується величезна кількість матеріалів як простих, так і складних, композиційних, комбінованих. Можна сказати, що прогрес оптотехніки зобов'язаний розвитку матеріалознавства. Поява нових матеріалів з новими оптичними характеристиками дозволяє створювати оптоелектронні вироби з новими властивостями, новими принципами. Зростають вимоги до структурної досконалості матеріалів, їх якості, технологічності, розвиваються й удосконалюються технології виробництва матеріалів і виробів.

Сьогодні нові функціональні матеріали рідко з'являються випадково, у результаті вдалого досвіду. Необхідно попереднє глибоке вивчення фізичних, механічних і хімічних характеристик речовин, які могли б бути використані як технічні матеріали.

Кінець ХХ століття характеризувався переходом до застосування матеріалів у метастабільному стані, збільшилася питома вага обробки поверхні сталі, використання як теплове джерело концентрованого потоку енергії: найбільший розвиток отримали лазерні, вакуумні, іонні та інші процеси.

Збільшення в ХХІ столітті частки пластмас, кераміки та композитів супроводжується створенням якісно нових видів матеріалів, які значно перевищують за властивостями багатометалеві. Зменшення частки металевих матеріалів супроводжується також якісною їх зміною: практично всі нові матеріали мають високі, понад- або ультрависокі властивості. У новому сторіччі продовжуватимуть розвиватися на достатньому рівні лазерна, плазмова, високочастотна, індукційна, електронна термічна обробка.

У галузі інженерії поверхні інтенсивний розвиток на початку ХХІ століття отримують комбіновані процеси, які різко підвищують експлуатаційні властивості поверхні. До них насамперед потрібно віднести поєднання класичних дифузійних процесів насичення поверхні з нанесенням на них покриттів товщиною 3...5 мкм методом хімічного та фізичного осадження та парової фази.

Швидкий ріст оптотехніки в усьому світі й у всіх її галузях супроводжується безперервним збільшенням номенклатури застосовуваних матеріалів, удосконалюванням технології їхнього виготовлення й використанням нових видів сировини.

Для розвитку нової техніки, мікроелектроніки, радіотехніки, нанотехніки, лазерної й оптоелектронної техніки, автоматики потрібна велика кількість різноманітних речовин, яких немає в природі: полімери і напівпровідники, надчисті і надтверді, жаростійкі, феромагнітні та інші матеріали. Сучасне матеріалознавство вирішує ці завдання й допомагає створювати нові методи обробки матеріалів, у зв'язку із чим різко підвищилася його роль в одержанні нових матеріалів. Сьогодні нові функціональні матеріали рідко з'являються випадково, у результаті вдалого досвіду. Необхідно попереднє глибоке вивчення фізичних, механічних і хімічних характеристик речовин, які могли б бути використані як функціональні матеріали.

У навчальному посібнику зроблена спроба узагальнення сучасного досвіду створення матеріалів різного призначення. Розглянуто особливості одержання, структура, її дефекти і властивості основних оптичних матеріалів. Стисло розглянуто питання виготовлення оптичних деталей, методів контролю якості оптичних матеріалів.

Зміст навчального посібника відповідає програмі та курсу лекцій з дисциплін «Проектування та технологія виробництва оптоелектронного та лазерного обладнання», «Лазерні інформаційні технології», може використовуватися під час вивчення дисциплін «Матеріалознавство та конструкційні матеріали» й «Оптичні інформаційні системи». Під час написання навчального посібника враховано, що студенти прослухали розділи геометричної оптики, оптичних вимірювань, матеріалознавства.

Наприкінці кожного розділу наводяться питання і завдання для самоконтролю засвоєння знань. Є бібліографічний список навчальної та науково-технічної літератури.

ЧАСТИНА 1

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

1 АТОМНО-КРИСТАЛІЧНА БУДОВА РЕЧОВИНИ

1.1 Аморфні та кристалічні речовини

Речовину, що знаходиться у твердому стані, називають твердим тілом. У природі існують дві форми твердої речовини – кристалічна та аморфна.

У кристалічній речовині частки мають упорядковане просторове розташування, в аморфній – розміщені безладно (рис. 1.1).

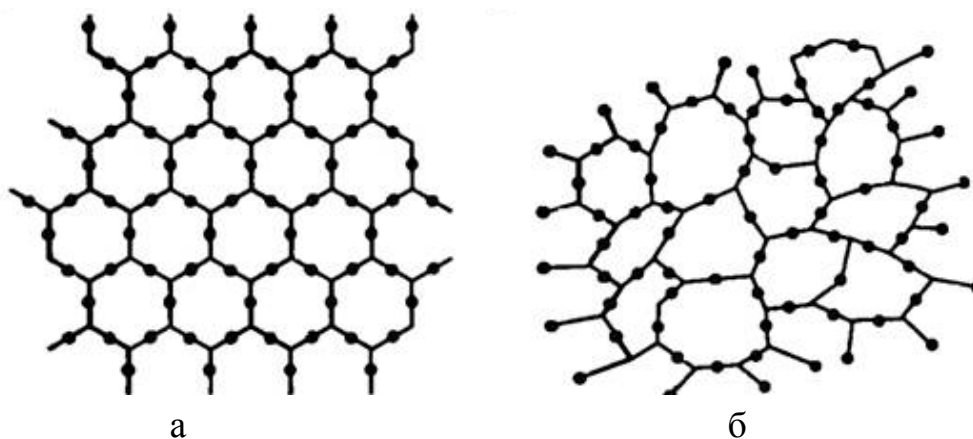


Рисунок 1.1 – Схема розташування часток у кристалічній (а) та аморфній (б) речовині

Характерною особливістю *аморфних* тіл є їх *ізотропність*, тобто незалежність усіх фізичних властивостей (механічних, оптичних тощо) від напрямку. Молекули і атоми в ізотропних твердих тілах розташовуються хаотично, утворюючи лише невеликі локальні групи, які містять кілька частинок (*ближній порядок*). Якщо аморфне тіло нагрівати, то воно поступово розм'якшується, і перехід у рідкий стан займає значний інтервал температур.

Кристалічні тіла залишаються твердими, тобто зберігають надану їм форму до певної температури, при якій вони переходять у рідкий стан. У кристалічних тілах частинки розташовуються в суворому порядку, утворюючи просторові періодично повторювані структури у всьому об'ємі тіла (*дальній порядок*). Властивості кристалів залежать від електронної будови атомів і характеру взаємодії їх у кристалі, від просторового розташування часток, хімічного складу. Усі ці деталі будови кристалів характеризує поняття «структура».

1.2 Структура кристалів

У кристалі частки (іони, атоми, молекули), з яких побудований кристал, зближені до зіткнення і розташовуються по-різному, але закономірно у різних напрямках. Кристалічну будову можна уявити у вигляді решітки, у вузлах якої розташовані атоми (в металах у вузлах решітки розташовані позитивні іони, між якими рухаються вільні електрони).

Якщо в кристалі вибрати три напрямки x , y , z , що не лежать в одній площині, то відстані між частками, розташованими за цими напрямками, у загальному випадку неоднакові й відповідно дорівнюють a , b , c .

Площини, паралельні координатним площинам, що перебувають на відстані a , b , c , розбивають кристал на безліч паралелепіпедів, рівних і паралельно орієнтованих. Найменший паралелепіпед називають *елементарною коміркою*. Вона відображає форму всієї кристалічної структури даного тіла. Послідовне переміщення її утворить просторову *кристалічну решітку*. Вершини паралелепіпеда називають *вузлами* кристалічної решітки. Із цими вузлами збігаються центри мас часток, з яких побудований кристал. Елементарні комірки характеризуються координаційним числом – числом часток, які оточують частку в кристалічних решітках, а також параметрами: трьома відрізками, рівними відстаням a , b , c до найближчих часток за осями координат, і трьома кутами α , β , γ між цими відрізками. Розмір елементарної комірки кристалічної решітки оцінюють відрізки a , b , c . Їх називають *періодами решітки* (рис. 1.2).

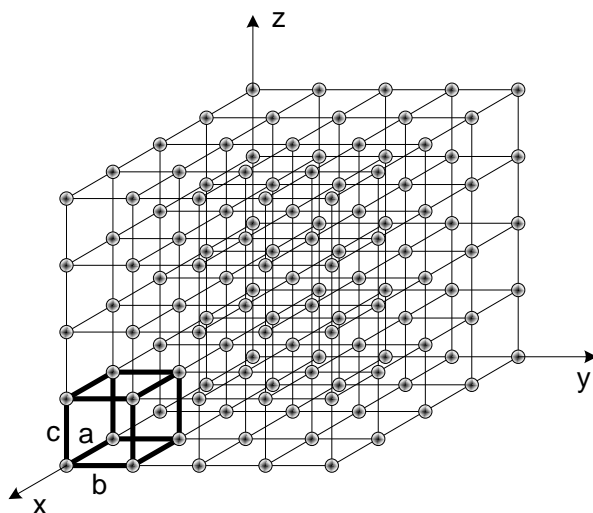


Рисунок 1.2 – Схема кристалічної решітки (a , b , c – періоди кристалічної решітки)

Елементарна комірка в загальному випадку має форму косокутного паралелепіпеда. Усі розташовані в ній атоми прийнято називати *базисом* елементарної комірки кристала. Закономірності будови елементарної комірки і базису, зокрема ступінь їх симетричності, визначає багато властивостей кристала, насамперед електричні, магнітні і механічні. Елементарна комірка може містити як один, так і декілька видів атомів. Так, у багатьох металів вона складається з атомів одного виду. У тих випадках, коли кристал складається з декількох хімічних елементів, наприклад, натрію і хлору, елементарна комірка міститиме як мінімум два види атомів: натрій і хлор. Широко поширені кристали з елементарною коміркою, що складається з кількох зчеплених один з одним молекулярних груп, наприклад кристали льоду або ж багатьох магнітних матеріалів. Існують кристали, наприклад, білкові, елементарна комірка яких складається з молекул, що містять кілька тисяч атомів.

1.3 Типи кристалічних решіток

За допомогою теорії груп було показано, що все різноманіття кристалів може бути описано за допомогою 14 типів кристалічних решіток (решіток Браве). Їх прийнято групувати в сім систем, що розрізняються видом елементарної комірки: триклинну, моноклінну, ромбічну, тетрагональну, тригональну, гексагональну і кубічну. Кожна система має свої співвідношення між величинами a, b, c і α, β, γ . Деякі з цих решіток мають різновиди: примітивна – P, об'ємноцентрована (ОЦ) – I, гранецентрована (ГЦ) – F і з однією парою центрованих протилежних граней – C (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Типи кристалічних систем

Система	Параметри	
	Періоди	Кути
Триклінна	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклінна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Ромбічна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубічна	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Тригональна (ромбоедрична)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

1. У триклінній системі як усі кути не рівні один одному, так і всі довжини сторін не рівні одна одній (рис. 1.3). Дана решітка має центр симетрії в центрі елементарної комірки.

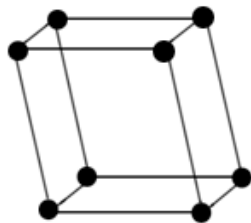


Рисунок 1.3 – Елементарна комірка триклінної решітки

2. У моноклінній системі комірка має форму прямої призми з ребрами різної довжини (рис. 1.4). Комірка може бути примітивною (P, рис. 1.4, а) і з центрованими основами прямої призми (C, рис. 1.4, б). У такій решітці додаються елементи симетрії: площина симетрії, паралельна основі прямої призми і вісь обертання 2-го порядку, що проходить через середини основ.

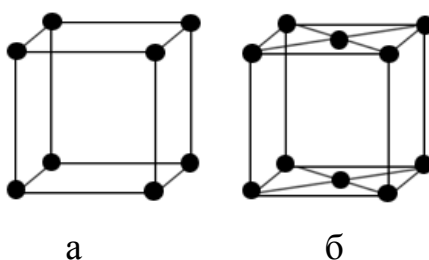


Рисунок 1.4 – Елементарна комірка моноклінної решітки: а – P-типу, б – C-типу

3. У ромбічній системі комірка має форму прямокутного паралелепіпеда з ребрами різної довжини (рис. 1.5).

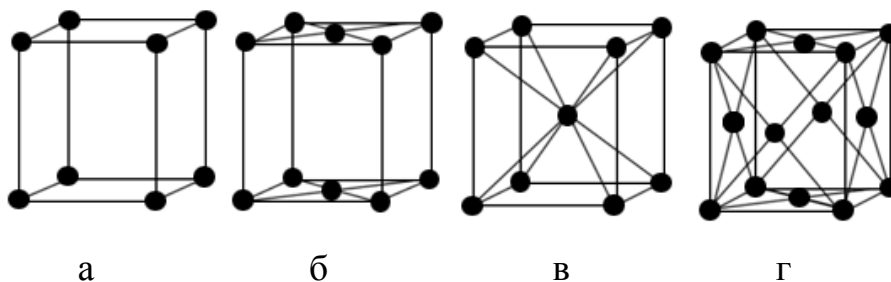


Рисунок 1.5 – Елементарна комірка моноклінної решітки: а – P-типу, б – C-типу, в – I-типу, г – F-типу

Комірка має всі 4 різновиди: P, I, F, C. У такій решітці ще більше елементів симетрії: три площини симетрії, паралельні граням, і три осі обертання 2-го порядку, що проходять через середини протилежних однакових граней.

4. У тетрагональній системі комірка має форму прямокутного паралелепіпеда з квадратною основою (рис. 1.6). Комірка може бути примітивною (P, рис. 1.6, а) і об'ємноцентрованою (I, рис. 1.6, б). Порівняно з попередньою решіткою у неї з'являється вісь обертання 4-го порядку і кілька площин симетрії.

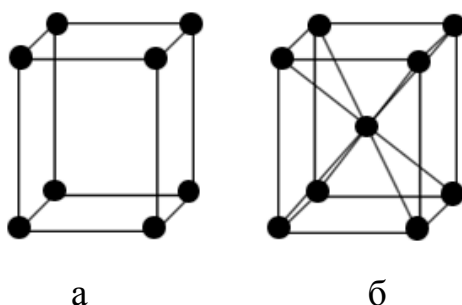


Рисунок 1.6 – Елементарна комірка тетрагональної решітки

5. У кубічній системі комірка має форму куба (рис. 1.7).

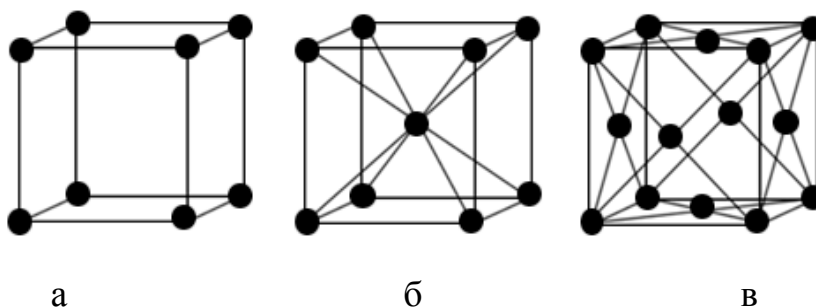


Рисунок 1.7 – Елементарна комірка кубічної решітки: а – P-типу, б – I-типу, в – F-типу

Комірка може бути з центрованими гранями куба (ГЦК – гранецентрований куб) або центром (ОЦК – об'ємноцентрований куб).

6. У гексагональній системі комірка має форму прямої призми з ромбом в основі, причому кут у ромбі дорівнює 60 градусам (рис. 1.8, а). Часто розглядають потрійну комірку (рис. 1.8, б), що має вигляд правильної шестигранної призми з віссю симетрії шостого порядку (звідси і її назва).

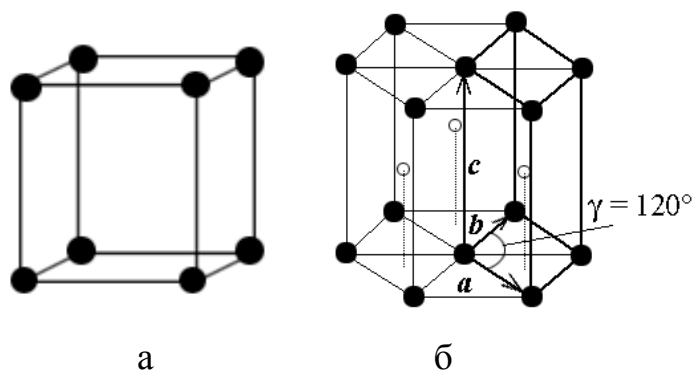


Рисунок 1.8 – Елементарна комірка гексагональної решітки: а – примітивна (Р-типу), б – потрійна

7. У тригональній системі комірку прийнято вибирати у вигляді ромбоєдра, усі грані якого – однакові ромби з кутом при вершині $\gamma \neq 90^\circ$ (рис. 1.9).

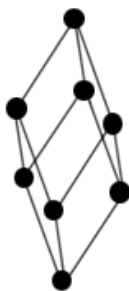


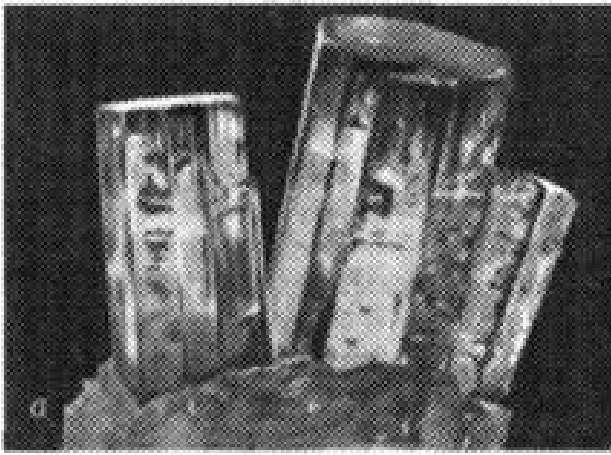
Рисунок 1.9 – Елементарна комірка тригональної решітки

У більшості випадків решітки мають складну будову, тому що частки перебувають не тільки у вузлах, але й на гранях або в центрі решітки. Усі інші «типи» решіток можуть бути зведені вибором інших векторів до одного з зазначених вище типів.

1.4 Моно- та полікристали

У сучасній техніці застосовують як монокристалічні, так і полікристалічні речовини.

Монокристал – окремий кристал, що має безперервну кристалічну решітку (рис. 1.10). Зовнішня форма монокристала зумовлена його атомно-кристалічною решіткою й умовами (в основному швидкістю й однорідністю) кристалізації. Повільно вирощений монокристал майже завжди набуває добре виражене природне огранювання (рис. 1.10, а), у нерівноважних умовах (середня швидкість росту) кристалізації огранювання проявляється слабо (рис. 1.10, б).



а



б

Рисунок 1.10. – Монокристали природного турмаліну (а) та штучного лейкосапфіру (б)

Для монокристалів характерна анізотропія фізичних властивостей. В елементарних комірках є площини, які більш густо засіяні атомами, ніж інші. Властивості кристалів у напрямку цих площин відрізняються від властивостей в інших напрямках. Різниця властивостей залежно від напрямку випробувань має назву *анізотропії*.

Анізотропію фізичних властивостей визначає симетрія решітки. Анізотропія деяких фізичних властивостей може бути передбачена за виглядом елементарної комірки. Наприклад, для ромбічної, моноклінної і триклінної решіток, що мають порівняно малу кількість елементів симетрії, спостерігається анізотропія багатьох характеристик, наприклад, відносної електричної проникності, коефіцієнта теплопровідності. У разі симетричної кубічної решітки ці величини можуть перетворитися на скалярні; у разі тетрагональної або гексагональної решітки властивості кристала можуть виявитися однаковими у площині, перпендикулярній ребру c . Анізотропія властивостей проявляється з використанням монокристалів, отриманих штучним шляхом.

Полікристал – агрегат кристалів певної речовини (рис. 1.11), на противагу монокристалам – окремим кристалам. Полікристалами є багато природних і штучних матеріалів: мінерали, метали, сплави, кераміки тощо. Кристали, що складають полікристал, через неправильну форму називають *кристалічними зернами*, або *кристалітами*. Усі метали та їх сплави, що застосовуються у техніці, мають полікристалічну (або в окремих випадках аморфну) будову.



а



б

Рисунок 1.11 – Полікристали природного кварцу (а) та натрію хлориду (б)

Властивості полікристалів зумовлені властивостями кристалічних зерен, що складають його, їх середнім розміром (який коливається від 1–2 мкм до декількох мм, а в деяких випадках до декількох метрів), кристалографічною орієнтацією зерен і будовою міжзеренних границь. Якщо зерна орієнтовані хаотично, а їх розміри малі порівняно з розміром полікристала, то в полікристала не проявляється анізотропія фізичних властивостей, характерна для монокристалів.

Для полікристалічних металів характерне явище поліморфізму. *Поліморфізм* – це здатність речовини у твердому стані при різних температурах (або тиску) утворювати різні типи кристалічних структур. Ці кристалічні структури називають модифікаціями. Низькотемпературну модифікацію позначають – α , інші – β , γ , δ ,

Температурний поліморфізм є характерним для 30 металів, зокрема для заліза, кобальту, нікелю, марганцю тощо. Якщо ж при цьому міняти і тиск, то кількість речовин, здібних до поліморфізму, збільшиться, прикладом чого є берилій, літій, германій тощо.

Поліморфне перетворення за своїм механізмом – кристалізаційний процес, що здійснюється шляхом утворення зародків і подальшого їхнього зростання. Зародки нової модифікації найчастіше виникають на межах зерна вихідних кристалітів або в зонах з підвищеним рівнем вільної енергії. Кристали, що знову утворюються, закономірно орієнтовані відносно кристалів вихідної модифікації.

1.5 Вплив типу зв'язку на структуру та властивості кристалів

Тип зв'язку, що виникає між частинками в кристалі, визначається електронною будовою атомів, що вступають у взаємодію. Частинки в кристалі зближуються на певну відстань, яка забезпечує кристалу найбільшу термодинамічну стабільність. Відстань, на яку зближуються частинки, визначається взаємодією сил, що діють у кристалі. Сили тяжіння виникають завдяки взаємодії електронів з позитивно зарядженим ядром власного атома, а також з позитивно зарядженими ядрами сусідніх атомів. Сили відштовхування утворюються в результаті взаємодії позитивно заряджених ядер сусідніх атомів під час їх зближення. Вони проявляються у випадку сильного зближення і ростуть інтенсивніше, ніж сили тяжіння (рис. 1.12). Урівноваження сил відбувається під час зближення частинок на відстань d_0 . Цьому зближенню відповідає мінімум енергії зв'язку $E_{св}$, що робить кристал термодинамічно стабільним. Енергія зв'язку визначає температуру плавлення, модуль пружності, температурний коефіцієнт лінійного розширення тощо.

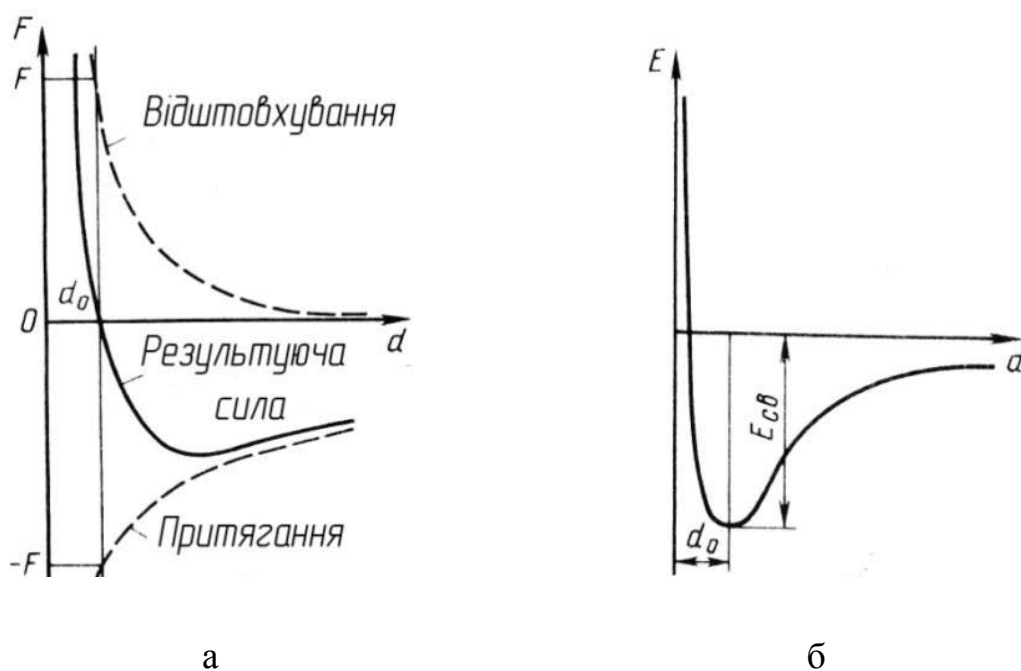


Рисунок 1.12. – Зміна сили взаємодії (а) та енергії зв'язку (б) під час зближення атомів у кристалі

Електронна будова атомів під час зближення в кристалі зазнає суттєвих змін. Енергетичні підрівні перетворюються в зони, які, перекриваючи, уможливають обмін й усупільнення валентних електронів. Щільність

заповнення електронами валентних зон визначає електричні і теплові властивості.

Наявність незаповнених підрівнів у валентній зоні кристалів, що спостерігається в металах, забезпечує кристалам гарну електричну провідність.

При повному заповненні валентної зони перехід електронів можливий тільки в тому випадку, якщо вони зуміють подолати зону заборонених енергій і перейдуть у зону більш високих енергій, що має вільні підрівні. Для такого переходу електрона необхідна велика енергія. Кристали з такою електронною структурою за своїми електричними властивостями належать до напівпровідникових або діелектриків.

Залежно від природи часток, що утворюють кристалічні решітки, та типу зв'язку між ними розрізняють такі типи кристалів: молекулярні, атомні, іонні та металічні. Однак такий поділ умовний, оскільки в деяких випадках може діяти не один тип зв'язку, а кілька.

Молекулярні кристали утворені молекулами, атоми в яких з'єднані ковалентним полярним чи неполярним зв'язком. Між такими молекулами існують ван-дер-ваальсові сили або водневий зв'язок.

Сили Ван-дер-Ваальса між частинками не мають спрямованого характеру, оскільки миттєвий диполь утворюється з кожним із сусідніх атомів. У результаті атоми, прагнучи збільшити кількість сусідів у кристалічній решітці, укладаються найбільш компактно. Типовою решіткою для інертних газів є ГЦК, кристал йоду має ромбічну гранецентровану решітку (рис. 1.13).

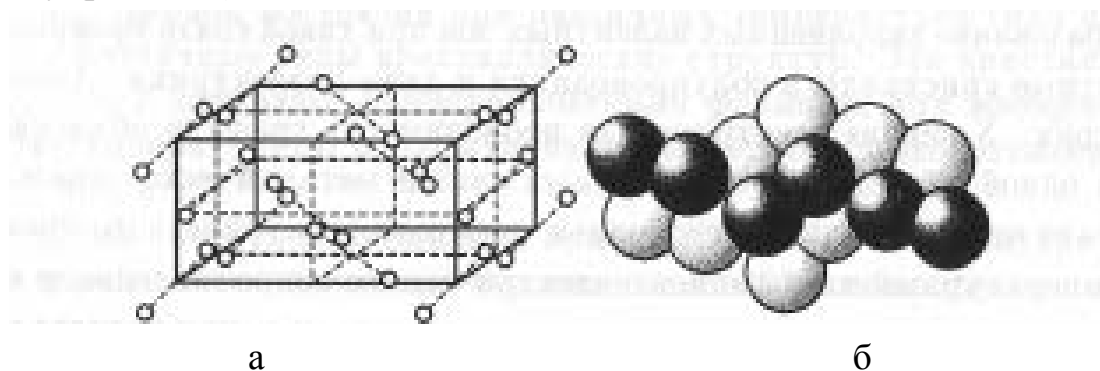


Рисунок 1.13 – Кристалічна решітка йоду: а – схема; б – просторове зображення

Сили міжмолекулярної взаємодії слабкі, тому кристали з молекулярними решітками мають низьку міцність, досить пластичні. Температура плавлення їх невисока, вони леткі. Молекулярні кристали – діелектрики,

оскільки кристал побудований з електрично нейтральних атомів (молекул), у яких енергетичні зони повністю добудовані. Молекулярні решітки мають лід, фенол, сухий лід CO_2 , йод I тощо.

Атомні кристали утворені атомами одного чи різних елементів, зв'язаних між собою ковалентними зв'язками (рис. 1.14).

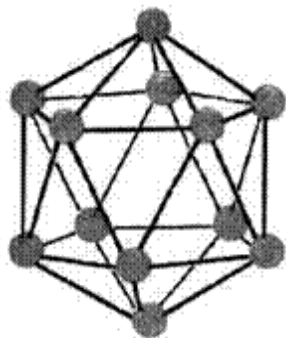


Рисунок 1.14 – Кристалічна решітка бору

Їх утворюють елементи IV, V, VI підгрупи В періодичної системи Д.І. Менделєєва: вуглець, кремній, германій, сурма, вісмут тощо. Під час взаємодії атоми усупільнюють свої валентні електрони з сусідніми атомами, добудовуючи так валентну зону. Кожен зв'язок утворюється парою електронів, що рухаються по замкнутих орбітах між двома атомами.

Ковалентний зв'язок характеризується спрямованістю. Унаслідок цього атоми в ковалентних кристалах укладаються некомпактно і утворюють кристалічні структури з невеликим координаційним числом.

Атомні решітки мають кристали алмазу C, двооксиду кремнію SiO_2 , карбїду кремнію SiC тощо. Це тверді кристали, напівпровідники та діелектрики, із високою температурою плавлення, нелеткі та нерозчинні.

Іонні кристали складаються з іонів протилежного знака, які чергуються у вузлах і зв'язані між собою силами електростатичного притягування (рис. 1.15).

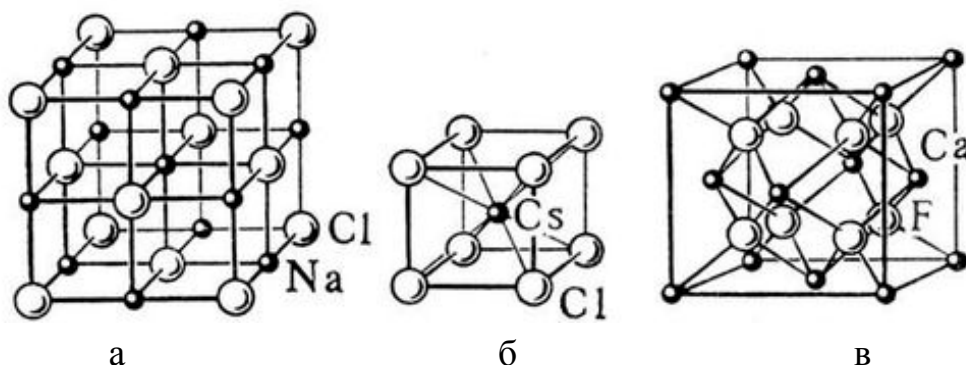


Рисунок 1.15 – Кристалічні решітки іонних кристалів: а – NaCl; б – CsCl, в – CaF_2

Такі решітки мають хлорид натрію NaCl, гідроксид калію KOH, нітрат калію KNO₃. Речовини з іонними решітками мають високі температури плавлення та кипіння, тверді, але крихкі, розчиняються в полярних розчинниках. У твердому стані вони діелектрики, у водних розчинах або розплавах проводять електричний струм.

Металічні кристали характерні для всіх металів та сплавів. У вузлах таких решіток знаходяться позитивні іони металів, між якими вільно рухаються електрони – «електронний газ». Під час деформування металу, тобто зміщення одних об'ємів металу відносно інших, зв'язок між іонами не порушується, тому кристали з металевими решітками, на відміну від атомних та іонних, не тільки тверді, а й пластичні, здатні до деформування. Метали та сплави мають високу тепло- та електропровідність, нелеткі, не розчиняються в полярних та неполярних розчинниках.

Кристали із змішаним типом зв'язку. Розглянемо такі кристали на прикладі двох модифікацій вуглецю – алмазу та графіту (рис. 1.16).

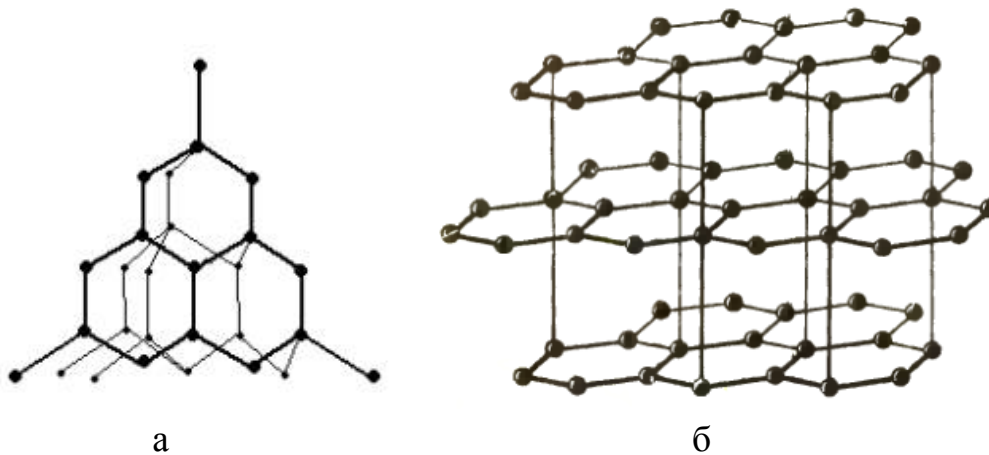


Рисунок 1.16 – Кристалічні решітки алмазу (а) та графіту (б)

Атоми карбону в структурі алмазу з'єднані міцним ковалентним зв'язком з чотирма сусідніми атомами, розміщеними у вершинах тетраедра, з малою міжатомною відстанню (0,154 нм), що зумовлює специфічну його властивість – унікальну твердість. Будова кристала графіту зумовлена sp^2 -гібридизацією. Кожен атом має ковалентний зв'язок з трьома атомами і ван-дер-ваальсовий ще з одним. Такий зв'язок призводить до утворення шаруватої структури. Відстань між атомами (сусідніми) в плоскому шарі становить 0,141 нм, а між шарами – 0,340 нм, що зумовлює слабкий зв'язок між шарами.

1.6 Дефекти кристалічної будови

Дослідження показали, що кристалічна будова зерен відрізняється від ідеальної. У реальних металах завжди є дефекти, а тому немає ідеального розташування атомів у всьому об'ємі зерна. Дефекти кристалічної будови поділяються на точкові, лінійні та поверхневі.

Точкові дефекти мають розміри, які не перевищують декількох атомних діаметрів. До точкових дефектів належать вакансії, міжвузольні атоми основної речовини, домішкові атоми втілення та заміщення (рис. 1.17).

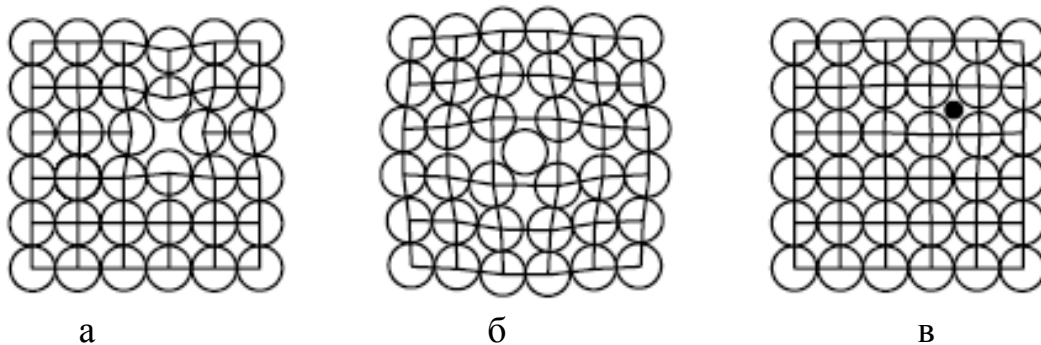


Рисунок 1.17 – Точкові дефекти кристалічної будови: а – вакансія; б – міжвузольний атом, в – домішковий атом

Найбільш важливим видом точкових дефектів є вакансії. *Вакансія* – це відсутність атома у вузлі кристалічної решітки. Вакансії дуже рухливі, безперервно переміщуються по решітці, тому вони прискорюють усі процеси, пов'язані з переміщенням атомів (дифузія, спікання порошків тощо). З підвищенням температури рухливість вакансій збільшується.

Міжвузольним називається атом, переміщений з вузла до позицій між вузлами. Вакансії та міжвузольні атоми з'являються в металах за температури, відмінної від абсолютного нуля, унаслідок теплових коливань атомів. Кожній температурі відповідає рівноважна концентрація вакансій та міжвузольних атомів. Наприклад, у міді при $t = 20...25^{\circ}\text{C}$ містяться 10^{-13} ат. % вакансій (1 вакансія на 10^{15} атомів), а при $t = 1000^{\circ}\text{C}$ (поблизу точки плавлення) 10^{-2} ат. % (одна вакансія на 10^4 атомів).

Високий рівень точкових дефектів досягається під час різкого охолодження після високотемпературного нагрівання, пластичної деформації та опромінювання нейтронами.

Усі види точкових дефектів спотворюють кристалічні решітки і впливають на фізичні властивості, зокрема, підвищують електричний опір металів. На механічні властивості вплив їх незначний.

Серед *лінійних дефектів* найбільш важливими є дислокації. Розрізняють крайові та гвинтові дислокації (рис. 1.18).

Крайова дислокація є краєм «зайвої» напівплощини (екстраплощини) у решітці (рис. 1.18, а). Навколо дислокації кристалічна решітка пружно спотворена: у тій частині кристала, де розташована екстраплощина, діють розтягуючі напруження, там, де її нема, – стискуючі.

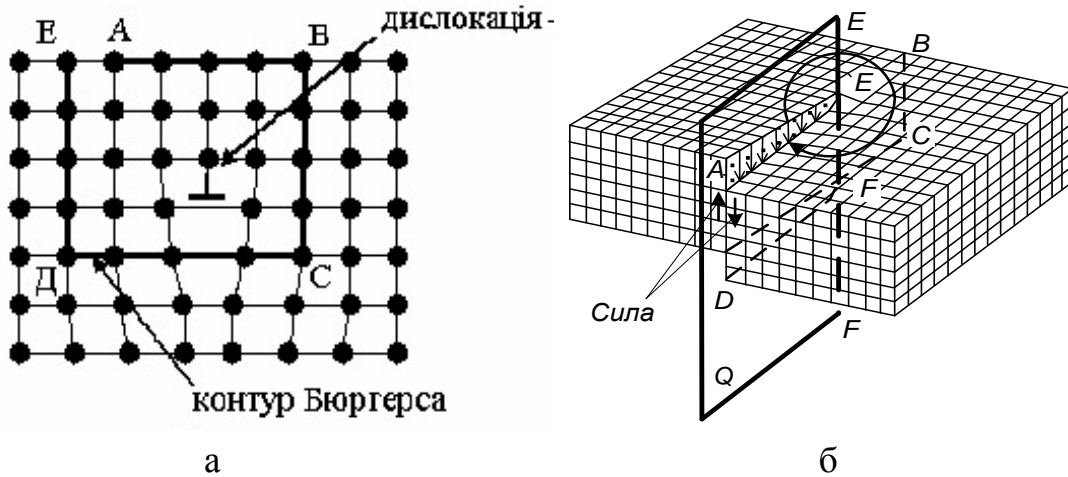


Рисунок 1.18 – Схема крайової (а) та гвинтової (б) дислокації

Лінія крайової дислокації перпендикулярна векторові зсуву. Край екстраплощини є лінією крайової дислокації, довжина якої може досягати багатьох тисяч параметрів кристалічної решітки. Дислокація вважається позитивною, якщо розміщується у верхній частині кристала і позначається \perp , та негативною, якщо розміщена в нижній частині кристали і позначається ∇ .

На відміну від крайової дислокації, *гвинтова дислокація* і вектор зсуву паралельні (рис. 1.18, б). Гвинтові дислокації утворюються під час часткового зсуву атомних шарів по площині Q. Кристал ніби закручується гвинтом навколо лінії EF, яка є лінією дислокації. Вище лінії дислокації решітка стиснута, нижче – розтягнута. Гвинтова дислокація, що утворена обертанням за годинниковою стрілкою, називається правою, а проти годинникової стрілки – лівою.

Енергія викривлення кристалічної ґратки є однією з найважливіших характеристик дислокації будь-якого типу. Критерієм цього викривлення слугує вектор Бюргерса (b). Для визначення вектора Бюргерса крайової дислокації проведемо навколо дислокації контур ABCDE. Контур проводять так, щоб від точки A рівномірно відраховувалась однакова кількість міжатомних відстаней AB, BC, CD і DE. Контур замкнеться на ділянці DA. Різницю довжини контурів AE називають вектором Бюргерса (b). Визначення вектора Бюргерса для кристала, що містить гвинтову дислокацію, роблять

аналогічно. У крайовій дислокації вектор Бюргерса перпендикулярний до її лінії, а у гвинтовій – паралельний їй. Якщо вектор Бюргерса охоплює кілька дислокацій, то величина його відповідає геометричній сумі векторів окремих дислокацій. Вектор Бюргерса дозволяє знайти сили, необхідні для просування дислокації, сили взаємодії і енергію дислокацій.

Дислокації з'являються в металі під час його кристалізації. Вони відіграють важливу роль у дифузійних процесах – уздовж дислокаційної лінії швидкість дифузії набагато вище, ніж у бездефектному металі. Але найсильніше впливають дислокації на механічні властивості металів.

Характеристикою кількості дислокацій є *густина дислокацій* ρ :

$$\rho = \frac{\sum l}{V} \left[\frac{\text{см}}{\text{см}^3} \right], \quad (1.1)$$

де $\sum l$ – сумарна довжина дислокацій в об'ємі V .

Густина дислокацій суттєво впливає на міцність металів. Залежність механічних властивостей, особливо міцності, від густини дислокацій має екстремальний характер (рис. 1.19).

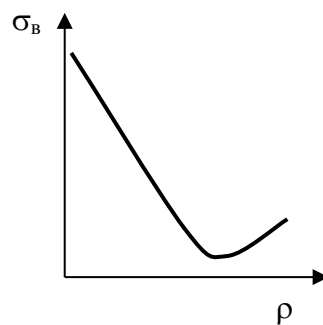


Рисунок 1.19 – Залежність міцності від густини дислокацій

Міцність бездефектних кристалів, у яких $\rho = 0$, називається теоретично. (розрахунковою). Теоретична міцність у 100...1000 разів перевищує міцність реальних кристалів. Із збільшенням густини дислокацій міцність зменшується. У монокристалах густина дислокацій $\rho = 10^3 \dots 10^6 \text{ см}^{-2}$; у полікристалах $\rho = 10^6 \dots 10^9 \text{ см}^{-2}$. Найменшу міцність мають метали у рівноважному стані. Збільшити кількість дислокацій можна за рахунок термічної обробки або холодної пластичної дислокації. У деформованих полікристалах $\rho = 10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Міцність при цьому зростає.

У напівпровідникових матеріалах дислокації впливають на фізичні властивості, знижують електричний опір, зменшують час життя носіїв зарядів. Значення дислокацій особливо зростає в мікроелектроніці, де застосовують тонкі плівкові кристали, а дислокації відіграють роль тонких

провідних каналів, уздовж яких переміщуються атоми домішок.

У промисловості використовують як монокристалічні, так і полікристалічні матеріали. Полікристалічний метал містить велику кількість зерен. У сусідніх зернах решітки орієнтовані по-різному (рис. 1.20) і границя між зернами є перехідним шаром шириною 1...5 нм.

У ньому порушена періодичність розташування атомів, підвищена густина дислокацій та домішок. Границя зерен є *поверхневим дефектом* кристалічної будови. Зерно складається із субзерен та блоків, границі яких також відносяться до поверхневих дефектів.

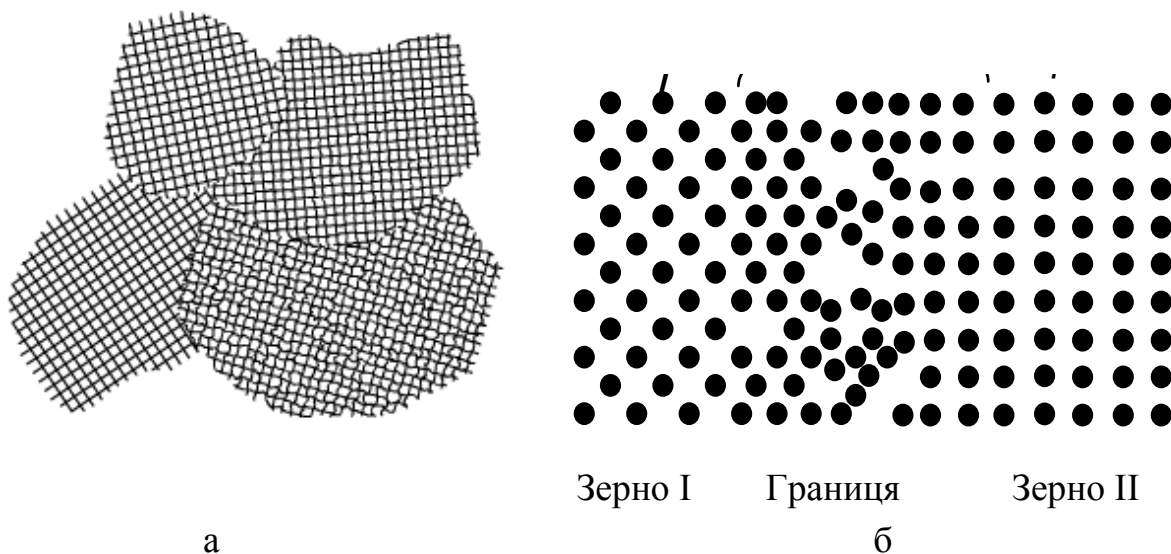


Рисунок 1.20 – Схема полікристалічного тіла (а) та міжзеренної границі (б)

Поверхневі дефекти впливають на механічні та фізичні властивості металів. Особливо велике значення мають границі зерен. Уздовж границь зерен та субзерен дифузія протікає набагато швидше, ніж через кристал, особливо під час нагрівання. Корозійне руйнування також більш інтенсивне по границях зерен та субзерен, ніж по об'єму зерен.

Взаємодія між дефектами різних типів, переміщення їх у кристалах, зміна концентрації дефектів – усе це впливає на властивості металів та має велике практичне значення.

1.7 Рідкі кристали

Рідкі кристали – це рідини з упорядкованою молекулярною структурою. Завдяки упорядкуванню молекул вони займають проміжне положення між кристалами й звичайними рідинами з безладним розташу-

ванням молекул. Рідкі кристали текучі, як звичайні рідини, але в той же час мають анізотропію властивостей, як кристали.

Рідкі кристали утворюються органічними речовинами, молекули яких мають подовжену форму й проявляють певну твердість уздовж подовженої осі. Упорядкована молекулярна структура виникає під час достатньої рухливості молекул речовини, що утворить рідкі кристали. Ця необхідна умова досягається під час плавлення або розчинення речовини. У першому випадку рідкі кристали називаються термотропними, у другому – ліотропними.

Рідкокристалічний стан, що виник під час плавлення органічної речовини, зберігається від точки плавлення речовини до точки переходу в ізотропну рідину. Під час переходу через теплові коливання, що підсилюються, упорядкована молекулярна структура повністю зникає, збільшується прозорість речовини, і тому верхню температурну точку існування рідкого кристала часто називають *точкою провітління*.

За структурою рідкі кристали розділяють на три класи: смектичні, нематичні, холестеричні (рис. 1.21).

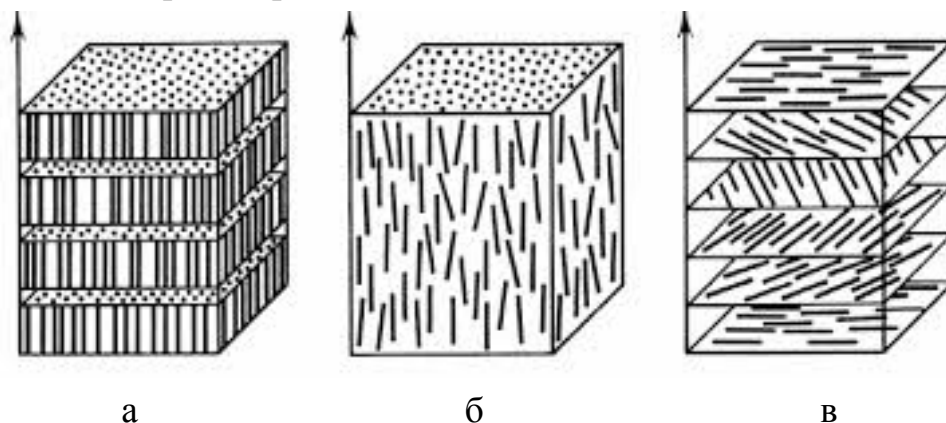


Рисунок 1.21 – Типи структур рідких кристалів: а – смектичні, б – нематичні, в – холестеричні

У смектичних кристалах (рис. 1.21, а) молекули утворюють паралельні шари, які легко зміщуються один щодо іншого.

У нематичних кристалах (рис. 1.21, б) молекули побудовані в ланцюжки; напрямок переважної орієнтації молекул є оптичною віссю рідкого кристала.

У холестеричних кристалах (рис. 1.21, в) структура найбільш складна: молекули розміщуються по просторовій спіралі. Довгі молекули утворюють паралельні шари, у кожному шарі є структура рідкого кристала першого класу. Напрямок переважної орієнтації плавно змінюється під час переходу від шару до шару, утворюючи спіраль із певним кроком.

Рідкі кристали використовують у кольорових індикаторах й інших пристроях: калькуляторах, ручних годинниках, вимірювальних приладах автомобілів, пристроях для відхилення світлового потоку тощо.

Для кольорових зображень застосовують суміші рідких кристалів з барвниками, що також мають довгасті молекули. У випадку низької напруженості поля молекули рідкого кристала розміщуються перпендикулярно електродам осердя й захоплюють за собою молекули барвника. У такому положенні фарбування не видне. Під час обертання молекул під впливом поля більше високої напруженості молекули барвника офарблюють зображення в певний колір. У рідких кристалах третього класу під час нагрівання крок спіралі збільшується, що змінює умови інтерференції світла на кристалах і супроводжується зміною фарбування відбитого світла.

1.8 Особливості будови неметалічних матеріалів

Неорганічне скло слід розглядати як особливого виду затверділий розчин – складний розплав високої в'язкості кислотних і основних оксидів.

Основу скла утворює об'ємна сітка з однорідних структурних елементів. У найбільш простому за складом кварцовому склі такими елементами є тетраедри SiO_4 , які з'єднуються своїми вершинами. З таких саме тетраедрів утворена структура кристалічного кварцу. Відмінність між двома речовинами однакового хімічного складу пояснюється розміщенням SiO_4 . Куты між зв'язками кремній – кисень у сусідніх тетраедрах у кварцовім склі змінюються в широких межах ($120 \dots 180^\circ$), чим і пояснюється неупорядковане розташування тетраедрів SiO_4 . У кристалічному кварці тетраедри SiO_4 розміщені впорядковано й утворюють кристалічну решітку, у цьому випадку значення кутів перебувають у більш вузькому інтервалі. Структура аморфного скла виникає, коли підвищення в'язкості скляної маси перешкоджає її кристалізації.

У сучасній техніці широко використовуються *ситали*, або склокристалічні матеріали. Ситали можуть бути прозорими матеріалами, а також пофарбованими в жовтий, опаловий та інші кольори. Головна особливість ситалів – комбінація високої твердості й механічної міцності з відмінними електроізоляційними властивостями, високою температурою розм'якшення, гарною термічною й хімічною стійкістю. Властивості ситалів ізотропні. У них зовсім відсутня в'язка пористість. Усадка матеріалу під час його переробки незначна. Велика абразивна стійкість робить їх малочутли-

вими до поверхневих дефектів. За теплопровідністю ситали в результаті підвищеної щільності перевершують стекла.

Структура ситалів є сумішшю дуже дрібних (0,01...1 мкм), безладно орієнтованих кристалів (60 ...95 %) і залишкового скла (5...40 %). Вихідне скло за хімічним складом відрізняється від залишкового скла, у якому накопичуються іони, що не входять до складу кристалів. Для утворення кристалів у стекла вводять Li_2O , TiO_2 , Al_2O_3 й інші сполуки.

В оптично прозорих ситалах розмір кристалів не перевищує довжини півхвилі видимого світла. Тому оптичне кварцеве скло може бути замінене прозорими ситалами, які мають перед ним ту перевагу, що через малі коефіцієнти теплового розширення вони нечутливі до теплових ударів. Прозорість пов'язана з розміром кристалів, меншим довжини півхвилі видимого світла, і близькістю показників їх заломлення до аналогічних показників склоподібної фази.

Керамікою називаються матеріали, отримані під час високотемпературного спікання мінеральних порошоків. Під час нагрівання вихідні речовини взаємодіють між собою, утворюючи кристалічну й аморфну фази. Кераміка є пористим матеріалом, що містить ковалентні або іонні кристали – складні оксиди, карбіди або тверді розчини на їх основі. Аморфна фаза є склом, яке за своїм хімічним складом відрізняється від кристалів. Керамічний матеріал містить одну або декілька кристалічних фаз; окремі види кераміки зовсім не мають скла у своїй структурі. Як правило, кераміка має полікристалічну структуру з прошарками скла і з безладним розташуванням зерен і тому однорідна за властивостями.

Характерною особливістю керамічних матеріалів є крихкість. Опір руйнуванню тим вище, чим дрібніше кристали і менше пористість. Наприклад, щільна мікрокристалічна кераміка на основі Al_2O_3 з розміром зерен 1...5 мкм у 5...6 разів міцніше за звичайну, розмір зерен якої 10...15 мкм. Вироби з щільної дрібнозернистої кераміки – тонкої кераміки – отримують за більш складною технологією, і тому вони дорогі. Пористу кераміку використовують як вогнетривкі матеріали, фільтри, діелектрики в електротехніці. Менш щільну кераміку застосовують для деяких деталей машин.

Полімерами називаються речовини з великою молекулярною масою (> 10), у яких молекули складаються з однакових груп атомів – ланок. Кожна ланка є зміненою молекулою вихідної низькомолекулярної речовини – мономера. Лінійні молекули мають головні ланцюги і бічні групи. При

молекулярній масі $10^4 \dots 10^6$ у лінійній молекулі об'єднуються сотні ланок, і довжина головного ланцюга у багато разів більше розмірів бічних груп. Бічні групи утворюють атоми (водень, галоїди), радикали (OH , CN , C_6H_5 та ін.), короткі полімерні ланцюги з декількох ланок. Очевидно, що за наявності бічних груп кількох видів є можливість розмістити їх уздовж головного ланцюга як неупорядковано, так і в певному порядку. Найбільш характерною і важливою формою теплового руху макромолекул є повороти частин молекул один до одного (рис. 1.22). Рівноважному стану відповідають певні значення кутів δ між зв'язками. Форма лінійної молекули весь час змінюється.

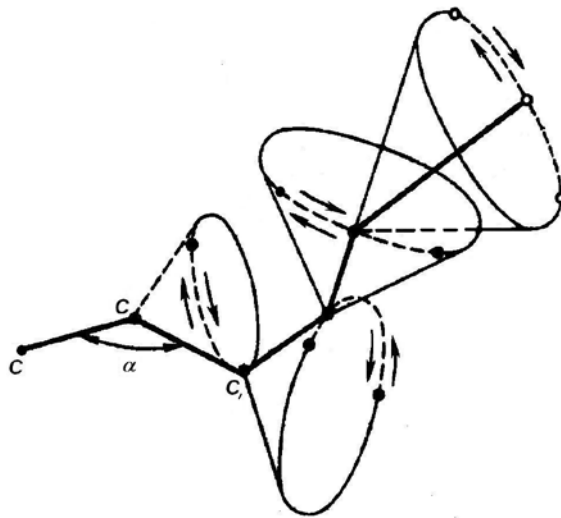


Рисунок 1.22 – Схема розвороту ланок навколо зв'язків у головному ланцюгу макромолекули

Полімери з нерегульованим чергуванням груп називаються нерегулярними, а з упорядкованим – регулярними.

Залежно від характеру зв'язків між лінійними молекулами полімери поділяють на термопластичні і терморективні.

Перші здатні багаторазово розм'якшуватися під час нагрівання і тверднути під час охолодження без зміни своїх властивостей, другі під час нагрівання залишаються твердими аж до повного термічного розкладання.

Ця відмінність поведінки під час нагрівання пояснюється тим, що у термопластичних полімерів між молекулами діють слабкі сили Ван-дер-Ваальса. Під час нагрівання зв'язки між молекулами значно послаблюються, матеріал стає м'яким і податливим. У терморективних полімерів, крім сил Ван-дер-Ваальса, є поперечні ковалентні зв'язки між молекулами. Завдяки їм терморективний матеріал залишається твердим під час нагрівання.

Структура молекул визначається способом виробництва полімеру. Під час обробки полімерів (нагрівання, розчинення тощо) структура молекул майже не змінюється, і не можна, наприклад, нерегулярний полімер зробити регулярним. Загальна структура полімерів складається зі структури молекул і надмолекулярної структури, тобто взаємного укладання лінійних молекул у полімерній речовині. Надмолекулярна структура з'являється під впливом сил тяжіння між молекулами і теплового руху самих молекул. Для нерегулярних полімерів характерні пачкові структури, коли на порівняно великих ділянках головні ланцюги сусідніх молекул розташовуються паралельно. У регулярних полімерів типовими надмолекулярними структурами є кристали.

Контрольні запитання та завдання

1. У чому відмінність між кристалічними та аморфними речовинами? Наведіть приклади кристалічних та аморфних речовин, порівняйте їх властивості.

2. Що називається кристалічною решіткою, які типи кристалічних решіток існують?

3. Що називається елементарною коміркою кристалічної решітки, які показники її характеризують?

4. Чим відрізняються ідеальні кристали від реальних?

5. У чому різниця між поліморфним й ізоморфним станами речовини?

6. Яку будову та властивості мають скло, кераміка, полімери?

7. Охарактеризуйте точкові дефекти кристалічної будови. Як вони впливають на властивості кристалів?

8. Охарактеризуйте лінійні дефекти кристалічної будови. Як вони впливають на властивості кристалів?

9. Охарактеризуйте поверхневі дефекти кристалічної будови. Як вони впливають на властивості кристалів?

10. Що таке рідкі кристали? Де застосовуються рідкі кристали в електронній техніці?

2 КРИСТАЛІЗАЦІЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ РЕЧОВИН

Перехід речовини з рідкого або пароподібного стану у твердий з утворенням кристалічної структури називається *первинною кристалізацією*. Первинна кристалізація характерна для всіх речовин, що у твердому стані

мають кристалічну будову. Утворення нових кристалів у твердій кристалічній речовині називається *вторинною кристалізацією*. Вона властива лише тим речовинам, які зазнають поліморфних перетворень.

Кристали можуть утворюватися самочинно (самочинна кристалізація) або зростати на готових центрах кристалізації (несамочинна кристалізація). Розглянемо кристалізацію полікристалічної речовини на прикладі металів.

2.1 Самочинна кристалізація

Самочинна, або гомогенна, кристалізація зумовлена прагненням речовини мати більш стійкий стан, який характеризується зменшенням термодинамічного потенціалу (енергії Гіббса) G :

$$G = H - TS, \quad (2.1)$$

де H – ентальпія системи,

S – ентропія,

T – температура проведення процесу.

З підвищенням температури термодинамічний потенціал речовини як у твердому, так і в рідкому стані зменшується, що показано на рис. 2.1.

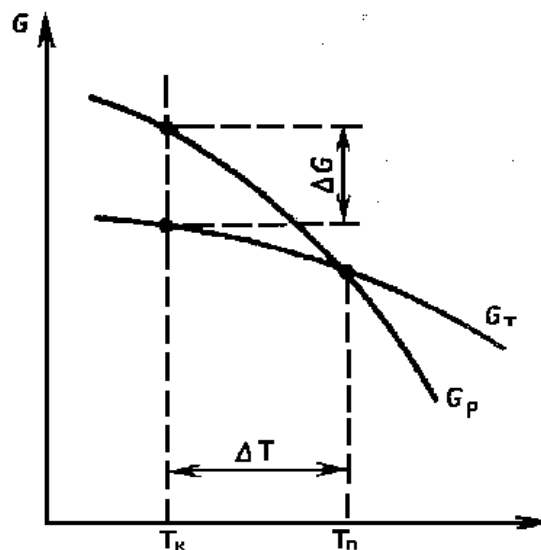


Рисунок 2.1 – Залежність енергії Гіббса від температури для металу у рідкому (G_p) та твердому (G_t) стані.

Вище температури T_n більш стійким є рідкий стан металу, що має менший рівень вільної енергії, а нижче цієї температури більш стійкий твердий стан. При температурі T_n значення енергій Гіббса металу у рідкому та твердому станах рівні. Температура T_n відповідає *рівноважній темпе-*

ратурі кристалізації (або плавлення) даної речовини, при якій дві фази (тверда та рідка) можуть існувати одночасно. Процес кристалізації при рівноважній температурі ще не починається. Кристалізація металу починається лише тоді, коли утворюється різниця енергій ΔG , яка виникає внаслідок зменшення енергії Гіббса твердого металу порівняно з рідким.

Отже, процес кристалізації може протікати лише під час переохолодження металу нижче рівноважної температури T_n . Різниця між температурою T_n та температурою T_k , при якій може відбуватися процес кристалізації, називається *ступенем переохолодження* ΔT :

$$\Delta T = T_n - T_k \quad (2.2)$$

Чим повільніше охолоджується метал, тим ступінь переохолодження менше. Під час кристалізації чистої речовини виділення теплоти внаслідок охолодження компенсується теплотою, що виділяється під час кристалізації. У зв'язку з цим на кривій охолодження, що побудована в координатах «температура – час», процесу кристалізації відповідає горизонтальна ділянка (рис. 2.2).

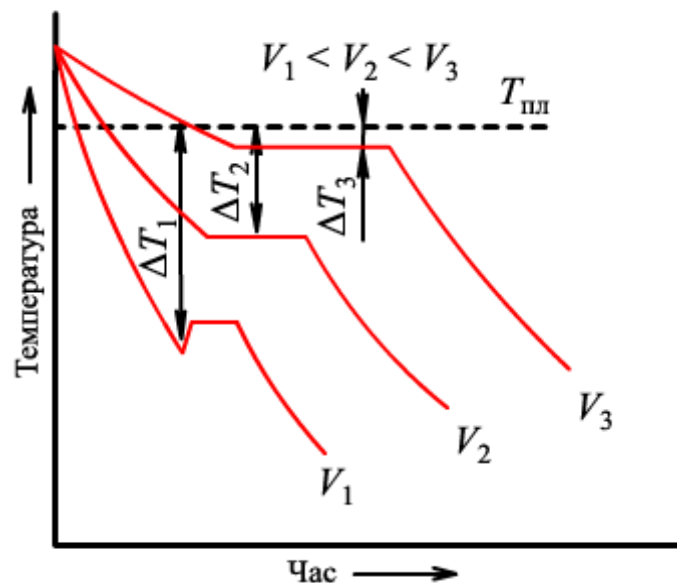


Рисунок 2.2 – Залежність ступеня переохолодження від швидкості охолодження металу

При великому об'ємі металу, що кристалізується, теплота кристалізації підвищує температуру практично до рівноважної (швидкість охолодження V_3). Під час кристалізації малого об'єму металу теплоти, що виділяється, недостатньо, унаслідок чого кристалізація відбувається із значним переохолодженням (швидкість охолодження V_2).

Ступінь переохолодження залежить від природи металу. Він збільшується із підвищенням чистоти металу та зростанням швидкості охолодження. Під час кристалізації хімічно чистого металу з високою швидкістю V_1 ступінь переохолодження дуже великий, але теплота, що виділяється, призводить до зростання температури кристалізації.

Зазвичай ступінь переохолодження у виробничих умовах не перевищує 10...30°C; але при великих швидкостях охолодження може сягати сотень градусів.

2.2 Механізм самочинної кристалізації

Процес кристалізації складається з двох стадій, які протікають одночасно: утворення центрів кристалізації та зростання кристалів навколо цих центрів. У рідкому стані атоми речовини внаслідок теплового руху переміщуються хаотично. У цей же час у рідині є угруповання атомів малого об'єму, в межах яких розташування атомів речовини подібно до їх розташування у кристалічних решітках. Ці угруповання нестійкі, вони розпадаються і знов утворюються у рідині.

Утворення об'ємів з правильним розташуванням часток змінює енергію Гіббса системи. З одного боку, під час переохолодження перехід частини рідини у твердий стан зменшує термодинамічний потенціал, з другого боку, енергія зростає внаслідок появи границі розподілу між кристалами та рідким металом. Сумарна енергія залежить від розміру кристалічних угруповань. Утворення дрібних кристаликів призводить до зростання енергії системи. Такі угруповання є нестійкими і розпадаються. При однаковому сумарному об'ємі великий кристал має меншу площу поверхні, ніж декілька дрібних, тому утворення великих кристалів викликає зменшення енергії Гіббса системи. Такі угруповання атомів стійкі й здатні до подальшого зростання. Їх називають центрами кристалізації (зародками).

Мінімальний розмір зародка, здатного до росту за даних температурних умов, називають *критичним розміром зародка*, а сам зародок критичним або рівноважним. Критичний розмір зародка залежить від поверхневого натягіння рідини, тобто від природи речовини, та від температури. Із збільшенням ступеня переохолодження критичний розмір зародка зменшується, а їх кількість зростає.

Схематично процес кристалізації поданий на рис. 2.3. Під час переохолодження нижче T_n у багатьох ділянках рідкого металу утворюються стійкі,

здатні до зростання кристалічні зародки. Зростання зародків відбувається за рахунок переходу атомів з переохолодженої рідини до кристалів. Кристал збільшується шар за шаром, при цьому кожен шар має одноатомну товщину. Доки утворені кристали зростають вільно, вони мають майже правильну геометричну форму. Під час зіткнення кристалів їх правильна форма порушується, тому що на таких ділянках зростання граней припиняється. Унаслідок цього кристали одержують неправильну форму і називаються кристалітами, або зернами.

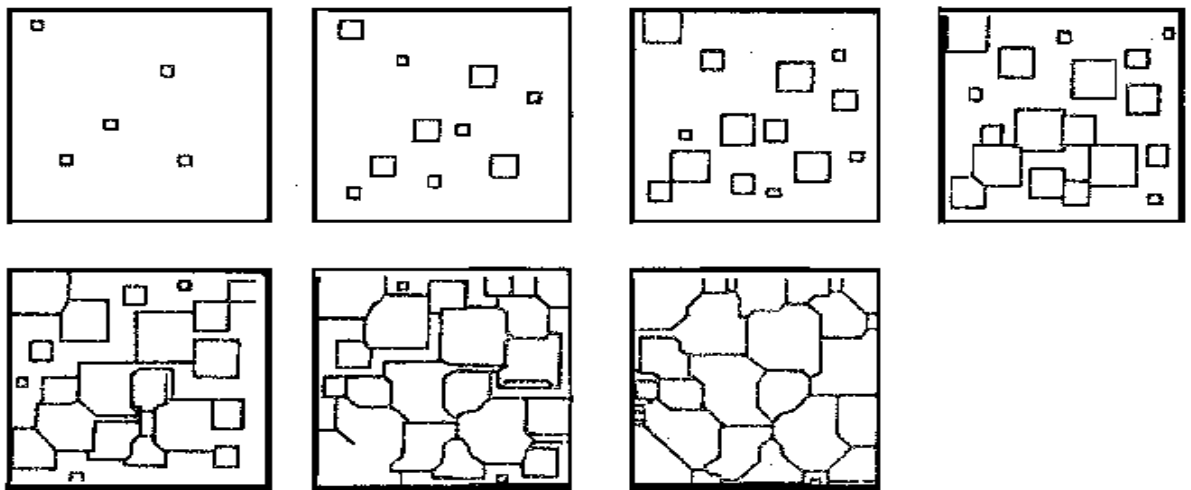


Рисунок 2.3 – Схема процесу кристалізації

Досліди показують, що величина і кількість зерен на кінець кристалізації залежать від швидкостей зародження і росту кристалів. Під *швидкістю зародження* розуміють кількість кристалів, які сформувалися в одиниці об'єму за одиницю часу (кількість центрів (ч.ц.) $1/\text{мм}^3 \text{ с}$). Під *швидкістю росту* розуміють швидкість збільшення лінійних розмірів зростаючого кристалу (ш.р.) мм/с (рис. 2.4). У разі незначних ступенів переохолодження, коли критичний розмір зразка великий, а швидкість утворення зародків мала, під час затвердіння формується крупнокристалічна структура. Зі збільшенням ступеня переохолодження внаслідок уповільнення дифузійних процесів формується структура з дрібним зерном.

Поряд із ступенем переохолодження на розмір зерна впливає також температура розливання металу, його хімічний склад і, особливо, наявність у ньому домішок, які стають джерелами зародків кристалів.



Рисунок 2.4 – Вплив ступеня переохолодження на кількісні показники кристалізації

2.3 Несамочинна кристалізація

У реальних умовах процеси кристалізації та характер структури, що утворюється, значною мірою залежать від готових центрів кристалізації. Такими центрами є, як правило, тугоплавкі частки оксидів та інтерметалідних з'єднань, що утворені домішками. До початку кристалізації ці частки знаходяться у рідкому металі у вигляді твердих включень. Під час затвердіння атоми металу відкладаються на поверхні домішок, як на готових зародках. Така кристалізація називається *несамочинною*, або гетерогенною.

Подрібнення структури сприяє поліпшенню механічних властивостей металу. На практиці для здрібнювання структури металів і сплавів широко застосовують технологічну операцію, що називається *модифікуванням*. Вона полягає у введенні в рідкий сплав перед розливанням спеціальних домішок – модифікаторів. Як останні використовують поверхнево-активні речовини (наприклад, бор у сталях, натрій в алюмінії і його сплавах), а також елементи, що утворюють тугоплавкі дисперсні частки (наприклад, титан, цирконій в алюмінії і його сплавах; алюміній, титан у сталях). Модифікатори додають у сплави в кількостях від тисячних до десятих часток відсотка.

Зі збільшенням температури рідкого металу домішки, що грають роль додаткових центрів кристалізації, розчиняються або дезактивуються, тому підвищення температури рідкого металу перед розливанням призводить до укрупнення зерна під час кристалізації. Навпаки, підстижування металу

перед розливанням до температур, що незначно перевищують температуру плавлення металу, сприяє зменшенню розміру зерна. Підстужування ефективно за наявності домішок (або модифікаторів), що утворюють фази зі структурною й розмірною відповідністю з основним металом; у цьому випадку навіть після значних перегрівів можна одержати дрібне зерно, особливо якщо подовжити витримку перед розливанням.

2.4 Форма кристалів та будова зливків

Форма й розмір зерен, що утворюються під час кристалізації, залежать від умов їхнього росту, переважно від швидкості й напрямку відводу теплоти й температури рідкого металу, а також від змісту домішок. Ріст зерна відбувається за дендритною (деревоподібною) схемою (рис. 2.5).

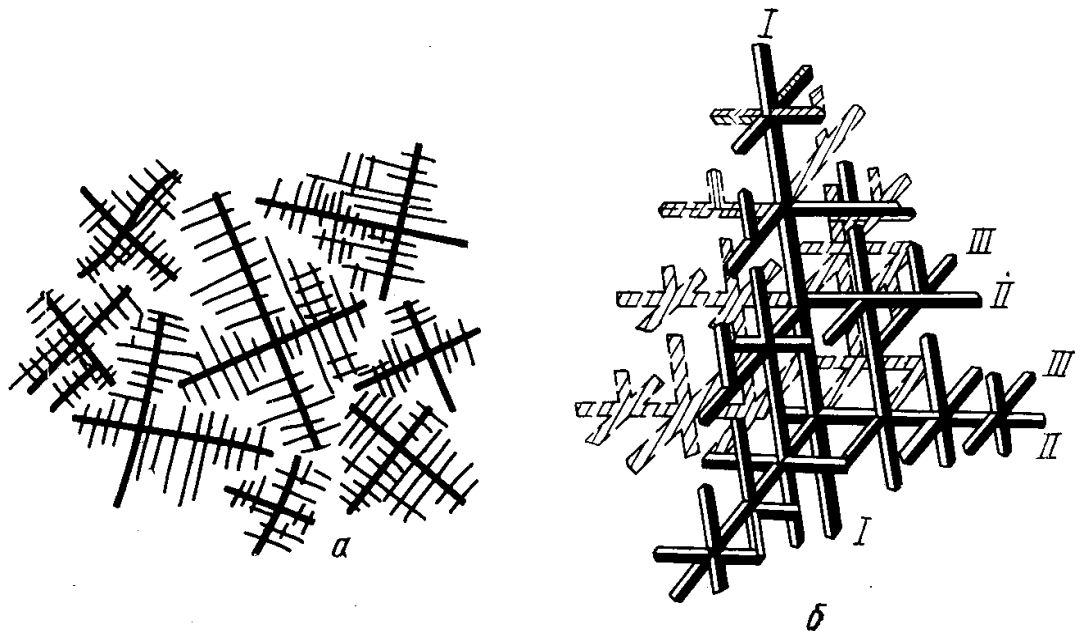


Рисунок 2.5 – Дендритна кристалізація: схема дендритного кристалу (а) та схема його росту (б). I, II та III – відповідно осі першого, другого та третього порядків

Установлено, що максимальна швидкість росту кристалів спостерігається по таких площинах і напрямках, які мають найбільшу щільність упакування атомів. У результаті виростають довгі гілки, які називаються осями першого порядку. Потім на осях першого порядку з'являються й починають рости гілки другого порядку, від яких відгалужуються осі третього порядку і т.д. В останню чергу йде кристалізація в ділянках між осями дендритів.

Дендрити ростуть доти, поки не зіткнуться між собою. Після цього остаточно заповнюється простір між дендритами, і дендрити перетворюються на кристали з неправильним зовнішнім огранюванням. Такі кристали називають *зернами*, або кристалітами. У разі нестачі рідкого металу для заповнення міждендритних просторів (наприклад, на відкритій поверхні зливка або в усадному свищі) кристал зберігає дендритну форму.

Умови відводу теплоти під час кристалізації значно впливають на форму зерен. Кристали ростуть переважно в напрямку, зворотному відводу теплоти. Тому під час спрямованого тепловідведення утворюються витягнуті (стовпчасті) кристали. Якщо теплота від зростаючого кристала приділяється у всіх трьох напрямках із приблизно однаковою швидкістю, формуються рівновісні кристали.

Структура зливка залежить від багатьох факторів, основні з яких такі: кількість і властивості домішок у чистому металі, або легуючі елементи у сплаві, температура розливання, швидкість охолодження під час кристалізації, а також конфігурація, температура, теплопровідність, стан внутрішньої поверхні ливарної форми. На рис. 2.6 наведені схеми макроструктур злитків, отриманих у простій вертикальній металевій формі.

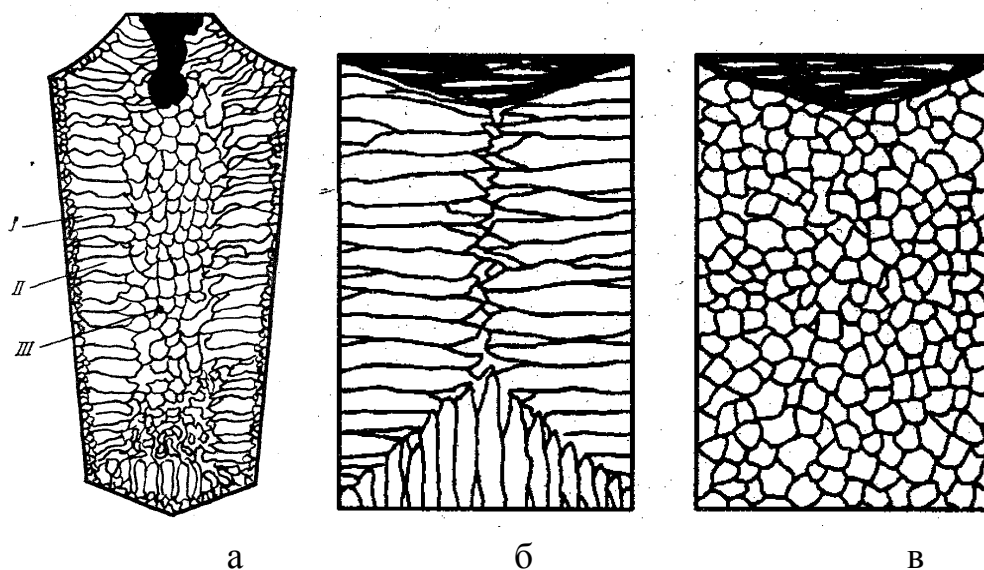


Рисунок 2.6 – Схеми макроструктур злитків: а – типова, б – транс-кристалічна; в – однорідна дрібнозерниста

Типова структура зливка сплавів складається із трьох зон (див. рис. 2.6, а). Рідкий метал насамперед переохолоджується в місцях зіткнення з холодними стінками форми. Більший ступінь переохолодження сприяє утворенню на поверхні зливка зони I дрібних рівновісних кристалів. Відсутність спрямованого росту кристалів цієї зони пояснюється їхньою випадковою

орієнтацією, що є причиною зіткнення кристалів і припинення їхнього росту. Орієнтація кристалів, у свою чергу, залежить від стану поверхні форми (шорсткість, адсорбовані гази, волога) і наявності в рідкому металі оксидів, неметалічних включень. Ця зона дуже тонка й не завжди помітна неозброєним оком. Потім відбувається переважний ріст кристалів, найбільше сприятливо орієнтованих стосовно тепловідведення. Так утвориться зона 2 стовпчастих кристалів, розташованих нормально до стінок форми. Нарешті, у середині зливки, де спостерігається найменший ступінь переохолодження й не відчувається спрямованого відводу теплоти, утворяться рівновісні кристали більших розмірів (зона 3).

Застосовуючи різні технологічні прийоми, можна змінити кількісне співвідношення зон або виключити зі структури зливки яку-небудь зону взагалі. Наприклад, перегрів сплавів перед розливанням і швидке охолодження під час кристалізації призводять до формування структури, що складається практично з одних стовпчастих кристалів (рис. 2.6, б). Така структура називається транскристалічною. Подібну структуру мають зливки дуже чистих металів. Зона стовпчастих кристалів характеризується найбільшою щільністю, але в місці стику стовпчастих кристалів збираються нерозчинні домішки, і зливки із такою структурою часто розтріскуються у разі обробки тиском. Транскристалічна структура, утворюючись у зварених швах, зменшує їхню міцність.

Низька температура розливання сплавів, продувка рідкого металу інертними газами, вібрація, модифікування призведуть до зменшення й навіть зникнення зони стовпчастих кристалів і одержання злитків зі структурою, що складається з рівновісних кристалів (див. рис. 2.6, в).

Зливки сплавів мають неоднорідний склад. Наприклад, у сталевих зливках у напрямку від поверхні до центра й знизу нагору збільшується концентрація вуглецю й шкідливих домішок – сірки та фосфору.

Хімічна неоднорідність в окремих зонах зливки називається *зональною ліквідацією*. Вона негативно впливає на механічні властивості. У реальних зливках, крім зональної, зустрічаються й інші види ліквідації. Так, *дендритна ліквідація* властива сплавам із широким інтервалом кристалізації. Вона характеризується неоднаковим хімічним складом по перетину зерна (дендрита). Центр зерна збагачений більше тугоплавким елементом, до периферії його кількість зменшується.

2.5 Кристалізація металевих сплавів

Сучасна промисловість використовує велику кількість матеріалів природного та штучного походження. Найбільш поширеним серед них є металеві матеріали – метали та сплави.

Металевим сплавом називають матеріал, який складається з двох або більше компонентів і має металічні властивості.

Традиційним методом одержання сплавів є сплавлення компонентів. Але в наш час усе ширше застосовують сплави, виготовлені шляхом спікання, кристалізації з газоподібного стану, дифузії, електролізу тощо.

Будова металевих сплавів більш складна, ніж будова чистого металу, і залежить від складу сплаву та характеру взаємодії компонентів сплаву.

У рідкому стані більшість металів розчиняються один в одному та утворюють рідкий розчин. Під час кристалізації найбільш поширеними є такі три випадки взаємодії компонентів.

1. Компоненти сплаву в твердому стані не розчинюються один в одному і не здатні до хімічної взаємодії. Такий сплав є *механічною сумішшю*, а його структура складається із зерен компонентів А та В (рис. 2.7).

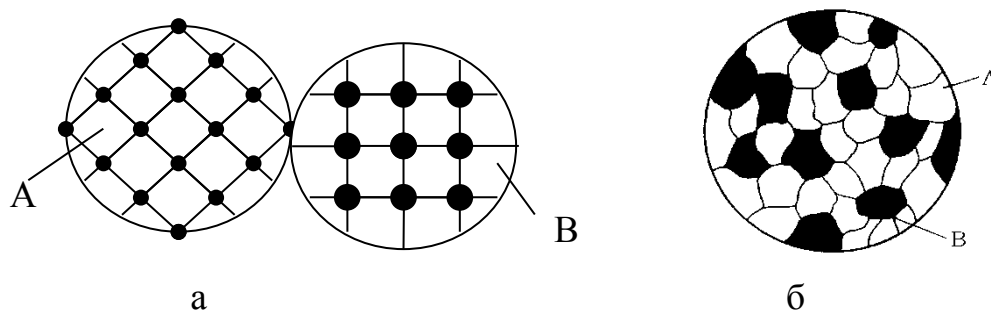


Рисунок 2.7 – Атомно-кристалічна будова (а) та схема мікроструктури (б) механічної суміші

У межах кожного зерна зберігаються кристалічні решітки, характерні для чистих компонентів.

2. Компоненти взаємодіють один з одним і утворюють *хімічну сполуку*. Під час кристалізації хімічної сполуки утворюється нова кристалічна решітка з упорядкованим розташуванням у ній атомів компонентів. Отже, хімічна сполука є новою речовиною, склад якої відповідає формулі $A_n B_m$ (А, В – відповідні компоненти, n, m – прості числа), із новими властивостями. Якщо хімічну сполуку утворюють тільки металеві елементи, то у вузлах решіток розташовуються позитивні іони металів, які утримуються електронним газом

(металічний зв'язок). Коли до складу хімічної сполуки надходять атоми металів та неметалів, у речовині виникає іонний зв'язок.

Властивості хімічних сполук можуть значно відрізнятись від властивостей вихідних компонентів. Так, твердість хімічної сполуки CuAl_2 становить 4000 НВ, а міді – 350 НВ, алюмінію – 200 НВ, Твердість технічного заліза не перевищує 80 НВ, а вуглецю (графіт) – 30 НВ. Сплави заліза з вуглецем містять хімічну сполуку Fe_3C (цементит) із твердістю 800 НВ.

3. *Тверді розчини* утворюються в тому випадку, коли компоненти у твердому стані зберігають здатність розчинятися і кристалізуються в спільну кристалічну решітку. Позначаються тверді розчини буквами грецького алфавіту: $\alpha, \beta, \gamma \dots$ або $A(B)$, де A – розчинник, B – розчинений елемент. Схема мікроструктури твердого розчину наведена на рис. 2.8.

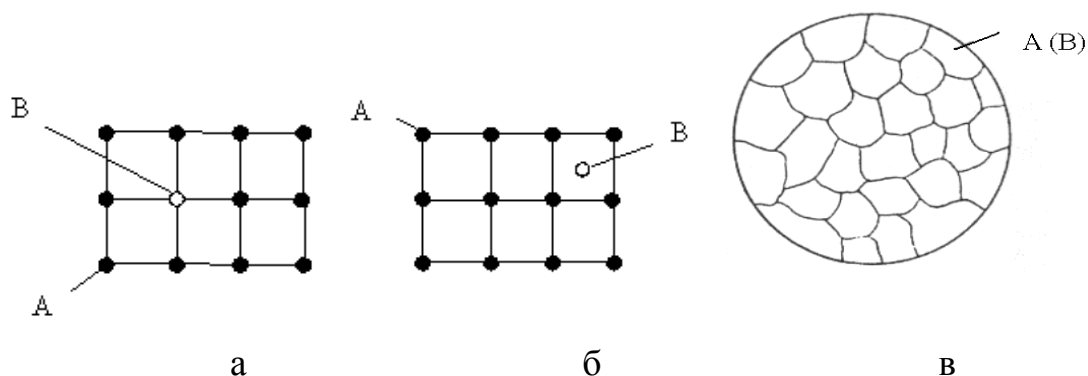


Рисунок 2.8 – Схема твердих розчинів: а – заміщення, б – втілення; та схема мікроструктури твердого розчину (в)

Розрізняють тверді розчини заміщення та втілення. У першому випадку атоми розчиненого елемента B розміщуються у вузлах кристалічних решіток розчинника A (рис. 2.8, а), у другому – у міжвузловому просторі (рис. 2.8, б). Як і в рідких розчинах, розчинність компонентів у твердому розчині може бути обмеженою і необмеженою. Необмежена розчинність спостерігається у твердих розчинах заміщення у разі одночасного виконання двох умов:

- 1) компоненти мають однаковий тип кристалічних решіток (структурний фактор);
- 2) розміри атомів компонентів відрізняються не більше ніж на 15 % (розмірний фактор).

Кристалізація сплавів відрізняється від кристалізації чистих металів. Як правило, сплави кристалізуються в інтервалі температур, і лише сплави евтектичного складу кристалізуються за постійної температури, мінімальної для даної системи. Під час дослідження властивостей різних сплавів важливе значення мають їх діаграми стану.

Діаграма стану сплаву – це графічне зображення залежності структури сплавів даної системи від концентрації компонентів та температури. Діаграми стану називають ще рівноважними діаграмами, тому що вони характеризують рівноважний стан сплаву, тобто стан, який відповідає мінімуму енергії Гіббса системи.

Як правило, діаграми стану будуються за допомогою методу *термічного аналізу*. Схема установки для термічного аналізу наведена на рис. 2.9.

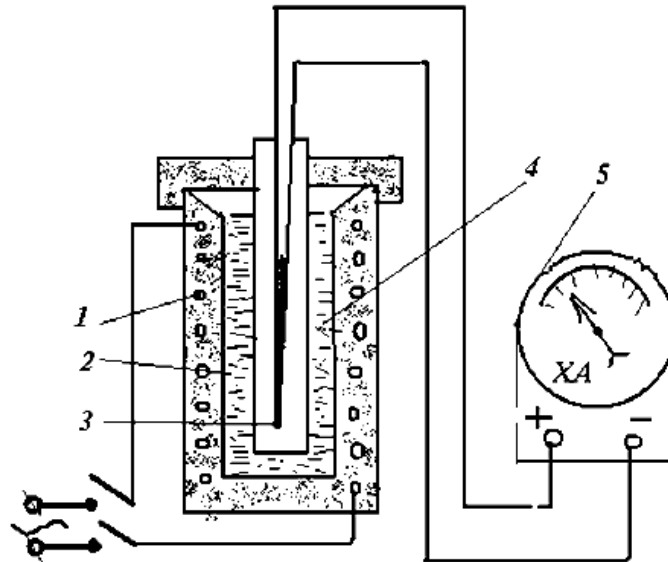


Рисунок 2.9 – Схема установки для визначення критичних точок металів і сплавів: 1 – електрод; 2 – тигель; 3 – термопара; 4 – розплавлений метал (сплав); 5 – гальванометр

Сутність цього методу полягає в тому, що для певної кількості сплавів даної системи за експериментальними даними будують графіки залежності зміни температури сплаву в часі в процесі охолодження (або нагрівання) з постійною швидкістю. Такі графічні залежності називаються кривими охолодження або нагрівання.

Сплав певного складу, який потрібно дослідити, розплавляють. Одержаний розплав повільно охолоджують (такі умови охолодження відповідають мінімальному значенню G), а його температуру фіксують за допомогою термопар. Температури будь-яких інших змін у стані металу або сплаву, які спостерігаються в ньому під час нагрівання або охолодження і супроводжуються поглинанням або виділенням тепла, як і відповідні їм точки на графіках нагрівання або охолодження, називаються критичними.

За критичними точками температурних кривих (наприклад, початок або кінець кристалізації) будують криву охолодження сплаву в координатах «температура – час». Дослідження певної кількості сплавів даної системи

дозволяє побудувати діаграму стану в координатах «температура – концентрація».

Додаткові відомості про структуру та властивості сплавів одержують за допомогою досліджень мікроструктури, такої структури, електричних і магнітних характеристик тощо.

2.6 Аморфні метали

У разі надвисоких швидкостей охолодження з рідкого стану ($> 10^6$ °C/c) дифузійні процеси настільки уповільнюються, що приглушується утворення зародків і ріст кристалів. У цьому випадку під час затвердіння утвориться аморфна структура. Матеріали з такою структурою одержали назву *аморфні металеві сплави* (АМС), або металеві стекла. Затвердіння з утворенням аморфної структури принципово можливо практично для всіх металів. У цей час аморфна структура отримана в більш ніж 200 сплавів і напівпровідникових матеріалів. Це сплави легкоплавких, рідкоземельних (Sc, Y, La та ін.) і перехідних металів. Для утворення аморфної структури перехідних металів до них необхідно додавати так звані аморфізатори (P, B, N, S та ін.).

Надвисокі швидкості охолодження рідкого металу ($>10^6$ °C/c) для одержання аморфної структури можна реалізувати такими способами, як катапультивання краплі на холодну пластину, центрифугація краплі або струменя, розпилення струменя газом або рідиною з високою охолодною здатністю тощо. Найбільш ефективними способами одержання стрічок, придатних для практичного застосування, вважають охолодження рідкого металу на зовнішній або внутрішній поверхнях обертових барабанів, виготовлених з матеріалів високої теплопровідності, прокатку між холодними валками металу, що подається у вигляді струменя.

Тонкий шар аморфного металу отримують під час розплавлення поверхонь виробів лазерним променем завдяки швидкому відводу теплоти із затвердінням маси основного металу. АМС можна отримати і шляхом надшвидкого охолодження з газового середовища (пароподібного або іонізованого стану), електролізом і катодним розпиленням з високими швидкостями осадження, хімічним осадженням (сплави Ni – P) і механічним легуванням.

АМС значно відрізняються від своїх кристалічних аналогів за будовою і, отже, за властивостями. У їх структурі відсутній дальній порядок у розміщенні атомів і характерні особливості структури полікристалічних

сплавів: межі зерен, дислокації й інші дефекти. У АМС немає зональної ліквідації і в цілому вони більш однорідні за структурою і хімічним складом, ніж їх кристалічні аналоги. Водночас АМС залежно від умов отримання зберігають геометричні та хімічні неоднорідності ближнього порядку. У макромасштабі вони проявляються у формі неоднорідностей густини за товщиною і довжиною стрічок. Як наслідок, у стрічках виникають залишкові напруги і зміна властивостей.

Границею збереження аморфного стану під час нагрівання зі швидкістю близько $20^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ є температура кристалізації $t_{\text{к}} \sim 0,5$ тпл. Для підвищення стабільності властивостей АМС застосовують термічну обробку (відпал).

Порівняно з кристалічними аналогами АМС мають більш низьку щільність, на 20...40 % нижче модуль пружності і в 2 ... 4 рази більш питомий електричний опір.

Особливістю АМС є відсутність наклепу під час різних технологічних операцій. Порівняно з кристалічними аналогами АМС зберігають надлишкову енергію, яка виділяється під час кристалізації. З цієї причини АМС хімічно активні; корозійностійкими є лише сплави, у яких утворюється пасивуюча захисна плівка. Це, у першу чергу, сплави заліза з хромом і достатньою кількістю фосфору і вуглецю. Порівняно з корозійностійкими сталями ці АМС виявляються більш стійкими і для додання їм корозійної стійкості потрібно менше хрому: 8...9 % проти 13 % у сталях.

АМС на основі заліза є магнітно-м'якими матеріалами, у яких немає кристалографічної магнітної анізотропії й істотно знижені втрати на перемагнічування. При цьому магнітні властивості малочутливі до механічних впливів. Отримано магнітні матеріали й з високою магнітною енергією. Вони є сполуками рідкоземельних і перехідних металів.

Контрольні запитання та завдання

1. Що таке кристалізація? Які види кристалізації існують?
2. Які умови необхідні для протікання процесу кристалізації?
3. Механізм процесу кристалізації.
4. Чим відрізняється гомогенне утворення зародків від гетерогенного?
5. Від яких показників залежить розмір зерна?
6. Які шляхи одержання дрібного зерна у металі?
7. Як можна одержати не кристалічний, а аморфний стан речовини?

3 ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ

Монокристали в оптотехніці використовуються для виготовлення вікон, призм, лінз та інших оптичних деталей, які працюють у діапазоні випромінювання від ультрафіолетового до інфрачервоного.

Монокристали можна одержати, якщо створити умови для зростання кристала тільки з одного центру кристалізації. Існує декілька методів, у яких використаний цей принцип. У промисловості й дослідницьких лабораторіях кристали вирощують із пари, розчинів, розплавів, із твердої фази та іншими методами, наприклад, синтезують шляхом хімічних реакцій при високому тиску, здійснюють електролітичну кристалізацію, кристалізацію з гелів тощо. Основними методами одержання штучних кристалів великого діаметра є методи вирощування з розплаву, з розчинів і з парової (газової) фази.

3.1 Вирощування монокристалів з розплаву

Нині більше половини технічно важливих кристалів вирощують із розплаву. Цими методами вирощують елементарні напівпровідники і метали, оксиди, галогеніди, халькогеніди, вольфрамат, ванадати, ніобіти та інші речовини. У ряді випадків з розплаву вирощуються монокристали, до складу яких входить п'ять і більше компонентів. Наявність альтернативних методів вирощування кристалів з розплаву дозволяє на підставі порівняльного аналізу їх основних технологічних характеристик правильно вибрати той або інший метод одержання кристалів з різними властивостями.

Речовинами, що найбільше підходять для вирощування з розплаву, є ті, які плавляться без розкладання, не мають поліморфних переходів і характеризуються низькою хімічною активністю. Під час кристалізації з розплаву важливо враховувати процеси, що впливають на склад розплаву (термічна дисоціація, випаровування, взаємодія розплаву з навколишнім середовищем), процеси на фронті кристалізації, процеси теплопереносу в кристалі й розплаві, процеси масопереносу (перенос домішок, зумовлений конвекцією й дифузією в розплаві).

Один з найбільш широко використовуваних промислових методів одержання монокристалів – *метод Чохральського* (рис. 3.1). Він був розроблений у 1918 році. Вихідний матеріал (шихту) завантажують у тугоплавкий тигель 1 і нагрівають до розплавленого стану. Потім затравковий кристал 2 у вигляді тонкого стрижня діаметром у декілька

міліметрів встановлюють в охолоджуваний кристалоутримувач і занурюють у розплав.

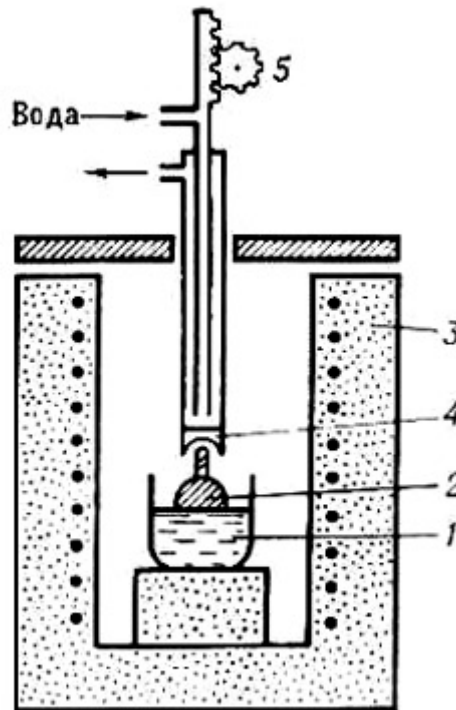


Рисунок 3.1 – Схема установки для вирощування монокристалів за методом Чохральського: 1 – тигель із розплавом, 2 – затравковий кристал, 3 – піч, 4 – холодильник, 5 – механізм витягування

Площина затравки, що стикається з поверхнею розплаву, повинна мати кристалографічну орієнтацію, яку бажано одержати в зростаючому монокристалі. Затравку витримують у рідкому металі для оплавлення і встановлення рівноваги в системі рідина – кристал. Потім запал повільно, зі швидкістю, що не перевищує швидкість кристалізації ($\sim 1 \dots 2$ мм/хв), видаляють із розплаву. Столпчик розплаву, що здійснює зв'язок зростаючого кристала з розплавом, підтримується силою поверхневого натягу й формує меніск між поверхнею розплаву й зростаючим кристалом. При цьому границя розплав – кристал, тобто фронт кристалізації, виявляється розташованою над поверхнею розплаву. Висота розташування границі розподілу залежить від ступеня перегріву розплаву й умов тепловідводу від затравки. Після часткового оплавлення торця затравки її разом зі зростаючим на ній кристалом витягають із розплаву. Внаслідок тепловідводу через затравку на ній починається орієнтовна кристалізація. Діаметр зростаючого кристала регулюється шляхом підбору швидкості витягування і температури розплаву.

Методами витягування з розплаву в цей час вирощують більшість напівпровідникових (кремній, арсенід галію, фосфід і арсенід індію тощо) і діелектричних матеріалів, синтетичних кристалів дорогоцінних каменів. Методом Чохральського одержують матеріали для активних елементів твердотільних лазерів: кристали *рубіну* ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), *олександриту* ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$), *сапфіра* ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{2+}$), *форстериту* ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$), *алюмо-ітрієвого граната* ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$). Для одержання цих кристалів використовують іридієві тиглі, що значно збільшує собівартість монокристалів. Технологічні особливості проведення процесу визначаються властивостями вирощуваного матеріалу й вимогами як за геометричними параметрами, так і за фізико-хімічними властивостями, які вимагаються від монокристала.

Метод *вертикальної спрямованої кристалізації* (ВНК) створений у 1924 році І.В. Обреїмовим і Л.В. Шубніковим. Вирощування монокристалів здійснюється у вертикальному нерухомому трубчастому контейнері циліндричної форми, охолоджуваному знизу струменем стисненого повітря (рис. 3.2).

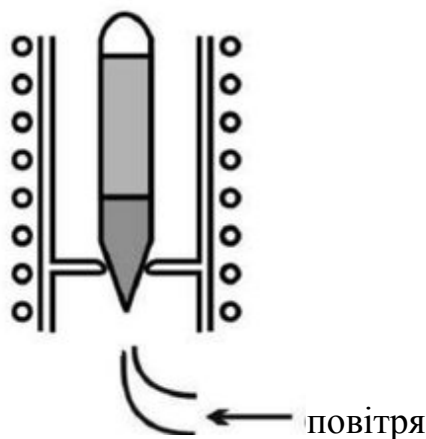


Рисунок 3.2 – Схема методу Обреїмова–Шубнікова

Для забезпечення монокристалічного зростання дно контейнера виконується у вигляді конуса з гострою вершиною, що створює умови для конкурентного зростання, коли з безлічі кристаликів, що зароджуються на початку процесу, виживає лише один кристал, що найшвидше зростає. Саме його кристалографічне орієнтування визначає орієнтування вирощуваного монокристала.

Швидкість переміщення вгору межі розподілу фаз регулюється інтенсивністю охолодження нижньої частини контейнера, циліндрична форма якого забезпечує сталість поперечного перерізу зростаючого кристала.

У 1925 році американський дослідник П. Бріджмен вніс істотні конструктивні зміни в описаний вище метод. *Метод Бріджмена* полягає в тому, що матеріал, поміщений у тигель із конічним дном 1, нагрівається у вертикальній трубчастій печі 3 до температури на 50..100°C вище температури його плавлення. Потім тигель із розплавленим матеріалом повільно видаляється з печі. Охолодження настає насамперед у вершині конуса, де й з'являються перші центри кристалізації. Монокристал 2 виростає з того зародка, у якого напрямок переважного зростання збігається з напрямком переміщення тигля. При цьому зростання інших зародків пригнічується. Для безперервного зростання монокристала необхідно висувати тигель із печі зі швидкістю, що не перевищує швидкість кристалізації даної речовини. Нині до процесу одержання монокристалів за методом Бріджмена внесені конструктивні зміни (метод Бріджмена-Стокбаргера). Єдиний спіралевидний нагрівач електроопору розділений на дві окремі секції, які живляться автономно, що дозволяє забезпечувати заданий температурний профіль у печі (рис. 3.3).

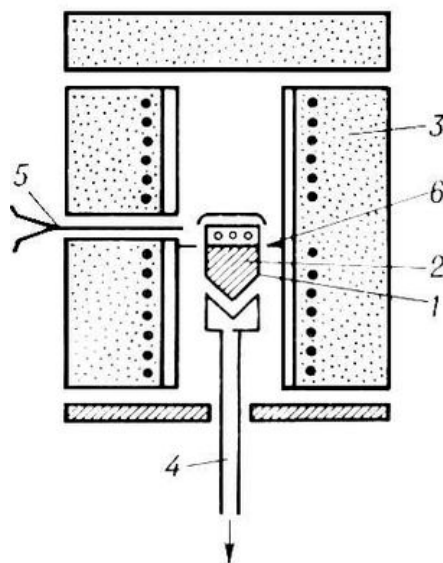


Рисунок 3.3 – Схема установки для вирощування монокристалів за методом Бріджмена-Стокбаргера: 1 – тигель із розплавом, 2 – кристал, 3 – піч, 4 – холодильник, 5 – термопара, 6 – тепловий екран

Між цими секціями міститься спеціальна кільцеподібна діафрагма – тепловий екран 6, призначений для забезпечення різкого перепаду температур у зоні кристалізації. У початковий період процесу контейнер розташовується у верхній (гарячій) камері й після розплавлення шихти він поступово опускається із заданою швидкістю через діафрагму в нижню (теплу) камеру.

У деяких більш пізніх модифікаціях методу в рухливому трубчастому контейнері в процесі вирощування кристала використовується знакозмінне обертання контейнера навколо вертикальної осі, що сприяє перемішуванню розплаву й поліпшенню гідродинамічних умов процесу.

Широке поширення метод Бріджмена набув завдяки простоті проведення процесу, можливості підтримки постійного градієнта температури на фронті кристалізації, високої продуктивності. Методом Бріджмена одержують матеріали для активних елементів твердотільних лазерів: кристали халькогенідів, леговані іонами перехідних металів (ZnSe:Cr^{2+} , ZnS:Cr^{2+} , CdSe:Cr^{2+} тощо).

Даний метод має й істотні недоліки: неможливість безпосереднього спостереження за формою й положенням фронту кристалізації, наявність довільного кристалографічного орієнтування вирощуваних монокристалів. Серйозним недоліком цієї групи методів вирощування є безпосередній контакт кристала зі стінками контейнера: при практично неминучій відмінності коефіцієнтів термічного розширення матеріалів кристала й контейнера в кристалі можуть виникати значні внутрішні напруження. Методом Бріджмена в трубчастому контейнері складно вирощувати кристали великого діаметра (більше 150...200 мм). Проте під час використання кристалів як оптичних елементів лазерних систем і як інших оптичних елементів оптичних приладів, наприклад, для призм спектрографів, оптичних елементів лазерних систем і як інших елементів оптичних приладів розміри цих кристалів виявляються недостатніми.

Синтез монокристалів за *способом М.А. Вернейля* вважається класичним і є першим промисловим методом вирощування кристалів корунду, шпінелі та інших синтетичних кристалів. У методі Вернейля (рис. 3.4) до пальника 5 зі спрямованим униз соплом через зовнішню трубу підводять водень, а через внутрішню – кисень.

У струм кисню подається з бункера 6 подрібнений порошок оксиду алюмінію, який при цьому нагрівається до певної температури й потім потрапляє у воднево-кисневе полум'я, де розплавляється. Внизу під соплом розташовується стрижень 2 зі спеченого корунду, що виконує роль кристалоутримувача. На нього стікає розплавлений оксид алюмінію, утворюючи кульку розплаву 3. Стрижень кристалоутримувача поступово опускається зі швидкістю 5...10 мм/год, при цьому забезпечується постійне знаходження розплавленої зростаючої частини корунду в полум'ї. Для одержання рубіна до порошку окису алюмінію додають окис хрому, для

синтезу сапфіру – окис заліза й титану, для синтезу олександритоподібного корунду – солі ванадію. Цим самим методом вирощують синтетичний рутил і титанат стронцію, шпінель, гранати, ніобат літію та інші штучні камені. Швидкість вирощування – до декількох міліметрів за годину.

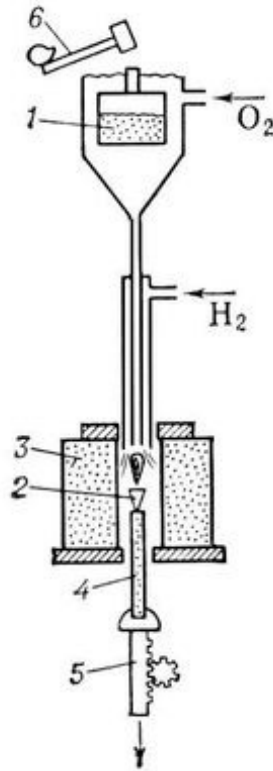


Рисунок 3.4 – Схема установки для вирощування монокристалів за методом Вернейля: 1 – бункер, 2 – кристал, 3 – піч, 4 – пальник, 5 – механізм опускання кристала, 6 – механізм струшування

Перевагами даного методу є відсутність флюсів і дорогих матеріалів тиглів; відсутність необхідності точного контролю температури; можливість контролю над процесом зростання монокристала. Недоліки такі: через високу температуру зростання кристали мають внутрішні напруження; стехіометрія сполуки може порушуватися внаслідок відновлення компонентів воднем і випару летучих речовин.

Метод зонної плавки полягає в прогоні зони розплаву за довжиною заготовки монокристала, водночас у зоні розплаву концентруються домішки й відбувається очищення кристала, кінцеву частину якого потім видаляють. Схема установки для зонної плавки наведена на рис. 3.6. Нагрівання здійснюється індукційним, радіаційно-оптичним або іншим методом.

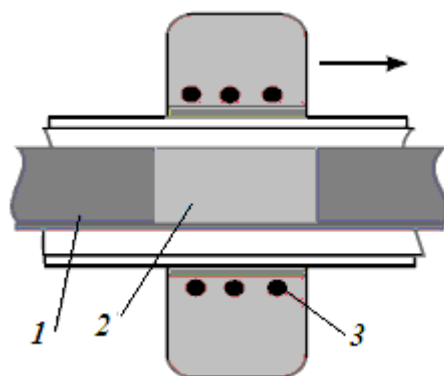


Рисунок 3.5 – Схема установки для зонної плавки: 1 – тверда фаза, 2 – розплав, 3 – нагрівач (стрілка – напрям його руху)

Даний метод застосовується для одержання матеріалів з високими температурою плавлення та хімічною активністю, наприклад, для одержання кремнію. У процесі зростання кристал не забруднюється матеріалами тиглю. Метод зонної плавки може також використовуватися для введення домішок у контрольованих мікродозах (легування), що дозволяє одержувати кристали заданого складу.

3.2 Кристалізація з розчинів

Під кристалізацією з розчинів розуміється зростання кристала сполуки, хімічний склад якого помітно відрізняється від хімічного складу вихідної рідкої фази. Розчинниками можуть бути вода, багатокомпонентні водні й неводні розчини, розплави яких-небудь хімічних сполук. Кристалізацію з розчинів застосовують під час вирощування речовин, які розкладають за температур нижче температури плавлення або які мають декілька поліморфних модифікацій. Зростання кристалів здійснюється за температур нижче температури плавлення, тому у вирощених такими методами кристалах відсутні дефекти, характерні для кристалів, вирощених з розплаву. Під час вирощування кристалів з розчинів рушійною силою процесу є пересичення, рівень якого характеризує ступінь переохолодження ΔT . Кристалізацію з розчинів можна здійснювати за рахунок зміни температури розчину, зміни сполуки розчину, а також використовувати кристалізацію під час хімічної реакції.

Методи вирощування з розчину містять 3 способи: низькотемпературний (за температур не вище $80...90^{\circ}\text{C}$, розчинники: вода, спирти, кислоти тощо), високотемпературний (методи кристалізації з розчину в

розплаві, температури кристалізації до 1500°C) і перегрітих водяних розчинів (гідротермальний метод, температури до 800°C).

Низькотемпературним кристалізатором є судина з розчином 1, в якому створюється пересичення, необхідне для зростання кристалів 2 шляхом повільного зниження температури, рідше випаром розчинника (рис.3.6).

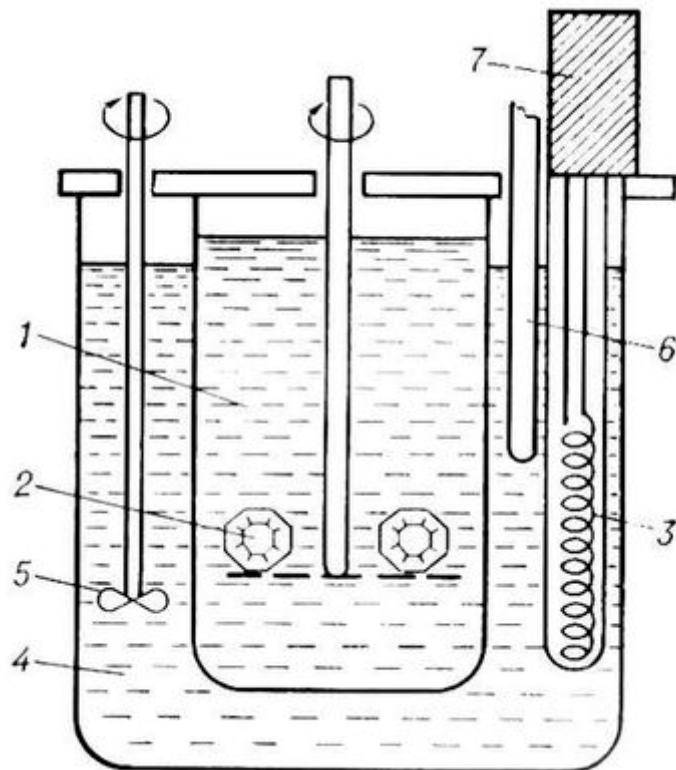


Рисунок 3.6. – Схема низькотемпературного кристалізатора: 1 – розчин; 2 – кристал; 3 – піч; 4 – термостат; 5 – мішалка; 6 – контактний термометр; 7 – терморегулятор

Цей метод використовується для здобуття крупних монокристалів сегнетової солі, дігідрофосфата калію (KDP), нафталіну і ін.

У методі *кристалізації під час випаровування* розчинника пересичення створюється за рахунок збільшення концентрації розчиненої речовини під час випаровування розчинника до значень, що перевищують рівноважне. Процес здійснюється за постійної температури у чітко ізотермічних умовах. У присутності затравкових кристалів процес наростання пересичення регулюється зростаючим кристалом. Швидкості кристалізації дуже малі. Процес вирощування кристалів таким способом може досягати декількох тижнів.

Метод вирощування кристалів з розчинів у високотемпературних розплавах (розчин у розплаві) набув розвитку у зв'язку з вирощуванням монокристалів складних багатокомпонентних систем. Використовується

висока розчинність тугоплавких сполук у рідких неорганічних солях і оксидах. Високотемпературний кристалізатор (рис. 3.7) містить тигель з розчинником і з'єднанням, що кристалізується, поміщений у піч. З'єднання, що кристалізується, випадає з розчинника з повільним зниженням температури.

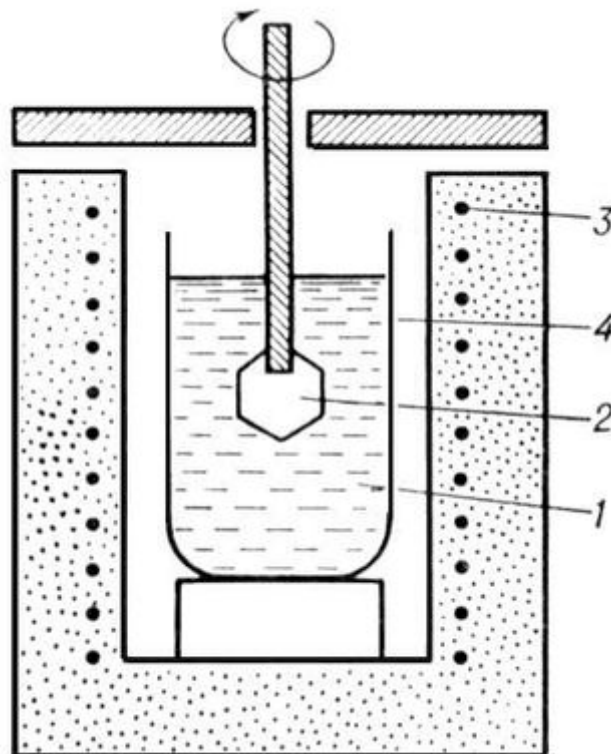


Рисунок 3.7 – Схема високотемпературного кристалізатора: 1 – розчин; 2 – кристал; 3 – піч; 4 – тигель

Кристалізація відбувається під час охолодження нижче точки насичення. Метод застосовується для вирощування монокристалів залізо-ітрієвих гранатів, слюди, а також різних напівпровідникових плівок. Основними перевагами методу є те, що кристалізацію можна проводити значно нижче температури плавлення одержуваного матеріалу. Недоліки: забруднення елементами флюсу, необхідність у дуже точному регулюванні температури, використання дорогих платинових та інших матеріалів тиглів.

При *гідротермальному методі* (рис. 3.8) за рахунок високих температур, тисків, введення мінералізатора (добре розчинна сполука) досягаються умови, що дозволяють перевести в розчинний стан речовину, яка кристалізується, і забезпечити необхідне пересичення розчину й кристалізацію сполуки.

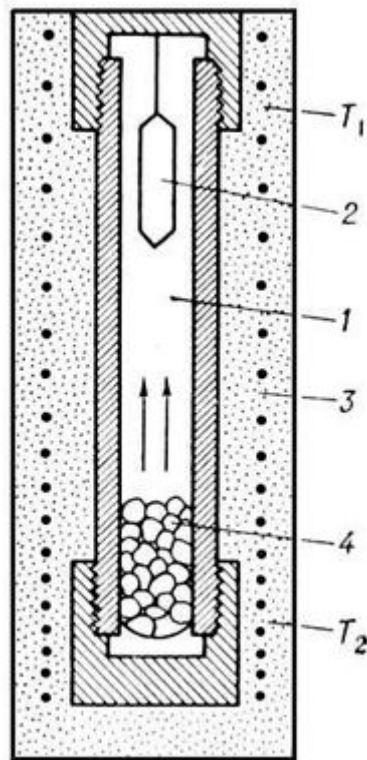


Рисунок 3.8. – Схема автоклава для гідротермального синтезу: 1 – розчин, 2 – кристал, 3 – піч, 4 – речовина для кристалізації ($T_1 < T_2$)

Для реалізації гідротермального методу вихідні оксиди або готовий складний оксид розчиняють у водяних розчинах кислот або лугів. Вирощування проводять в автоклавах. Через різницю температур у верхній і нижній зонах автоклава вгорі виділяється кристал. Швидкість вирощування – від сотих долей мм до декількох мм на добу. Вирощувані монокристали зазвичай мають високу якість і характерне кристалографічне огранювання, оскільки зростають в умовах, більш-менш близьких до рівноважних. Гідротермальний метод дозволяє вирощувати кристали сполук, що мають високі температури плавлення, за більш низьких температур.

Методом температурного перепаду з гідротермальних розчинів можна вирощувати кристали кварцу, рубіна, кальциту тощо. У гідротермальних умовах кристали можна вирощувати шляхом синтезу або шляхом перекристалізації. Під час цього процесу кристали виростають унаслідок спонтанної кристалізації, рекристалізації, кристалізації на запал. Гідротермальна кристалізація здійснюється за відносно низьких температур, тому у вирощених цим методом кристалах відсутні сильні термічні напруги, пластичні деформації, які викликають появу таких мікродфектів, як блочність та ін.

Методом гідротермального синтезу вирощується синтетичний кристалічний кварц в автоклавах на заздалегідь приготовлених і спеціальним чином орієнтованих затравкових пластинах (затравках). Цикл зростання триває близько року за чітко дотримуваних і цілодобово контрольованих параметрів: температурі близько 3400°C і тиску до 1000 атм. Орієнтація запалів визначає розташування кристалографічних осей вирощуваного кристала. Залежно від вимог до якості матеріалу, вирощування може здійснюватися на одній або водночас на обох поверхнях затравки.

Кристалізація під час хімічної реакції заснована на виділенні твердих продуктів у процесі взаємодії розчинених компонентів. Такий спосіб кристалізації можливий лише в тому випадку, якщо розчинність одержуваного кристала буде нижче розчинності вихідних компонентів. Зазвичай хімічні реакції в розчині протікають із досить великою швидкістю, створюються високі пересичення й відбувається масове виділення дрібних кристалів. Обмеження швидкості досягається або використанням слабо розчинених вихідних продуктів, або регулюванням швидкості вступу речовин у зону реакції.

Кристалізація під час електрохімічної реакції може розглядатися як окремий випадок кристалізації шляхом хімічної реакції, у якій беруть участь електрони. Типовим прикладом є виділення металів в електролітичній ванні. Електрокристалізація переважно використовується для осадження металів. Цей метод одержав розвиток під час поєднання способу витягування кристала з розплаву з одночасним його електролізом (електрохімічний спосіб Чохральського). У цьому випадку зростаючий кристал є одним з електродів, і повинен мати досить високу електропровідність за температури вирощування.

3.3 Кристалізація з парової (газової) фази

Кристалізація з парів має ряд характерних переваг. По-перше, зростання може йти при низьких температурах, тобто з малим вмістом дефектів (малою щільністю дислокацій, зниженою концентрацією вакансій). По-друге, вплив тигля на процес отримання кристала стає, як правило, найменшим. По-третє, для зростання з пара потрібна проста апаратура, що забезпечує лише підтримання необхідних температурних умов, і відпадає необхідність механічного руху. По-четверте, під час вирощування кристалів з допомогою необхідної апаратури легко регулювати стехіометричний склад

з'єднання. Нарешті, під час вирощування з парів можна отримати кристали з правильним огранюванням і досконалими поверхнями граней.

Кристалізації з парів властиві і деякі обмеження. Сьогодні цим шляхом вирощують відносно невеликі кристали. Але є всі підстави вважати, що зі стабілізацією умов зростання на тривалий час можна вирощувати великі кристали. Спосіб кристалізації речовини з парів особливо придатний для тих речовин, які у звичайних умовах відразу переходять з твердого стану в пароподібний і назад, минаючи рідку фазу. Однак він годиться лише для матеріалів з відповідним тиском парів. Занадто мала пружність пара вихідної речовини або компонентів унеможлиблює вирощування кристалів з парів, але можна припускати, що ці труднощі виявляться переборні у разі вдалого підбору умов кристалізації.

Методи одержання кристалів з газової фази широко використовуються для вирощування як масивних кристалів, так і епітаксійних плівок, тонких (полікристалічних або аморфних) покриттів, ниткоподібних і пластинчастих кристалів. Конкретний метод вирощування вибирають залежно від матеріалу. Методи вирощування масивних кристалів універсальні, практично для будь-якої речовини може бути підібраний такий процес, який забезпечив би зростання монокристала.

У *методі молекулярних пучків* нагріте до високої температури у вакуумі компактне джерело випускає атоми або молекули, які, поширюючись за законами геометричної оптики, потрапляють на підложку, де й відбувається конденсація. Високу локальну температуру дозволяє одержати електронно-променево нагрівання речовини, що випаровується. Фокусуючи електронний промінь, нагрівають малу ділянку на порівняно масивному злитку речовини, що випаровується, іноді доводячи його до плавлення. Випарник і підложку поміщають у камеру з холодними стінками, у якій забезпечують високий вакуум. Якщо на шляху часток помістити екран з отворами («маску»), то він вирізає окремі пучки часток. Таким способом можна локалізувати кристалізацію на обраних ділянках. Для підвищення досконалості плівок метод молекулярних пучків комбінують із хімічними методами осадження.

Метод катодного розпилення – гнучкий, легко керований процес. Він одержав широке поширення для осадження плівок як полікристалічних, так і монокристалічних матеріалів. Під час використання варіанта катодного розпилення за допомогою тліючого розряду між катодом і паралельним йому заземленим плоским анодом, на якому розташовуються підложки, запалюють

розряд. Стаціонарність розряду підтримується завдяки динамічній рівновазі між кількістю іонів, що нейтралізуються на катоді, й кількістю нових іонів, що генеруються у плазмі тліючого розряду електронами, які емітують з катода. Іони, що вдаряються об катод, вибивають з нього атоми шляхом передачі імпульсу. Ці атоми електрично нейтральні й досягають анода, практично не співударяючись із молекулами газу. Під час осадження на монокристалічну підложку може бути забезпечене епітаксійне зростання. Розроблені різні варіанти методу катодного розпилення.

У методах хімічного транспорту речовина, що кристалізується, у твердому або рідкому вигляді взаємодіє в зоні джерела з іншою речовиною й перетворюється на газоподібні сполуки, які переносяться в зону з іншою температурою і під час розкладання виділяють вихідну речовину. У методах розкладання сполук у зону кристалізації вводиться летка сполука, яка під дією газоподібного відновника й високої температури або будь-якого іншого впливу розкладає з виділенням потрібної речовини. У методі синтезу в паровій фазі сполука, що кристалізується, утворюється внаслідок реакції між газоподібними компонентами безпосередньо в зоні кристалізації.

Контрольні запитання та завдання

1. Що називається монокристалами, як застосовуються монокристали у сучасній оптиці?
2. Охарактеризуйте методи одержання монокристалів з розплаву.
3. У чому особливості методу одержання монокристалів за Чохральським?
4. Як одержують кристали методом вертикальної кристалізації?
5. У чому сутність методу Бріджмена?
6. Коли застосовується метод зонної плавки?
7. Охарактеризуйте методи кристалізації з розчинів.
8. Охарактеризуйте методи кристалізації з парової або газової фази.
9. Дайте характеристику методу гідротермального синтезу.

4 ПЛАСТИЧНА ДЕФОРМАЦІЯ ТА РЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ

4.1. Загальні відомості про деформацію

Деталі машин, приладів, обладнання постійно знаходяться під впливом різноманітних навантажень та піддаються деформації.

Деформація – це зміна форми та розмірів тіла під дією зовнішніх зусиль. Розрізняють пружну та пластичну деформацію. *Пружною* називають деформацію, вплив якої на форму, властивості та структуру тіла повністю зникає після усунення дії зовнішніх сил. Це оборотна деформація. *Пластична* (необоротна) деформація після зняття навантаження залишається і призводить до зміни форми та властивостей деформованого матеріалу.

В основі пружної деформації лежать незначні зміщення іонів кристалічної решітки від своїх положень рівноваги. При розтягуванні відстань між іонами збільшується, при стискуванні – зменшується. При цьому порушується баланс сил електростатичного притягування та відштовхування.

Після усунення навантаження іони повертаються у початкові положення рівноваги й метал набуває початкової форми та розмірів. Механізм пластичної деформації більш складний. Кількісною мірою деформації є ступінь деформації:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} 100\% , \quad (4.1)$$

де l та l_0 – довжина деформованого зразка та початкова довжина відповідно.

4.2 Механізм пластичного зсуву

При зовнішньому навантаженні в металі виникають механічні напруження.

Механічними напруженнями називають міру внутрішніх сил, що здатні до опору зовнішнім навантаженням. Механічні напруження (σ) обчислюються за формулою:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (4.2)$$

де F – сила, яка чинить опір деформації, Н;

S_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка, м².

Механічні напруження в загальному випадку можна поділити на дві складові: нормальну та дотичну (рис. 4.1). Напруження, які направлені

перпендикулярно перерізу зразка, називають нормальними (σ , σ_n), вздовж перерізу – дотичними або тангенціальними (σ_τ , τ).

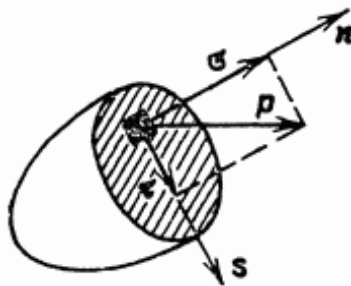


Рисунок 4.1 – Нормальні та дотичні напруження у зразку

Невеликі нормальні напруження викликають пружну деформацію, великі – руйнування шляхом відриву. Невеликі дотичні напруження також викликають пружну деформацію, а великі дотичні напруження, значення яких перевищують $\tau_{кр}$, пластичну деформацію.

Деформація монокристалу відбувається шляхом зсуву однієї частини кристалу відносно іншої під дією дотичних напружень. Основним механізмом деформації у металах та сплавах є ковзання. Під час ковзання одна частина кристала зміщується паралельно другій частині вздовж площини, яку називають площиною зсуву.

Деформація ковзанням розвивається по площинах та напрямках, де густина атомів максимальна (рис. 4.2).

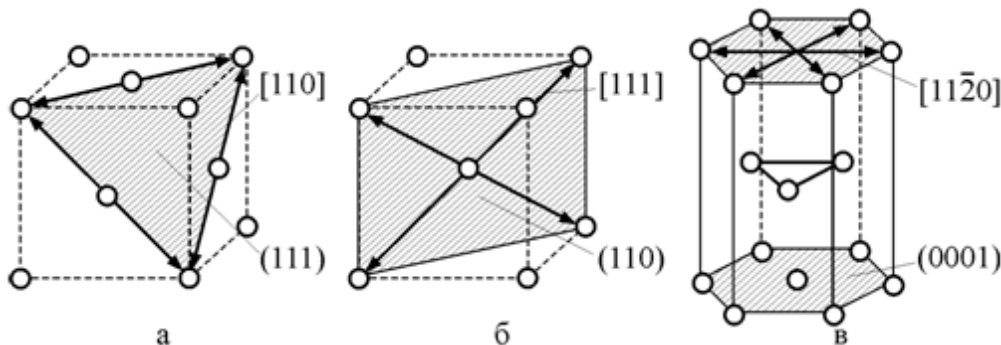


Рисунок 4.2. – Системи ковзання в металах з ОЦК (а), ГЦК(б) та ГПУ (в) решітками, закреслені площини найбільш легкого зсуву.

Площина зсуву разом із напрямком ковзання утворюють систему ковзання. У металів з ГЦК решітками 12 еквівалентних систем ковзання, у металів з ОЦК – 48. Зі збільшенням кількості систем ковзання підвищується здатність металу до пластичного деформування.

Елементарний акт зсуву – це зміщення однієї частини кристала відносно іншої на одну міжатомну відстань. В ідеальному бездефектному

кристалі усі атоми, що знаходяться вище площини зсуву, зміщуються одночасно під дією дотичних напружень τ із початкового положення і послідовно переходять у нове положення, змістившись на міжатомну відстань (рис. 4.3).

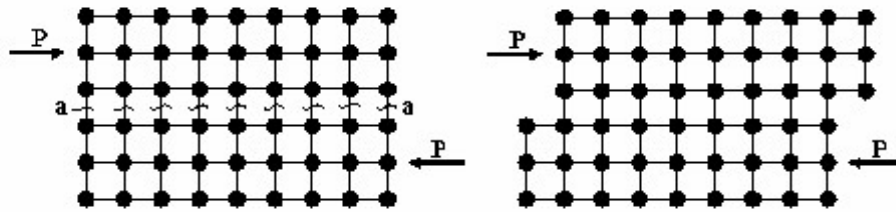


Рисунок 4.3 – Схема пластичної деформації в ідеальному кристалі

Як показали розрахунки, такий синхронний «жорсткий» зсув потребує великих критичних напружень (за формулою Я.І. Френкеля):

$$\tau_{кр} = \frac{a}{b} \cdot \frac{G}{2\pi}, \quad (4.3)$$

де G – модуль пружності зсуву (модуль Юнга);

a – міжатомна відстань у напрямку ковзання;

b – міжплощинна відстань.

Для компактних металічних решіток $a \approx b$, тому теоретичне зусилля (теоретична міцність) для здійснення зсуву $\tau_{кр} \approx 0,16 G$. У реальних кристалах зсув на одну міжатомну відстань потребує напруження $\tau_{кр} \approx 10^{-4} G$, що майже у 1000 разів менше теоретичного значення. Низька міцність реальних кристалів пов'язана з їх структурною недовершеністю, тобто з наявністю дефектів, у першу чергу – дислокацій.

Пластична деформація в реальних монокристалах відбувається шляхом послідовного переміщення дислокацій (рис. 4.4).

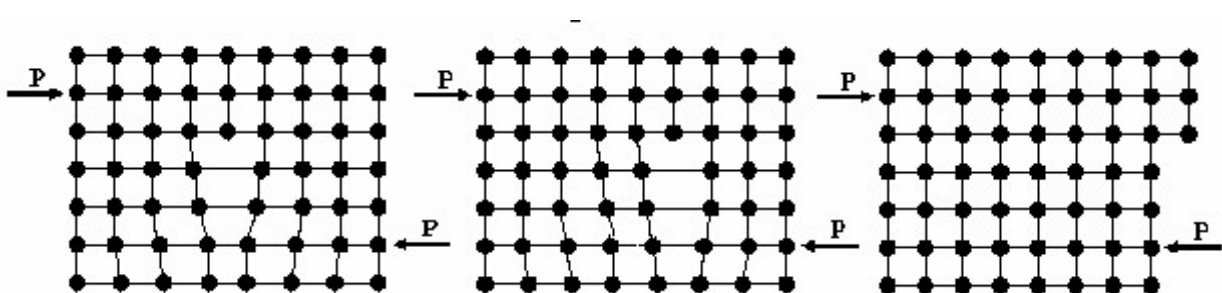


Рисунок 4.4 – Схема переміщення атомів під час ковзання крайової дислокації

Переміщення крайової дислокації під час зрушення на одну міжатомну відстань є погодженим перегрупуванням атомів біля дислокації й не супроводжується дифузійним переносом маси. Під дією дотичного

напруження ряд атомів, що утворять дислокаційну лінію, витісняє найближчий ряд атомів у сусідній площині. Цьому сприяють пружні перекручування кристала біля дислокації, що полегшують розрив старих і утворення нових міжатомних зв'язків.

Як показано на рис. 4.4, під час витиснення найближчого ряду атомів площина кристала розділяється на дві частини: одна частина поєднується з надлишковою напівплощиною в цілу площину, інша – «приймає» дислокацію й стає надлишковою напівплощиною. Переміщаючись щоразу на одну міжатомну відстань, дислокація зрештою вийде на поверхню кристала, і тут з'явиться сходинка, рівна міжатомній відстані. У площині ковзання рухаються десятки й сотні дислокацій. Послідовні переміщення багатьох дислокацій уздовж площини ковзання утворюють процес пластичної течії металу. Висота сходинки при цьому збільшується пропорційно кількості дислокацій, що вийшли на поверхню кристала.

4.3 Особливості деформування монокристалів

Пластична деформація монокристалів починається насамперед у тій системі ковзання, де дотичні напруження першими досягають критичних значень. Якщо під час деформації монокристала площина ковзання виявилася паралельною напрямку дотичного напруження, то монокристал не зміцнюється, а його деформація велика. Початкову стадію I деформування називають стадією легкого ковзання. На цій стадії переміщення дислокацій не зустрічає перешкод (границь зерен, міжфазних границь, інших дислокацій). Деформація монокристалів з ГПУ решітками на стадії легкого ковзання досягає 1000%, у ГЦК і ОЦК монокристалів вона не перевищує 10...15 %.

Зі збільшенням деформації одночасно з переміщенням дислокацій відбувається збільшення їх кількості, ковзання поширюється на інші системи, і виникає множинне ковзання. На II стадії дислокації переміщуються в пересічних площинах, зростає опір їх руху, і утворюється складна дислокаційна структура. Подальший рух дислокацій потребує все більших напружень, тобто міцність металу зростає. Продовження деформування може призвести до утворення тріщин у металі і його руйнування.

Нарешті, III стадія характеризується більшим уповільненим зміцнення порівняно з II стадією. Гвинтові дислокації переходять у суміжні площини ковзання і виникає поперечне ковзання, яке, за своєю суттю, є процесом

знеміцнення. Знеміцнення на III стадії розвивається з деформуванням, і його називають динамічним поверненням.

Ковзання дислокацій не пов'язане з дифузією, оскільки відбувається без переносу маси. Цим пояснюється порівняльна легкість їх переміщення і за негативних температур, коли швидкість дифузії мала.

У процесі ковзання виникають нові дислокації, і їх щільність підвищується від 10^3 до 10^{12} см⁻² (більш високу щільність одержати неможливо через появу тріщин і руйнування металу). Існує декілька механізмів утворення нових дислокацій. Найважливішими з них є джерело Франка-Ріда (рис. 4.5).

Під дією дотичного напруження закріплена дислокація вигинається, поки не прийме форму півкола. З цього моменту вигнута дислокація розповсюджується самочинно у вигляді двох спіралей.

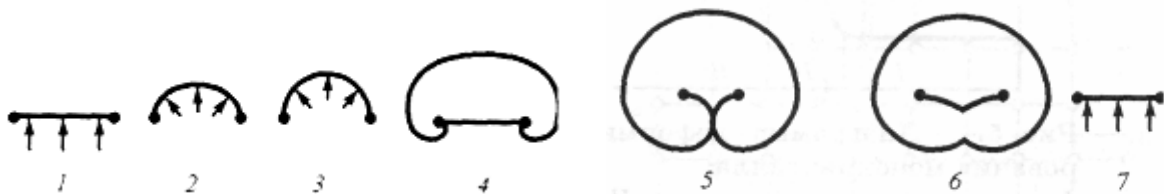


Рисунок 4.5 – Послідовність утворення (1-7) нової дислокації під час дії джерела Франка-Ріда

Під час зустрічі спіралей виникають дислокаційна петля, що розширюється, і відрізок дислокації. Відрізок розпрямляється, займає вихідне положення, і генератор дислокацій готовий до повторення циклу. Одне джерело Франка-Ріда здатне утворити сотні нових дислокацій.

В основі зміцнення металу під час деформування лежить підвищення густини дислокацій. Руху дислокації заважають різні перешкоди – границі зерен, дефекти пакування, міжфазні поверхні, дислокації, що перетинають площину ковзання. Через деякі перешкоди дислокації проходять, але при більш високих напруженнях. Такими перешкодами є, наприклад, інші дислокації, що перетинаються з площиною ковзання дислокації.

Кожне скупчення дислокацій створює поле напружень, що відштовхує дислокацію, яка до нього наближається. Чим більше дислокацій у скупченні, тим сильніше відштовхування і тим важче деформується метал. Коли щільність дислокацій у скупченні досягає певного значення, в цьому місці зароджується тріщина.

4.4 Пластична деформація полікристалічних матеріалів

Основна маса промислових матеріалів має полікристалічну будову. *Деформація полікристалів* починається відразу зі стадії множинного ковзання спочатку в окремих зернах, які орієнтовані найбільш сприятливо відносно діючого навантаження і де дотичні напруження досягли критичного рівня. Порівняно з монокристалами деформація полікристалів призводить до більш значного зміцнення металу (рис. 4.6).

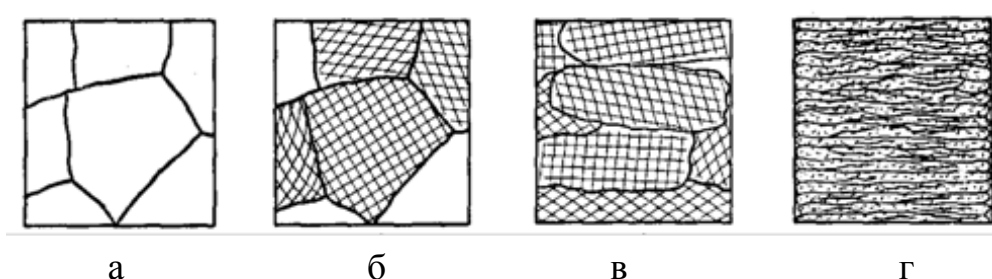


Рисунок 4.6 – Схема змінення мікроструктури під час пластичної деформації полікристалу: а – вихідний стан ($\epsilon = 0\%$); б – $\epsilon = 1\%$; в – $\epsilon = 40\%$; г – $\epsilon = 80 \dots 90\%$

Недеформовані зерна мають правильну рівновісну форму (рис. 4.6, а). При невеликих ступенях деформації ковзання супроводжується поворотом зерен, у яких площини зсуву не збігаються за напрямком із дотичними напруженнями (рис. 4.6, б). З ростом ступеня деформації зерна поступово витягуються в напрямку пластичної течії (рис. 4.6, в). У середині зерен підвищується щільність дефектів. Під час значної деформації в металі з'являється кристалографічна орієнтація зерен, яка називається текстурою деформації (рис. 4.6, г).

Текстура деформації – це результат одночасного деформування зерен за кількома системами ковзання. Вона залежить від виду деформування, кристалічної структури металу, наявності домішок і умов деформування. Утворення текстури призводить до анізотропії механічних та фізичних властивостей.

4.5 Вплив пластичної деформації на властивості металів

Під дією пластичної деформації змінюються механічні та фізичні властивості металів. Метал накопичує 5...10 % енергії, витраченої на його деформування. Ця енергія йде на утворення дефектів кристалічної будови

(густина дислокації зростає до $10^9 \dots 10^{12} \text{см}^{-2}$) та на пружне спотворення кристалічних решіток. Зміна властивостей деформованого металу збільшується зі зростанням деформації (рис. 4.7).

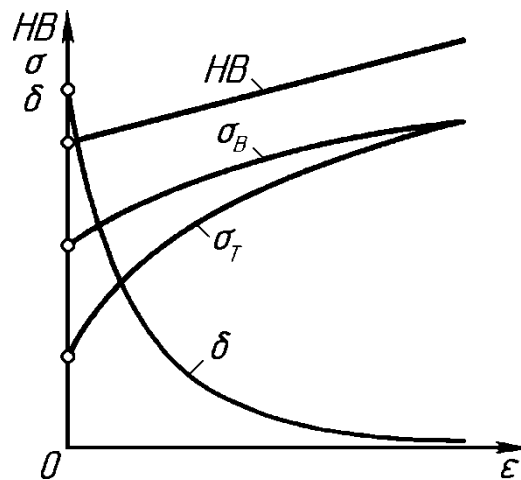


Рисунок 4.7 – Зміна властивостей деформованого металу залежно від ступеня деформації

Під час деформації зростають характеристики міцності ($\sigma_B, \sigma_{0,2}, \sigma_{0,05}$) і твердість та знижуються пластичність і в'язкість (δ, ψ, KCU). На початковій стадії деформування метал зміцнюється дуже інтенсивно, потім зростання міцності уповільнюється. Границя текучості збільшується швидше, ніж границя міцності, і при великих ступенях деформації ці дві характеристики зрівнюються між собою, а пластичність металу дорівнює нулю. Такий стан металу називається граничним, подальша деформація призводить до руйнування.

Зміцнення металу внаслідок деформації називається *наклепом*, або *нагартовкою*. Шляхом наклепу можна підвищити твердість та міцність металу в 1,5...3 рази. Метали з ГЦК решітками зміцнюються сильніше, ніж з ОЦК решітками, а сплави – сильніше, ніж чисті метали.

Зі збільшенням деформації підвищується питомий електричний опір (максимально на 6%), а у феромагнетиків, до яких належить більшість сталей, знижуються магнітна проникність і залишкова індукція, зростає коерцитивна сила.

Наклеп знижує щільність металу через порушення порядку в розміщенні атомів під час збільшення щільності дефектів та освітлення мікропор. Зменшення густини використовують для збільшення довговічності деталей, які під час експлуатації працюють в умовах знакозмінних

навантажень. З цією метою застосовують поверхнєве пластичне деформування деталі за допомогою обдування дробом або обробки спеціальним інструментом. Наклепаний шар прагне розширитися, зустрічаючи опір з боку ненаклепаних ділянок деталі. У результаті в цьому шарі виникнуть напруження стиснення, а під ним, на більшій відстані від поверхні, з'являться напруження розтягнення. Стискаючі напруження в поверхневому шарі уповільнюють зародження втомної тріщини і тим самим збільшують довговічність деталей.

Наклепані метали легше піддаються корозії і схильні до корозійного розтріскування.

Наклеп широко використовується для підвищення міцності деталей, виготовлених методами обробки тиском. Зниження пластичності під час наклепу поліпшує здатність в'язких та пластичних металів та сплавів (латуні, сплави алюмінію, титан) до обробки різанням.

4.6 Рекристалізація деформованого металу

Пластична деформація переводить метал у термодинамічно нестійкий стан, який здатний тривалий час зберігатися при кімнатній температурі. Перехід металу в більш стабільний стан може відбутися лише під час нагрівання. При підвищених температурах прискорюється переміщення точкових дефектів та створюються умови для перерозподілу дислокацій і зменшення їх кількості.

Під час нагрівання деформованого металу зі зростанням температури спостерігається зниження міцності й підвищення пластичності, що схематично показано на рис. 4.8.

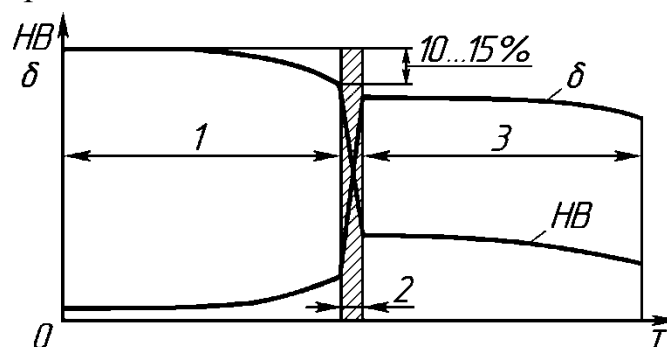


Рисунок 4.8 – Схема зміни властивостей деформованого металу під час нагрівання

Подану схему можна розділити на три області:

I область – повернення;

II область – первинна рекристалізація;

III область – збиральна рекристалізація.

Процеси, які відбуваються під час нагрівання, поділяють на дві основні стадії: повернення та рекристалізацію. І повернення, і рекристалізація супроводжуються виділенням тепла та зниженням рівня внутрішньої енергії.

Поверненням називають процеси, що підвищують досконалість наклепаного металу, при яких форма та розмір зерен не змінюються.

Залежно від характеру елементарних процесів, що відбуваються, під час повернення мають місце два види явищ: 1) відпочинок (при більш низькій температурі) і 2) полігонізація (при більш високій температурі).

Відпочинком деформованого металу називають стадію повернення, при якій зменшується кількість точкових дефектів, переважно вакансій. Перерозподіл дислокацій супроводжується зменшенням залишкових напружень. Відпочинок зменшує питомий електроопір і підвищує густину металу. Твердість і міцність зменшуються на 10...15 % початкових значень і на стільки ж відповідно збільшується пластичність. Після відпочинку підвищується опір корозійному розтріскуванню.

Полігонізація – це утворення в деформованому металі ділянок, відділених малокутовими границями. Ці зони утворюються за рахунок переміщення дислокацій. Але загальна щільність дислокацій практично не змінюється.

Рекристалізація – це процес утворення та зростання зерен з меншою кількістю дефектів будови. Внаслідок рекристалізації утворюються зовсім нові зерна рівноважної форми.

Процес рекристалізації може відбуватися лише за певних умов:

1. Ступінь деформації має перевищувати деяке критичне значення. При менших деформаціях рівень накопиченої енергії невисокий і релаксація напружень відбувається вже на стадії повернення. Значення критичної деформації невисокі: для алюмінію – 2 %, для заліза та міді – 5 %, для нікелю – 6 %.

2. Існує температура рекристалізації, тобто мінімальна температура нагрівання, при якій можуть утворюватися нові зерна. Отже, процес рекристалізації відбуватиметься в металі, деформованому зі ступенем, більшим за критичне значення, під час нагрівання вище температури рекристалізації.

Температура рекристалізації $T_{рек}$ будь-якого металу чи сплаву залежить від температури його плавлення $T_{пл}$:

$$T_{РЕК} = aT_{ПЛ} \quad (4.3)$$

де a – коефіцієнт пропорційності, для хімічно чистих металів $a = 0,2$,

для технічно чистих металів та сталей $a = 0,4$, для складних сплавів $a = 0,8$.

Утворення нових зерен під час рекристалізації починається на ділянках з найбільшою густиною дислокацій, як правило, на межах деформованих зерен (рис. 4.9).

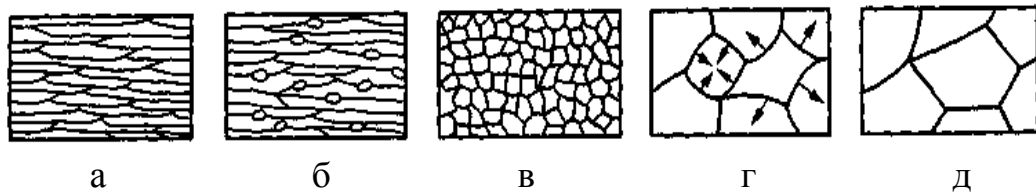


Рисунок 4.9 – Схема зміни мікроструктури деформованого металу при рекристалізації

Чим вищий ступінь деформації, тим більше виникає центрів рекристалізації. Зародки зерен є областями з мінімальною кількістю дефектів. Ці центри зростають за рахунок переходу атомів до більш довершеної решітки. Ця стадія називається первинною рекристалізацією і завершується утворенням дрібних рівновісних зерен у всьому об'ємі деформованого металу (рис. 4.9, а–в). Унаслідок рекристалізації наклеп практично повністю знімається; міцність зменшується, а пластичність зростає. Властивості металу наближаються до вихідних. Первинна рекристалізація закінчується під час повного заміщення новими зернами всього обсягу деформованого металу (рис. 4.9, в).

Після завершення первинної рекристалізації починається зростання утворених зерен, тобто вторинна (збиральна) рекристалізація (рис. 4.9, г). Цей процес відбувається самочинно за достатньо високих температур унаслідок того, що збільшення зерна сприяє зниженню рівня внутрішньої енергії за рахунок зниження поверхневої енергії. Зростання зерен під час вторинної рекристалізації відбувається шляхом переходу атомів від одних зерен до інших через поверхню розподілу. При цьому одні зерна зменшуються і зовсім зникають, а інші стають великими і поглинають сусідні зерна. Крупнозерниста структура (рис. 4.9, д) негативно впливає на механічні властивості металу, особливо ударну в'язкість. Збільшення розмірів зерна негативно впливає на механічні властивості матеріалів, насамперед на ударну в'язкість. Це треба враховувати під час проведення пластичної деформації і деформувати метал зі ступенем деформації менше або більше критичного.

Отже, уже під час первинної рекристалізації наклеп знімається повністю, а властивості металу наближаються до тих, що були в нього до деформації. Вторинна рекристалізація погіршує властивості й тому небажана.

Термічна обробка, яка полягає в нагріванні деформованого металу вище температури рекристалізації, називається *рекристалізаційним відпалом*. Призначення відпалу – зменшення міцності та відновлення пластичності деформованого металу. Рекристалізаційний відпал часто застосовують як міжопераційну пом'якшувальну обробку під час холодної прокатки, волочіння та інших операцій обробки тиском.

4.7 Холодна та гаряча деформація

Залежно від температури деформування розрізняють холодну та гарячу деформацію. *Холодна* деформація проводиться за температури нижче температури рекристалізації, а гаряча – при більш високих температурах.

Гаряча деформація також супроводжується зміцненням, яке повністю або частково знімається рекристалізацією, що відбувається одночасно з деформуванням. Зберегти деформаційне зміцнення можна лише за певних умов охолодження. Термомеханічна обробка (ТМО), що полягає в гарячому деформуванні металу з подальшим швидким охолодженням, дозволяє вирішити цю проблему і забезпечити поєднання високої міцності металу з його достатньою пластичністю.

Приклад. Якою буде деформація при кімнатній температурі для таких металів, як свинець ($t_{пл} = 327^{\circ}\text{C}$) та титан ($t_{пл} = 1660^{\circ}\text{C}$).

Визначимо температуру рекристалізації цих металів.

Для свинцю $T_{рек} = 0,4 (327+273) = 240\text{K} (-33^{\circ}\text{C})$

Для титану $T_{рек} = 0,4 (1660+273) = 773\text{K} (500^{\circ}\text{C})$.

Для свинцю $t_{деф} > t_{рек}$, тому це гаряча деформація.

Для титану $t_{деф} < t_{рек}$, тому це холодна деформація

4.8 Поверхнева пластична деформація (ППД)

Для підвищення витривалості металу в промисловості широко застосовують метод поверхневої пластичної деформації або поверхневого наклепу. Найбільш поширеними технологічними методами ППД є обдування дробом, накатування сталевую кулькою або роликком, алмазне вигладжування (рис. 4. 10).

Поверхнєве деформування підвищує густину дислокацій у шарі металу глибиною 1,5...2 мм, у якому формуються стискальні напруження, що запобігають утворенню тріщин. З поверхневим деформуванням деталей їх зносо-

стійкість підвищується у 1,5...2 рази. Границя міцності збільшується на 30...50 %, довговічність пружних елементів – на 20...25 %, зростає корозійна стійкість металу. Важливою особливістю методу ППД є можливість його локального застосування – обробляють лише ті ділянки деталей, де рівень робочих напружень максимальний (підрізи, галтелі, різьби, канавки, пружні елементи тощо).

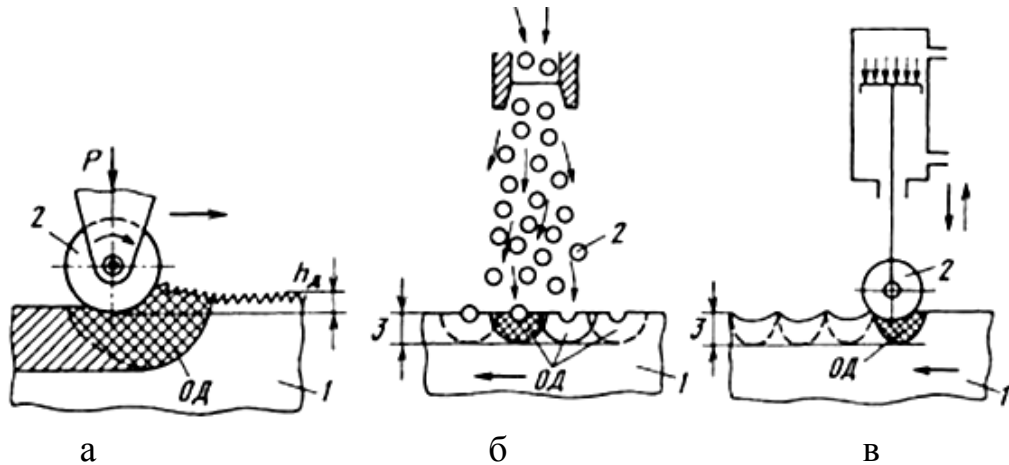


Рисунок 4.10 – Основні види поверхневої пластичної деформації: а – накатування сталевим роликком, б – обдування дробом, в – алмазне вигладжування; ОД – область деформації, 1 – деталь, що обробляється, 2 – інструмент

Контрольні запитання та завдання:

1. Що таке деформація? Які види деформації бувають?
2. У чому відмінність між пружною та пластичною деформацією?
3. Як відбувається пластична деформація в монокристалі?
4. Як відбувається пластична деформація в полікристалі?
5. Як визначити температуру рекристалізації?
7. Що таке наклеп? Як він виникає і як впливає на властивості?
8. Що називають холодною та гарячою деформацією?

Частина 2.

КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

5 КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ І КОНСТРУКЦІЙНА МІЦНІСТЬ

5.1 Загальні вимоги до конструкційних матеріалів

Конструкційними називають матеріали, з яких виготовляють деталі машин, механізмів, конструкцій, приладів, що працюють в умовах механічних навантажень.

Сучасна техніка працює при високих динамічних навантаженнях, великих концентраціях напружень, при високих або низьких температурах, у контакті з різними середовищами. Для забезпечення працездатності деталей та вузлів матеріали, із яких вони виготовлені, повинні мати певний комплекс властивостей.

Властивість – це кількісна або якісна характеристика матеріалу, що визначає його спільність або відмінність з іншими матеріалами.

Виділяють три основні групи властивостей: експлуатаційні, технологічні та вартісні, які лежать в основі вибору матеріалу, визначають технічну та економічну доцільність його застосування. Першорядне значення мають експлуатаційні властивості.

Експлуатаційними називаються властивості матеріалів, які визначають працездатність деталей машин, приладів або інструментів, їх силові, швидкісні, стійкісні й інші техніко-експлуатаційні показники.

Працездатність переважної більшості деталей машин і виробів забезпечує рівень механічних властивостей. *Механічні властивості* характеризують поведінку матеріалу під дією зовнішнього навантаження. Оскільки умови навантаження деталей машин надзвичайно різноманітні, то механічні властивості включають велику групу показників.

Працездатність окремої групи деталей машин залежить не тільки від механічних властивостей, але і від опору впливу хімічно активного робочого середовища. Якщо такий вплив стає значним, то визначальними стають *фізико-хімічні властивості* матеріалу – жаростійкість і корозійна стійкість.

Серед технологічних властивостей головне місце посідає технологічність матеріалу – його придатність для виготовлення деталей машин, приладів та інструментів необхідної якості при мінімальних трудових витратах. Вона оцінюється оброблюваністю різанням, тиском, зварюваністю, здатністю до лиття, а також прогартовуваністю, схильністю до деформації і

викривлення під час термічної обробки. Технологічність матеріалу має важливе значення, оскільки від неї залежать продуктивність і якість виготовлення деталей.

Нарешті, до останньої групи основних властивостей належить вартість матеріалу, яка оцінює економічність його використання. Її кількісним показником є оптова ціна – вартість одиниці маси матеріалу у вигляді заготовок, прокату, злитків, порошку, за якою завод-виробник реалізує свою продукцію машинобудівним підприємствам.

5.2 Механічні властивості

До механічних властивостей матеріалу належать опір деформації (міцність) і опір руйнування (пластичність, в'язкість, здатність не руйнуватися за наявності тріщин). Визначають ці властивості під час механічних випробувань. Під час проведення механічних випробувань одержують числові значення механічних властивостей, тобто значення напружень або деформацій, при яких відбувається зміна фізичного або механічного стану матеріалів. Механічні випробування проводять під час статичного, динамічного або циклічного навантаження.

Визначення механічних характеристик під час статичних випробувань. Статичними називають випробування, при яких навантаження зразка зростає повільно. Найчастіше застосовують випробування на розтягування, які дозволяють за результатами одного дослідження визначити декілька важливих механічних характеристик матеріалу. Для проведення таких випробувань використовують стандартні зразки, виготовленні з металу, що досліджуються (рис. 5.1).

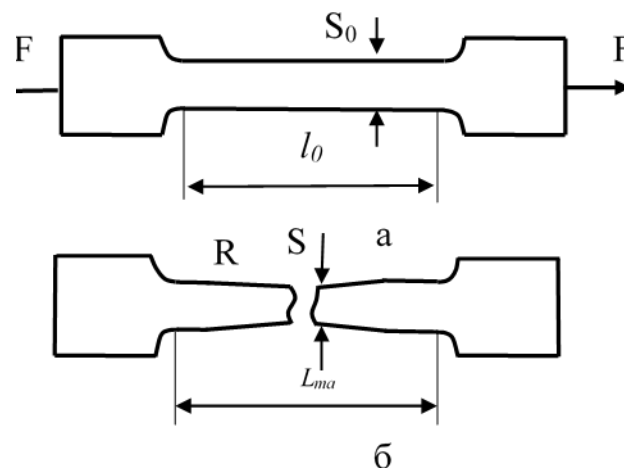


Рисунок 5.1 – Зразки для випробувань на розтягування: а – до випробувань, б – після випробувань

Зразки розтягують на спеціальній розривній машині з певною швидкістю, фіксуючи при цьому величину сили, яка чинить опір докладеному навантаженню. За даними досліджень розраховують механічні напруження та деформацію зразка.

Механічними напруженнями називають міру внутрішніх сил, що здатні до опору зовнішнім навантаженням. Механічні напруження позначаються буквою σ та обчислюються за формулою:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (5.1)$$

де F – сила, яка чинить опір деформації, Н;

S_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка, m^2 .

Деформацією є зміна форми та розмірів тіла під дією зовнішнього зусилля. Кількісною характеристикою деформації є ступінь деформації, що визначається відносною зміною довжини зразка під час розтягування:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} 100\% , \quad (5.2)$$

де l та l_0 – довжина деформованого зразка та початкова довжина відповідно.

Одержані дані графічно подають у вигляді діаграм розтягування, які будують у координатах «напруження – деформація». Залежно від властивостей матеріалу діаграми розтягування можуть мати вигляд, поданий на рис. 5.2.

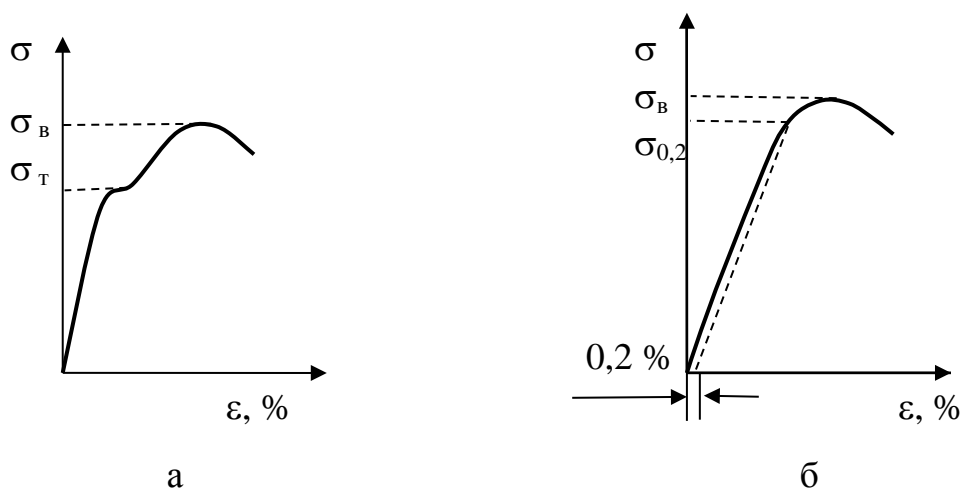


Рисунок 5.2 – Діаграми розтягування дуже пластичного (а) та пластичного (б) матеріалів

Розглянемо більш детально діаграму розтягування для пластичного матеріалу, наприклад, маловуглецевої сталі (рис. 5.2, б). На початковій

лінійній ділянці деформація пропорційна напруженню, тобто підпорядковуються закону Гука. Тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис характеризує *модуль пружності* матеріалу E :

$$E = \operatorname{tg} \beta = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5.3)$$

Модуль пружності є кількісною характеристикою жорсткості матеріалу, тобто його здатності чинити опір пружній (оборотній) деформації. Здатність матеріалу чинити опір пластичній (необоротній) деформації та руйнуванню називається *міцністю*. Напруження $\sigma_{0,05}$, $\sigma_{0,2}$, σ_B – стандартні характеристики міцності.

Границею пружності $\sigma_{0,05}$ називають напруження, при якому пластична деформація досягає заданого малого значення, що встановлюється умовами. Використовують значення залишкової деформації 0,05 %. Границя пружності – важлива характеристика матеріалів, з яких виготовляють пружні елементи приладів та машин.

Границя текучості умовна – це напруження, якому відповідає залишкова деформація 0,2 %, позначається $\sigma_{0,2}$.

Границя текучості фізична визначається за діаграмою розтягування, коли на ній є площадка текучості (рис. 5.2, а). Позначається σ_T .

Границя текучості $\sigma_{0,2}$ – важлива характеристика для конструкторських розрахунків. Вона визначає допустимі навантаження на матеріал.

Границя міцності, або тимчасовий опір – це максимальне напруження, яке витримує стандартний зразок під час розтягування (рис. 3.2).

Значення границі міцності обчислюється за формулою:

$$\sigma_B = \frac{F_{MAX}}{S_0}, \text{ [МПа]}, \quad (5.4)$$

де F_{max} – максимальне навантаження, яке попереджує деформацію, Н;

S_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка, м^2 .

Пластичність, тобто здатність матеріалу деформуватися без руйнування, характеризується *відносним подовженням під час розриву* δ , а також *відносним поперечним звуженням*, що розраховуються за такими формулами:

$$\delta = \frac{l_{max} - l_0}{l_0} 100\% \quad (5.5)$$

$$\psi = \frac{S_0 - S_1}{S_1} 100\%, \quad (5.6)$$

де l_0 та S_0 – початкові довжина та площа поперечного перерізу зразка відповідно;

l_{\max} – кінцева довжина зразка (після руйнування);

S_1 – площа поперечного перерізу зразка в місці руйнування.

Важливою характеристикою механічних властивостей є *твердість* – здатність матеріалу чинити опір впровадженню в його поверхню іншого, більш твердого тіла, яке називають *індентором*. Найбільш поширеними методами визначення твердості є методи Брінелля, Роквелла та Віккерса. Твердість, виміряна за цими методами, позначається відповідно HB, HR, HV.

Вимірювання *твердості за Брінеллем* полягає у вдавлюванні в матеріал загартованої сталеві кульки діаметром $D = 2,5; 5; 10$ мм при зусиллі F від 152 до 29430 Н (15,6 ...3000 кГс) (рис. 5.3).

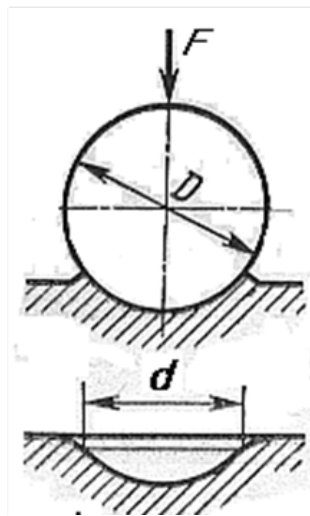


Рисунок 5.3 – Схема вимірювання твердості за Брінеллем

Після зняття навантаження вимірюють діаметр сферичного відбитка d та визначають значення твердості за допомогою спеціальних таблиць або за формулою (5.7), де D та d – діаметри кульки та відбитка відповідно.

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}, [\text{МПа}] \quad (5.7)$$

Досліджуючи сталі та чавуни, як правило, використовують навантаження $F = 29420\text{Н}$ (3000кГс), досліджуючи мідь, алюміній, нікель та їх сплави $F = 9800\text{ Н}$ (1000 кГс), а під час випробування деяких металів (свинець, сурма, олово та їх сплави) $F = 2450\text{ Н}$ (250 кГс).

Твердість за Брінеллем позначається цифрами, які характеризують величину твердості, та буквами HB, наприклад, 2200 HB.

Між значенням твердості HB та границею міцності σ_B існує певна залежність: для сталей $\sigma_B = 0,34\text{ HB}$, для мідних сплавів $\sigma_B = 0,45\text{ HB}$, для алюмінієвих $\sigma_B = 0,36\text{ HB}$.

Недолік методу Брінелля полягає в тому, що під час вимірювання

твердих матеріалів індентор-кулька починає деформуватися, тому за методом Брінелля досліджують лише ті матеріали, твердість яких не перевищує 4500 НВ [МПа] (450 НВ [кГс/мм²]).

Метод Роквелла – більш універсальний, його можна застосувати як для м'яких, так і для твердих матеріалів, а також для тонких поверхневих шарів. Індентором може бути сталева загартована кулька діаметром 1,5875 мм або алмазний конус з кутом 120°. Індентор вдавлюється в поверхню металу, що досліджується, під дією послідовно докладених навантажень – попереднього F_0 та основного F_1 (рис. 5.4).

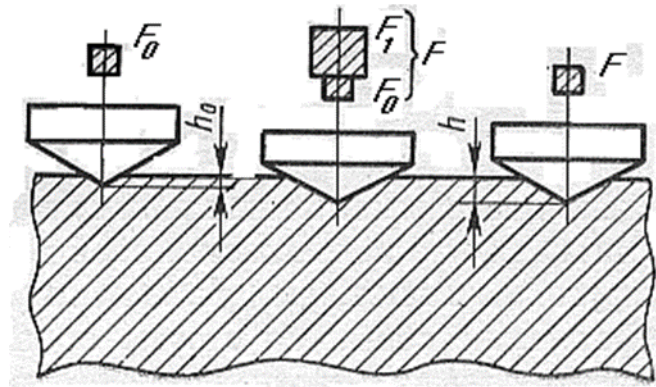


Рисунок 5.4 – Схема вимірювання твердості за Роквеллом

Після зняття основного навантаження та збереження попереднього прилад показує число твердості за Роквеллом HR. Прилад має три шкали – А, В, С. У таблиці 5.1 наведені значення характеристик вимірювання твердості за різними шкалами.

Таблиця 5.1 – Вимірювання твердості за різними шкалами

Шкала	Індентор	Навантаження, кГс			Позначення	Застосування
		P_0	P_1	P		
А	Алмазний конус	10	50	60	HRA	Дуже тверді матеріали, а також тонкі шари (цементовані, ціановані, азотовані та ін.)
В	Сталева кулька	10	90	100	HRB	Порівняно м'які матеріали (сталі в нетермообробленому стані, кольорові сплави)
С	Алмазний конус	10	140	150	HRC	Тверді матеріали (сталі в термообробленому стані, деякі сплави)

Для порівнянь значень твердості, які одержано під час вимірювання твердості за різними методами, їх за допомогою спеціальних таблиць переводять у НВ.

Метод Віккерса полягає у вдавлюванні в поверхню металу правильної алмазної піраміди з кутом 136° при навантаженні 9,8 ... 980 Н (1...100кГс) (рис. 5.5). Після зняття навантаження вимірюють діагоналі та за спеціальними таблицями знаходять значення твердості за Віккерсом.

Твердість за Брінеллем та Віккерсом має однакову розмірність і для деяких матеріалів значення твердості практично збігаються. Під час випробування твердих матеріалів точніші дані одержують за допомогою методу Віккерса, ніж за допомогою методів Брінелля та Роквелла.

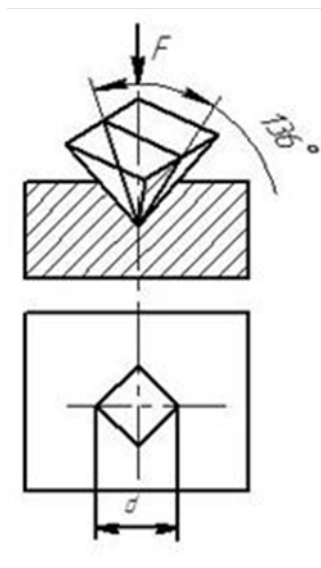


Рисунок 5.5 – Схема вимірювання твердості за Віккерсом

Вимірювання мікротвердості подібне до методу Віккерса. Прилад для визначення мікротвердості з механізму вдавлювання алмазної піраміди та оптичного мікроскопа. Навантаження не перевищує 1,96 Н (0,2 кГс). Цей метод застосовується для визначення твердості структурних складових сплавів, окремих зерен, тонких покриттів. В основному вимірювання мікротвердості використовується в дослідницьких роботах.

Механічні характеристики, які визначаються під час динамічних випробувань. Багато деталей машин, приладів та механізмів при експлуатації працюють в умовах, коли навантаження зростає з великою швидкістю. Для більшості металів зростання швидкості навантаження веде до зростання їх характеристик міцності, тому випробування на розтягування для матеріалів, що працюють в умовах динамічних (високошвидкісних) навантажень, не дають достовірних результатів.

Для визначення механічних характеристик металів під час динамічних навантажень проводять динамічні (ударні) випробування. Ударні випробування класифікують за видом деформації, кількістю ударів та температурою випробувань.

За видом деформації розрізняють три основних види динамічних (ударних) випробувань: на ударний розрив, на ударне стискування та на ударний згин. Випробування проводять шляхом нанесення одного або багатьох ударів. За температурними умовами випробування поділяють на три види: за нормальної, підвищеної або зниженої температури.

Найбільш поширеними є динамічні випробування на ударний згин, які дають змогу виявити схильність металу до крихкого руйнування. Метод заснований на руйнуванні зразка з концентратором (рис. 1.6, а) одним ударом маятникового копра (рис. 1.6, б).

Маятник вагою F підіймають на деяку висоту h_1 . Зразок встановлюють на опори на шляху руху маятника. Маятник, що обертається під час падіння на кут α , набуває кінетичної енергії, яка дорівнює добутку ваги F на висоту підйому h_1 . Після руйнування зразка маятник обертається на менший кут β та піднімається на меншу висоту h_2 . Енергія маятника після руйнування зразка дорівнює добутку ваги F на висоту підйому h_2 .

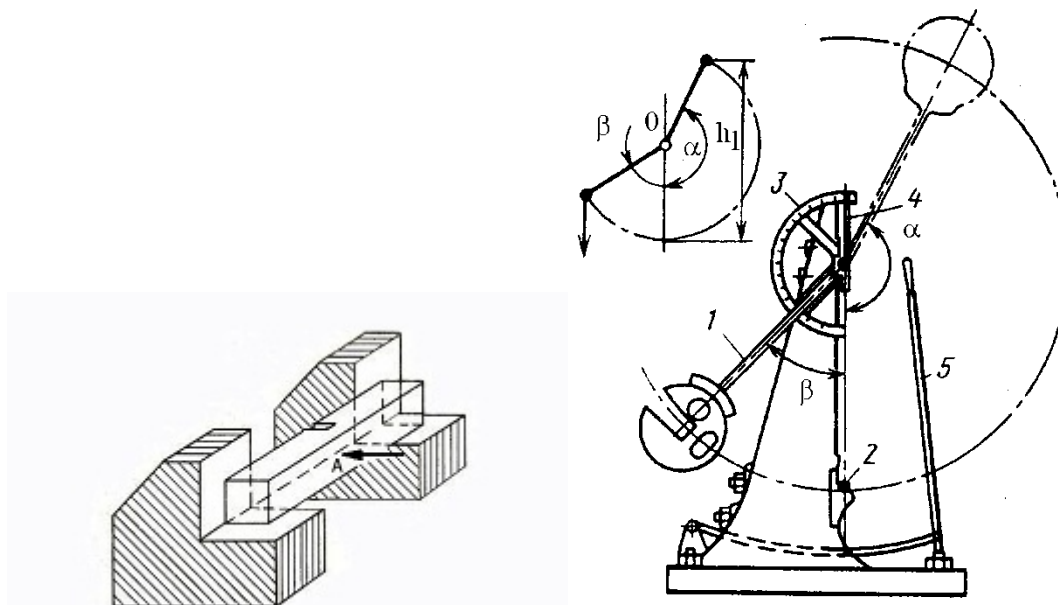


Рисунок 5.6 – Схема випробування на удар (а) та маятникового копра (б): 1 – маятник; 2 – зразок; 3 – шкала; 4 – стрілка шкали; 5 – гальма

Повна робота K , витрачена під час удару (робота удару), обчислюється за такою формулою:

$$K = Fh_1 - Fh_2 = Fh_1(\cos \beta - \cos \alpha) \quad (5.8)$$

Роботу руйнування КС визначають за шкалою приладу з точністю до 0,1 кгс·м або до 0,1 кгс·см залежно від градуювання шкали. Опір матеріалу руйнуванню під час динамічних навантажень характеризує *ударна в'язкість* (КС). Їх визначають як питому роботу руйнування призматичного зразка з концентратом (надрізом) за один удар:

$$КС = \frac{A}{S_0}, \quad (5.9)$$

де A – робота руйнування зразка, Дж.

S_0 – площа поперечного перерізу зразка в місці концентратора, м².

Методика випробувань передбачає використання зразків з концентраторами трьох видів:

- U з радіусом концентратора 1мм (рис. 5.7, а),
- V з радіусом 0,25 мм та кутом 45° (рис. 5.7, б),
- Т з радіусом 0,25 мм та втомною тріщиною (рис. 5.7, в).

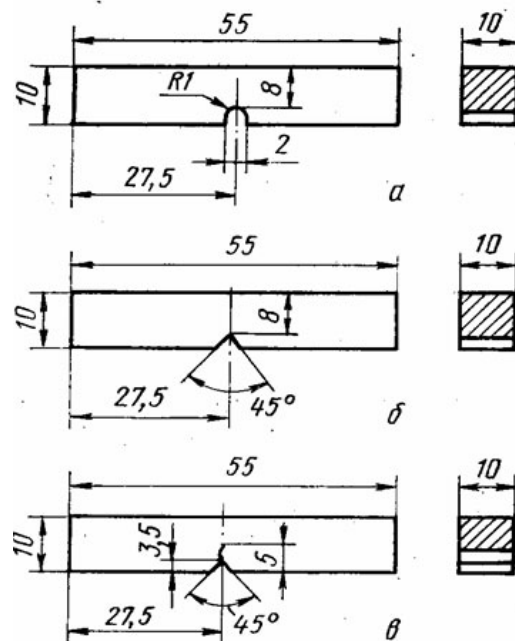


Рисунок 5.7 – Види зразків для випробувань на ударну в'язкість

Відповідно ударна в'язкість позначається КСУ, КСВ, КСТ. Чим більше величина ударної в'язкості, тим краще працює матеріал в умовах динамічних навантажень. Злам зразків з високою ударною в'язкістю матовий – метал спочатку деформується, на що витрачається частина роботи, а потім руйнується. Злам крихких зразків блискучий – руйнування йде по границях зерен. Величина ударної в'язкості залежить від виду металу, його структури, швидкості деформації, температури випробувань. Зі зниженням температури

ударна в'язкість металів зменшується, а ймовірність крихкого руйнування зростає.

Значення ударної в'язкості залежать від температури випробувань (рис. 5.8).

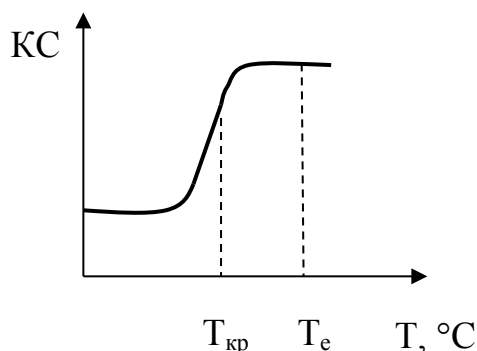


Рисунок 5.8 – Залежність ударної в'язкості від температури

Для визначення мінімально допустимої температури роботи даного металу чи сплаву проводять серію випробувань. За *пори́г холодноламкості* приймається температура, при якій у зламі зразка спостерігається 50 % крихкої складової.

Ділянка, де ударна в'язкість має високі значення, відповідає в'язкому руйнуванню, а ділянка, де ударна в'язкість має низькі значення, відповідає крихкому руйнуванню. Температура переходу з в'язкої в крихку область, називається порогом холодноламкості ($T_{кр}$). Температура експлуатації T_e має бути завжди вище порога холодноламкості. Різниця температур експлуатації й порога холодноламкості називається температурним запасом в'язкості (ΔT):

$$\Delta T = T_e - T_{кр} \quad (5.10)$$

Чим більше запас в'язкості, тим менше ймовірність крихкого руйнування.

Випробування під час циклічного навантаження. Під тривалою дією повторно-змінних напружень руйнування металу може починатися навіть під час напружень, що не перевищують $\sigma_{0,2}$.

Поступове накопичення пошкоджень у металі під дією циклічних навантажень, що призводять до утворення тріщин та руйнування, називається *втомлюю*, а здатність металу чинити опір втомі – *витривалістю*.

Випробування на втому проводять для визначення *границі витривалості*, тобто найбільшого значення максимального напруження циклу, під дією якого не виникає втомного руйнування зразка після достатньо великої або заданої кількості циклів навантаження.

Цикл навантаження – це сукупність змінних значень напружень за один період їх зміни. За максимальне σ_{\max} або мінімальне σ_{\min} значення напруження циклу приймають найбільше або найменше за алгебраїчною величиною напруження. Цикл характеризується коефіцієнтом асиметрії R:

$$R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} \quad (5.11)$$

Якщо $R = -1$, цикл називають *симетричним*, якщо σ_{\min} та σ_{\max} не рівні за величиною, то цикл *асиметричний*.

Границя витривалості позначається σ_R (де R – коефіцієнт асиметрії циклу), і σ_{-1} – при симетричному циклі.

Границю витривалості визначають на зразку, що обертається з прикладенням згинального навантаження за симетричним циклом (рис. 5.9).

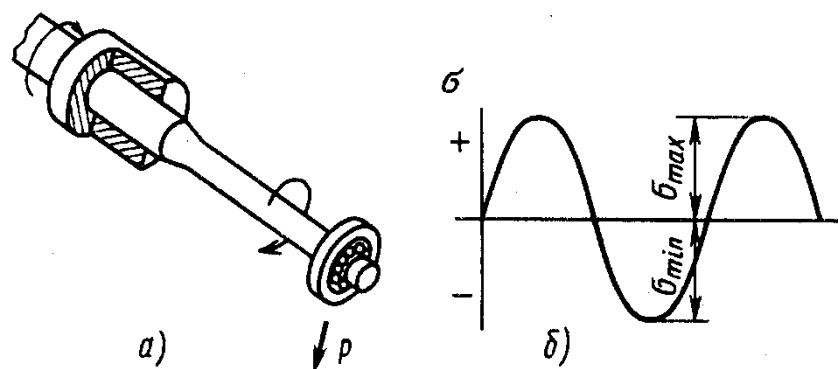


Рисунок 5.9 – Схема випробувань на втому (а) та циклічних змін напружень (симетричний цикл $\sigma_{\max} = -\sigma_{\min}$) (б)

Для досліджень використовують не менше десяти зразків. Кожний зразок випробують лише на одному рівні напружень до руйнування або до базової кількості циклів. База випробувань N має бути не менша, ніж $10 \cdot 10^6$ циклів для сталі та $100 \cdot 10^6$ циклів для кольорових та легких сплавів. За результатами досліджень окремих зразків будують криві втоми в координатах “ $\ln \sigma_{\max} - \ln N$ ”. Границі витривалості σ_R відповідає максимальне значення напруження σ_{\max} , що не викликає руйнування при будь-якій кількості циклів.

Випробування на втому можуть проводитися за підвищених або знижених температур. Контроль температури при цьому здійснюється за допомогою термопари, закріпленої у зразку. Проводяться також випробування на втому в умовах агресивного середовища.

5.3 Фізико-хімічні властивості

Жаростійкість характеризує здатність матеріалу протистояти хімічній корозії, що розвивається в атмосфері сухих газів за підвищеної і високої температури. У металів нагрів супроводжується утворенням на поверхні оксидного шару (окалини). Кількісними показниками жаростійкості є:

1) *швидкість окислення*, що оцінює інтенсивність зміни маси металу (в г/(м²·год) або швидкість росту товщини оксидної плівки на його поверхні (в мкм/год);

2) *допустима робоча температура* металу, при якій швидкість його окислення не перевищує заданого значення.

Швидкість окислення значною мірою залежить від властивостей поверхневих оксидів. Високі захисні властивості забезпечує щільна оксидна плівка, що має високу адгезію (зчеплення) з металом та однаковий з ним термічний коефіцієнт лінійного розширення.

Високу жаростійкість мають сплави на основі заліза та хрому, сплави нікелю, а також сплави на основі металів з високою температурою плавлення, таких, як ніобій, вольфрам, тантал, берилій тощо.

Корозійна стійкість – це здатність металу протистояти електрохімічній корозії, яка розвивається за наявності рідкого середовища на поверхні металу і його електрохімічної неоднорідності. Кількісними показниками корозійної стійкості є:

1) швидкість електрохімічної корозії, яка оцінює інтенсивність зміни маси металу (в г/(м²·год) або лінійних розмірів зразка (в мкм/год);

2) ступінь зміни механічних властивостей під впливом пошкодження поверхні.

Високу корозійну стійкість мають благородні метали, які мають високі значення електродного потенціалу. Деякі інші метали внаслідок високої анодної поляризації утворюють на поверхні захисні оксидні плівки і переходять у пасивний стан (явище пасивації).

Здатність переходити в пасивний стан характерна для багатьох технічних металів, що пасивуються в окислювальному середовищі і навіть самочинно в повітрі. Найбільш схильні до самопасивації в повітрі титан, алюміній, хром, але вони не зберігають пасивний стан у середовищах, що містять мало кисню і багато іонів хлору (вологий ґрунт, морська вода, неокислюючі кислоти).

Для деяких деталей машин і виробів важливе значення мають фізичні властивості, що характеризують поведінку матеріалів у магнітних, електричних і теплових полях, а також під впливом потоків високої енергії або радіації. Їх прийнято поділяти на магнітні, електричні, теплофізичні і радіаційні.

5.4 Конструкційна міцність

Для забезпечення працездатності матеріалу необхідно об'єднати досить високі показники міцності, пластичності, ударної в'язкості й низького значення порога холодноламкості. Ці властивості зв'язані неоднозначно: з підвищенням тимчасового опору руйнуванню σ_B показники пластичності (δ і ψ) і ударна в'язкість знижуються, а поріг холодноламкості зростає. У зв'язку із цим у сучасній техніці використовується таке поняття, як конструкційна міцність.

Конструкційна міцність – це комплекс механічних властивостей, які забезпечують надійну та тривалу роботу матеріалу в умовах експлуатації. Це комплексна характеристика, що складається з критеріїв міцності, надійності та довговічності.

До критеріїв міцності при статичному навантаженні належать границя міцності σ_B та границя текучості $\sigma_{0,2}$ (σ_T), при циклічному – границя витривалості σ_R . Деталі, що мають зберігати точні розміри та форму, виготовляють з матеріалу, який має високий модуль пружності E , а чутливі пружні елементи приладів – із матеріалу з високою границею пружності $\sigma_{0,05}$. Матеріали сучасних автомобілів, літальних апаратів, деяких видів спеціальної техніки повинні мати високу питому міцність $\sigma_B / (\rho g)$ та питому жорсткість $E / (\rho g)$. Отже, як критерії конструкційної міцності вибирають ті характеристики, які найбільш повно відображають міцність в умовах експлуатації.

Надійність є здатністю виробу працювати короткочасно поза розрахунковою ситуацією без руйнування й характеризує опір раптовій відмові. Аварійне крихке руйнування викликає раптову відмову деталей в умовах експлуатації. Воно вважається найбільш небезпечним через протікання з великою швидкістю під час напружених нижче розрахункових, а також можливих аварійних наслідків.

До критеріїв надійності належать характеристики пластичності (δ , ψ), ударної в'язкості (КСУ, КСВ, КСТ) та температурний поріг холодноламкості.

Параметром KCV оцінюють придатність матеріалу для судин тиску, трубопроводів та інших конструкцій підвищеної надійності.

Параметр KCT, який визначається на зразках з тріщиною втоми біля основи надрізу, характеризує роботу розвитку тріщини під час ударного вигину і оцінює здатність матеріалу гальмувати початок руйнування. Якщо матеріал має $KCT = 0$, то це означає, що процес його руйнування йде без витрати роботи. Такий матеріал крихкий, експлуатаційно ненадійний. І, навпаки, чим більше параметр KCT, визначений при робочій температурі, тим вище надійність матеріалу в умовах експлуатації. KCT враховують, вибираючи матеріал для конструкцій особливо відповідального призначення (літальних апаратів, роторів турбін тощо).

Щоб уникнути раптових поломок в умовах експлуатації, необхідно враховувати тріщиностійкість матеріалу. Тріщиностійкість – група параметрів надійності, що характеризують здатність матеріалу гальмувати розвиток тріщини.

Довговічність – це здатність виробу працювати протягом тривалого часу без видимої зміни розмірів і властивостей і характеризує властивість виробу пручатися поступовій відмові. Відмова – це порушення працездатності машини, викликана ушкодженнями матеріалу внаслідок деформації, зношування, корозії, руйнування. *Критеріями довговічності* матеріалу є границя витривалості σ_R (при симетричному циклі – σ_{-1}), живучість, зносостійкість та корозійна стійкість.

Живучість – це здатність матеріалу працювати після зародження втомної тріщини. Живучість характеризується числом циклів, що витримує метал до руйнування після зародження тріщини (N_p) або швидкістю її росту. Часто цю величину позначають $N_{ж}$.

Отже, конструкційні матеріали повинні мати високі механічні властивості (σ_B ; $\sigma_{0,2}$; $\sigma_{0,05}$; ψ ; δ ; KCU; $\sigma_B/(\rho g)$; $E/(\rho g)$; σ_R та ін.), високу зносостійкість та достатню корозійну стійкість. Крім того, ці матеріали мають бути технологічними (мати мінімальну трудомісткість виготовлення деталей) та економічними.

5.5 Конструкційні матеріали в оптоелектроніці

Особливість застосування конструкційних матеріалів під час виготовлення деталей приладів та лазерного й оптоелектронного обладнання полягає

в тому, що вимоги високої міцності здебільшого не є основними, як у машинобудуванні.

Залежно від специфіки роботи приладів та оптоелектронного обладнання, призначення та конструкції їх деталей, виникає ряд експлуатаційних вимог до матеріалів, з яких виготовлені ці деталі. Це можуть бути вимоги поєднання високої міцності з малою густиною у деталях звичайних та мікро-розмірів, немагнітність (відсутність феромагнітних включень), наявність певних електричних і особливих фізико-механічних властивостей, високої стабільності властивостей і розмірів у різних експлуатаційних умовах тощо.

Важливою особливістю застосування конструкційних матеріалів під час виготовлення деталей приладів та лазерного й оптоелектронного обладнання є також необхідність у ряді випадків виготовлення елементів малих і надмалих розмірів (тонкі та надтонкі фольга та дріт, тонкостінне литво).

5.6 Класифікація конструкційних матеріалів

Перелік конструкційних матеріалів, що застосовуються в машино- і приладобудуванні, великий, і класифікувати їх можна за різними ознаками. Більшість з них, наприклад, сталі, чавуни, сплави на основі міді та легких металів, є універсальними. Вони мають численні переваги і використовуються в різних деталях і конструкціях. Поряд з універсальними застосовують конструкційні матеріали певного функціонального призначення: жароміцні, матеріали з високими пружними властивостями, зносостійкі, корозійно- і жаростійкі.

Пропонована класифікація поділяє конструкційні матеріали за властивостями, що визначає вибір матеріалу для конкретних деталей і конструкцій.

Відповідно до вибраного принципом класифікації всі конструкційні матеріали поділяють на такі групи.

1. Матеріали, що забезпечують жорсткість, статичну і циклічну міцність (сталі).
2. Матеріали з особливими технологічними властивостями.
3. Зносостійкі матеріали.
4. Матеріали з високими пружними властивостями.
5. Матеріали з малою щільністю.
6. Матеріали з високою питомою міцністю.
7. Матеріали, стійкі до впливу температури і робочого середовища.

Кожна група матеріалів оцінюється відповідними критеріями, що забезпечують працездатність в експлуатації. Універсальні матеріали розглядаються в декількох групах, якщо можливість застосування їх залежна від багатьох критеріїв.

За складом конструкційні матеріали поділяють на металеві, неметалеві та композиційні.

Контрольні запитання та завдання

1. Що таке механічні властивості металу?
2. Які види механічних випробувань існують?
3. Що таке твердість? Які методи вимірювання твердості?
4. Яке навантаження слід застосовувати під час випробування твердості за Брінеллем для сталі, мідних та алюмінієвих сплавів?
5. Яким методом виміряють твердість листової нетермообробленої сталі товщиною 1 мм? Чому?
6. Чому випробування на розтягування застосовуються найбільш широко порівняно з іншими методами випробувань?
7. Які методи випробувань на розтягування та характеристики, що визначаються під час цих випробувань?
8. Як пов'язане число твердості НВ з тимчасовим опором σ_B ?
9. Для чого використовують динамічні випробування?
10. Які методика та обладнання для динамічних випробувань?
11. Що більше – КСU, КСV, КСТ одного й того ж матеріалу? Чому?
12. Що таке границя витривалості і як її визначають?
13. Що таке конструкційна міцність? Назвіть критерії конструкційної міцності.
14. Які матеріали називають конструкційними?

6 КОНСТРУКЦІЙНІ МЕТАЛЕВІ МАТЕРІАЛИ

Серед металевих конструкційних матеріалів найбільш поширені сплави на основі заліза – чавуни й особливо сталі.

Сталі мають високий модуль пружності ($E = 210$ ГПа), високу жорсткість поєднують із достатньою статичною та циклічною міцністю, значення яких можна регулювати зміною концентрацій вуглецю, легуванням, термічною та хіміко-термічною обробкою. У разі відповідної обробки сталь може бути зносостійкою, корозійностійкою або жаростійкою та жароміцною, а також набуває особливих магнітних, теплових або пружних властивостей. Крім того, сталі технологічні і мають порівняно невисоку вартість.

6.1 Вплив вуглецю та постійних домішок на властивості сталей

Сталь – це сплав заліза з вуглецем, що містить до 2,14 % вуглецю. Вміст вуглецю в конструкційних сталях не перевищує 0,8 %.

Залізо за кімнатної температури існує в α -модифікації з решіткою об'ємноцентрованого куба. Fe_α з вуглецем утворюють обмежений твердий розчин втілення, який називається ферит. Максимальна розчинність вуглецю у фериті незначна – 0,02 %. «Залишковий» вуглець виділяється у вигляді хімічної сполуки Fe_3C (цементит). Схеми структур сталей з різним вмістом вуглецю наведені на рис. 6.1.

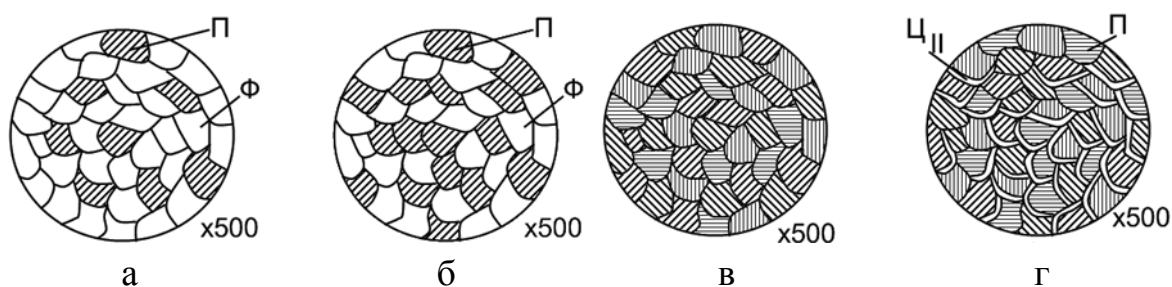


Рисунок 6.1 – Схеми мікроструктур сталей з різним вмістом вуглецю: а – 0,2%, б – 0,4%, в – 0,8%, г – 1,2%; Ф – ферит, П – перліт, Ц_{II} – цементит вторинний

При вмісті вуглецю 0,8 % утворюється перліт – дисперсна пластинчаста механічна суміш фериту та цементиту (рис. 6.1, в). Сталь, що містить 0,8% С, називається евтектоїдною.

Доевтектоїдні сталі містять від 0,02 % до 0,8 % вуглецю. Структура їх складається з фериту (світлі зерна) і перліту (темні зерна). Зі збільшенням

вмісту вуглецю збільшується кількість зерен перліту, а фериту зменшується (рис. 6.1, а, б).

Заевтектоїдні сталі містять від 0,8 до 2,14 % вуглецю. Структура їх складається з перліту і цементиту вторинного (П + Ц_{II}). Цементит вторинний, виділяючись з аустеніту під час повільного охолодження, утворює більш-менш суцільну сітку, розташовану на межі перлитових ділянок. Товщина сітки збільшується з підвищенням вмісту вуглецю в сталі (рис. 6.1, г).

Кількість цементиту, який має високу твердість та крихкість, зростає пропорційно збільшенню вмісту вуглецю в сталі. Внаслідок цього, зі збільшенням у сталі кількості вуглецю зростають твердість і міцність, а пластичність та в'язкість сталі знижуються (рис. 6.2), збільшуються електричний опір і коерцитивна сила, зменшуються теплопровідність, залишкова індукція та магнітна проникність.

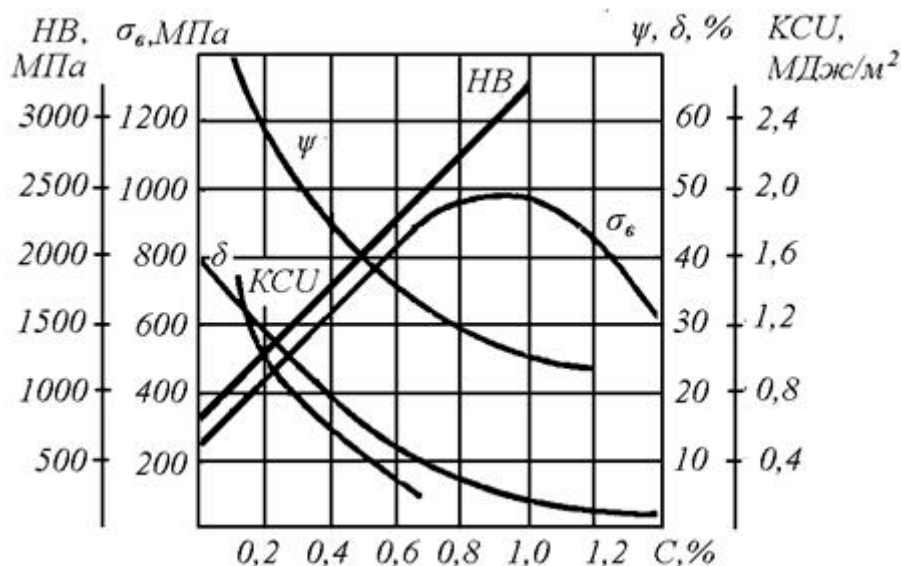


Рисунок 6.2 – Залежність механічних властивостей від змісту вуглецю: HB – твердість за Брінеллем; σ_B – тимчасовий опір руйнуванню; $\sigma_{0,2}$ – умовна границя текучості; δ – відносне подовження; КС – ударна в'язкість

Така закономірність спостерігається з підвищенням змісту вуглецю до 0,8 %. Якщо ж вуглецю більше 0,8 %, то твердість сталі зростатиме, а межа міцності й плинності почне знижуватися. Це зумовлено тим, що велика кількість цементиту збільшує крихкість сталі.

Отже, доевтектоїдні сталі мають досить високу пластичність, але порівняно невисоку твердість. Тому доевтектоїдні сталі застосовують для виготовлення деталей машин і металоконструкцій, де необхідне сполучення високої пластичності й ударної в'язкості з порівняно високою міцністю.

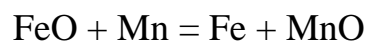
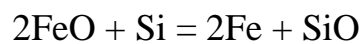
Заевтектоїдні сталі відрізняються високою твердістю, але невисокою пластичністю, тому їх застосовують для інструмента.

Оскільки зі збільшенням змісту вуглецю твердість зростає, а пластичність і ударна в'язкість зменшуються, сталі за призначенням поділяються на конструкційні й інструментальні. *Конструкційні сталі* – це сталі з низьким і середнім вмістом вуглецю, а інструментальні сталі – з високим вмістом вуглецю.

Крім заліза та вуглецю (основних компонентів) і можливих легуючих елементів, сталь містить деяку кількість постійних домішок, що також впливають на її властивості.

Постійними домішками в сталі є марганець, кремній, сірка, фосфор, а також гази: водень, кисень, азот.

Марганець і кремній є корисними домішками в сталі, які переходять у сталь під час її виплавлення. Вони розкислюють сталь, тобто зменшують кількість кисню, розчиненого в рідкій сталі. Кремній та марганець відновлюють залізо й у вигляді оксидів переходять у шлак:



Процеси розкислення поліпшують властивості сталі. Після розкислення в сталі залишається не більше 0,4 % кремнію. Ця домішка підвищує границю текучості $\sigma_{0,2}$, але дещо зменшує здатність сталі до деформації у холодному стані.

Вміст марганцю у вуглецевій сталі не перевищує 0,8 %. Марганець значно підвищує міцність сталі, не знижуючи при цьому її пластичності, а також нейтралізує шкідливий вплив сірки.

Сірка та фосфор потрапляють у сталь з шихти під час її виплавлення. Це дуже шкідливі домішки, що негативно впливають на властивості сталі. Сірка знаходиться в сталі у вигляді сульфїду FeS, що надходить до складу евтектики, яка утворюється за температури 988° С. Наявність крихкої та легкоплавкої евтектики, що розташована, як правило, по границях зерен, робить сталь крихкою за температур вище 800...850° С. Це явище називається червоноламкість. Унаслідок червоноламкості сталь з великим вмістом сірки не піддається гарячій обробці тиском. Сульфїдні включення знижують ударну в'язкість, в'язкість і особливо границю витривалості. Вміст сірки в сталі намагаються знижувати, залежно від якості сталі він не має перевищувати 0,035...0,06 %. Кількість фосфору в сталі не має перевищувати 0,025...0,055 %. Фосфор розчиняється у фериті і зміцнює його, але викликає

холодноламкість – зменшення в'язкості зі зниженням температури. Кожна сота доля відсотка фосфору підвищує поріг холодноламкості t_{50} на 20...25° С. Сучасні методи очищення металу не дозволяють повністю видалити фосфор зі сталі.

Азот та кисень присутні в сталі у вигляді неметалевих включень (оксидів, нітридів), а також у вільному (газоподібному) стані в тріщинках і порах. Неметалеві включення знижують пластичність сталі, поріг холодноламкості та зменшують опір крихкому руйнуванню.

Дуже шкідливою домішкою є водень, який різко погіршує властивості сталей. Вплив водню тим більше, чим міцніше сталь. Насичення сталі воднем можливе не лише під час виплавки, а й з нанесенням гальванічних покриттів, травлення кислотами, зварювання. Під час цих робіт необхідно вживати заходів для запобігання насичення поверхні сталі воднем.

Випадкові домішки – це елементи, що потрапляють у сталь із вторинної сировини або з руд окремих родовищ. З металобрухту в сталь можуть потрапити хром, мідь, нікель, марганець. Випадкові домішки, як правило, негативно впливають на в'язкість та пластичність.

Значною мірою властивості вуглецевих сталей, а, отже, і галузі їх застосування залежать від вмісту в них шкідливих домішок сірки, фосфору, неметалевих включень, газів. Кількість газів у сталі визначити важко, тому основним показником *якості сталі*, тобто сукупності властивостей, що визначаються металургійним методом її виготовлення, є вміст сірки та фосфору (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Максимальний вміст сірки та фосфору для сталей різної якості

Вид домішки	Сталі звичайної якості	Якісні сталі	Високоякісні сталі	Особливо високоякісні сталі
S,%, не більше	0,05	0,040	0,025	0,015
P,%, не більше	0,045	0,035	0,025	0,025

6.2 Вуглецеві конструкційні сталі

Вуглецеві конструкційні сталі поділяють на сталі звичайної якості та якісні. Марки вуглецевих сталей звичайної якості наведені в табл. 6.2

Таблиця 6.2 – Вуглецеві сталі звичайної якості

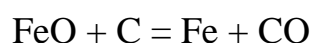
Вміст елементу, %	Марка сталі						
	Ст0	Ст1	Ст2	Ст3	Ст4	Ст5	Ст6
С	0,23	0,06... ..0,12	0,09... ...0,15	0,14... ...0,23	0,18... ...0,27	0,28... ...0,37	0,28... ...0,49
Mn	-	0,25... ...0,50	0,25... ...0,50	0,30... ...0,65	0,40... ...0,70	0,50... ...0,80	0,50... ...0,80

Букви «Ст» у марці сталі позначають слово «сталь», цифри від 0 до 6 – умовний номер сталі, зі збільшенням якого зростає кількість вуглецю.

Залежно від умов та ступеня розкислення розрізняють такі групи вуглецевих сталей звичайної якості:

- 1) спокійні сталі «СП» (Ст1сп, Ст2сп, Ст3сп, Ст4сп, Ст5сп, Ст6сп);
- 2) напівспокійні сталі «ПС» (Ст1пс, Ст2пс, Ст3пс, Ст4пс, Ст5пс, Ст6пс);
- 3) киплячі сталі «КП» (Ст1кп, Ст2кп, Ст3кп, Ст4кп).

Спокійні сталі одержують повним розкисленням сталі марганцем, кремнієм та алюмінієм у печі та у ковші. Вони застигають спокійно, без газовиділення. Киплячі сталі розкисляють лише марганцем, у рідкому стані вони містять підвищену кількість FeO. Під час застигання оксид заліза взаємодіє з вуглецем:



Оксид вуглецю виділяється у вигляді бульбашок і тому здається, що метал кипить. Після застигання киплячі сталі мають велику кількість дрібних пор.

З підвищенням умовного номера марки сталі збільшується міцність (σ_B) і зменшується пластичність. Найбільш поширена сталь Ст3сп має такі властивості: $\sigma_B = 380...490$ МПа, $\sigma_{0,2} = 210...250$ МПа, $\delta = 25...22$ %, а Ст5сп такі: $\sigma_B = 500...640$ МПа, $\sigma_{0,2} = 240...250$ МПа, $\delta = 20...17$ %.

Сталі звичайної якості, особливо киплячі, найбільш дешеві. З них виготовляють гарячекатаний рядовий прокат: балки, швелери, кутники, прутки, а також листи та труби. Ці сталі використовують у будівництві для зварних (крім сталей Ст5 та Ст6), болтових та клепаних конструкцій, рідше – для виготовлення малонавантажених деталей (вали, вісі, зубчаті колеса тощо). Для більш відповідальних конструкцій використовують тільки спокійні сталі.

Якісні вуглецеві сталі маркують словом «сталь» та цифрами 05, 08, 10, 15, 20,..., 85, що показують середню кількість вуглецю в сотих долях відсотка.

Низьковуглецеві сталі (<0,25 % C) мають невисоку міцність та велику пластичність. Сталі 05кп, 08, 10, 10 кп ($\sigma_B = 330\text{...}340$ МПа, $\sigma_{0,2} = 200\text{...}210$ МПа, $\delta = 33\text{...}31$ %) використовують у нетермообробленому стані для виготовлення малонавантажених деталей, а також для холодного штампування. Сталі 15, 15кп, 20, 25 ($\sigma_B = 380\text{...}460$ МПа, $\sigma_{0,2} = 230\text{...}280$ МПа, $\delta = 27\text{...}23$ %) використовують для відповідальних зварних конструкцій, а також для деталей, що зміцнюються цементацію.

Середньовуглецеві сталі (0,30...0,60 % C) 30, 35, 40, 45, 50, 55 мають більш високу міцність при зниженій пластичності ($\sigma_B=500\text{...}610$ МПа, $\sigma_{0,2}=300\text{...}360$ МПа, $\delta = 21\text{...}16$ %). Використовуються після зміцнюючої термічної обробки для виготовлення невеликих деталей, що працюють в умовах помірних навантажень.

Високовуглецеві сталі (0,6...0,85 % C) 60, 65, 70, 75, 80, 85 мають підвищену міцність, зносостійкість та пружні властивості. Їх використовують після термічної обробки для виготовлення деталей, що працюють в умовах тертя та високих статичних і вібраційних навантажень (пружини, ресори, шпинделі, замкові шайби тощо).

6.3 Леговані конструкційні сталі

Легованими називаються сталі, що містять, крім заліза, вуглецю і постійних домішок, певні легуючі елементи, які впливають на властивості сталей. Метою легування конструкційних сталей є підвищення їх конструкційної міцності. Найчастіше для цього використовують недорогі та недефіцитні легуючі елементи – хром, марганець. Сталі, що містять ці елементи, нерідко додатково легують титаном, ванадієм та бором. Для виготовлення важконавантажених відповідальних деталей використовують більш дорогі та дефіцитні елементи, такі, як нікель, молібден, вольфрам, ніобій. Найбільш ефективно комплексне легування, коли у сталь одночасно додають декілька легуючих елементів. За кількістю легуючих елементів сталі поділяють на низько-, середньо- та високолеговані. У низьколегованих сталях кількість легуючих елементів не перевищує 5 %, у середньолегованих їх кількість від 5 % до 10 %, у високолегованих – більше 10 % (при вмісті заліза не менше 45 %).

Леговані конструкційні сталі маркують цифрами та буквами. Двозначні цифри, що стоять на початку марки сталі, позначають середній вміст вуглецю у сотих долях відсотка. Букви вказують, які легуючі елементи містить сталь;

цифри, що стоять після букв, позначають кількість відповідного легуючого елемента в цілих відсотках (за відсутності цифри вміст елемента не перевищує 1 %). Легуючі елементи позначаються буквами так: А – азот, Б – ніобій, В – вольфрам, Г – марганець, Д – мідь, К – кобальт, Н – нікель, М – молібден, Р – бор, С – кремній, Т – титан, Ф – ванадій, Х – хром, Ц – цирконій, Ю – алюміній.

Леговані сталі поділяються на якісні, високоякісні та особливо високоякісні. Високоякісні сталі позначаються буквою А у кінці марки, особливо високоякісні – буквою Ш.

Приклад. Розшифрувати марки сталі 15ХС, 20Х2Н4А, 03Н12К15М5.

1) 15ХС – сталь легована якісна, містить (у середньому) 0,15 % С, ~1 % Cr, ~1 % Si.

2) 20Х2Н4А – сталь легована високоякісна (буква А у кінці марки), що містить 0,2 % С, ~ 2 % Cr, 4 % Ni.

3) 03Н12К15М5 – сталь високолегована, містить 0,03 % С, 12 % Ni, 15 % Со та 5 % Мо.

Застосовують леговані конструкційні сталі тільки після термічної обробки, тому що у нетермообробленому стані вуглецеві та леговані сталі мають приблизно однакові властивості.

За призначенням леговані сталі поділяють на декілька великих груп.

Будівельні низьколеговані сталі (09Г2, 09Г2С, 14Г2, 17ГС, 15ГФ, 10Г2Б, 15ХСНД та ін.) містять невелику кількість вуглецю (до 0,22 %) і тому добре піддаються зварюванню. З них виготовляють колони промислових споруд, ферми, підкранові балки, рами, мости, труби, резервуари тощо.

Арматурні сталі (18ГС, 25Г2С, 23Х2Г2Т, 30ГС та ін.) використовують для армування залізобетонних конструкцій.

Сталі для холодного штампування (08Фкп, 08Ю, 09ГС, 09Г2, 16ГФР, 12ХМ та ін.) призначені для виготовлення деталей з листа шляхом деформації у холодному стані. Міцність цих сталей підвищується в процесі деформації за рахунок наклепу. Ця група сталей широко застосовується в автомобільній промисловості.

Леговані сталі, що цементуються, містять невелику кількість вуглецю (0,12...0,25 %). Цементацию застосовують для поверхневого зміцнення зубчастих коліс, валів, пальців та інших деталей. Сталі 15Х, 20Х, 20ХФ призначені для виготовлення невеликих деталей простої форми, сталі 12ХН3А, 12Х2Н4А, 18Х2Н4ВА, 18Х2Н4МА – для великих деталей відпові-

дального призначення. Широко застосовуються також сталі 25ХГМ, 18ХГТ, 20ХГР, 25ХГНМЮА та ін.

Леговані покращені сталі мають середній вміст вуглецю (0,3...0,5 %). Сталі 30Х, 40Х, 40ХР, 40ХФА призначені для виготовлення невеликих деталей. Сталі 40ХГТР, 40ХГ, 30ХГС, 35ХГСНА, які після термічної обробки мають високу міцність ($\sigma_B = 1000...1150$ МПа, $\sigma_{0,2} = 750...850$ МПа) у поєднанні з достатньою пластичністю, призначені для деталей відповідального призначення.

Сталі 30ХН3А, 40ХН2МА, 35Х2Н2МФА, 38ХН3МФА мають ще більшу міцність ($\sigma_B=1100...1200$ МПа, $\sigma_{0,2}=950...1100$ МПа) і використовуються для роторів турбін, деталей редукторів і компресорних машин та інших відповідальних деталей великого розміру.

Сталі Н18К9М5Т ($\sigma_B = 1900...2100$ МПа, $\delta = 12...8\%$), Н12К8М3Г2 Н10Х11М2Т ($\sigma_B= 1400...1500$ МПа), Н12К8М4Г2, Н9Х12Д2ГБ ($\sigma_B= 1600...1800$ МПа) належать до високоміцних.

Для виготовлення пружних елементів застосовуються сталі 50С2, 55С2А, 70С3А, 60С2ХФА, 65С2ВА, 60С2Н2А.

Сталі 20Х13, 30Х13, 40Х13, 12Х13, 12Х17, 15Х25Т, 12Х18Н9Т, 08Х21Н6М, 95Х18 та ін. відносяться до корозійно-стійких – вони здатні тривалий час працювати у агресивному середовищі.

Жароміцні сталі зберігають свої властивості під час роботи за високої температури. Для деталей енергетичного устаткування, які тривалий час (10000...200000 годин) працюють за температур 500...600⁰С, застосовують сталі 12Х1МФ, 15Х1М1Ф, 12Х2МФСР. Для випускних клапанів двигунів внутрішнього згоряння використовують сталі 40Х9С2 та 40Х10С2М (сильхроми), а для клапанів авіаційних двигунів сталь 45Х14Н14В2М.

Спеціальні сплави ХН77ТЮР, ХН70ВМТЮ, ХН55ВМТКЮ більш жароміцні, ніж сталі.

6.4 Мідь та сплави на її основі

Мідь (Cu) – це метал червонуватого кольору, із температурою плавлення $t^0 = 1083^{\circ}\text{C}$ та густиною 8,94 г/см³. Має кристалічну решітку ГЦК з періодом $a = 0,31607$ нм. Мідь має високі тепло- та електропровідність, добре деформується, але погано обробляється різанням. Механічні властивості міді наведені у табл. 6.3.

Таблиця 6.3 – Механічні властивості міді М1

Стан міді	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	φ , %	НВ	КСУ, МДж/м ²
Лита	160	35	25	50	400	-
Гарячекатана ($\varepsilon=90\%$)	240	95	45	70	600	1,3...2,0
Холоднокатана ($\varepsilon=30\%$)	450	400	3	35	1250	-
Відпалена	220	75	50	75	550	1,2...2,8

Залежно від чистоти виготовляють мідь таких марок: МОО (99,99% Cu), МО (99,97 % Cu), М1 (99,9 % Cu), М2 (99,7 % Cu), М3 (99,5 % Cu). В електротехніці, електронній та електровакуумній промисловості застосовують безкисневу МОБ (< 0,001 % O₂) та розкислену М1 (<0,01 % O₂) мідь.

Мідні сплави поділяють на дві основні групи:

- 1) латуні – сплави міді з цинком;
- 2) бронзи – сплави міді з іншими компонентами.

Латуні та бронзи за призначенням поділяють на деформівні та ливарні.

Мідні сплави позначаються буквами «Л» (латунь) або «Бр» (бронза), після чого ставляться букви основних елементів, що утворюють сплав. Наприклад, А – алюміній, О – олово, Ц – цинк, Мц – марганець, Ж – залізо, Ф – фосфор, Б – берилій, Х – хром. Кількість того чи іншого елемента вказують цифрами.

У марках деформівних латуней перші цифри після букви "Л" вказують середню кількість міді в цілих відсотках, у випадку легованих латуней додають ще букви та цифри, що позначають назву та кількість легуючих елементів. Кількість цинку не вказується, а визначається за різницею від 100 %. У деформівних бронзах кількість основного компоненту (міді) не вказується. У деформівних сплавах спочатку позначають буквами усі легуючі елементи, а потім цифрами, що стоять у тій же послідовності і відділені одна від іншої тире, – їх кількість. Наприклад, ЛАЖ 60-1-1 – деформівна латунь, що містить приблизно 60 % міді і легована алюмінієм та залізом (по 1 %), решта – цинк. БрОЦ4-3 – деформівна бронза, що має такий склад: олова 4 %, цинку 3 %, решта – мідь.

У ливарних латунях та бронзах середня кількість компонентів сплаву у відсотках вказується одразу ж після букви, що позначає його назву. Наприклад, ЛЦ40Мц1,5 – ливарна латунь, що містить 40 % цинку та 1,5 % марганцю; БрА10ЖЗМц2 – ливарна бронза, містить 10 % алюмінію, 3 % заліза та 2 % марганцю. Кількість міді визначається за різницею від 100 %.

Латуні. За хімічним складом латуні розподіляють на прості, леговані тільки цинком, і спеціальні, які, крім цинку, містять легуючі елементи свинець, олово, нікель, марганець.

Мідь із цинком утворює ряд фаз. Найбільше значення мають α - і β -фази, що становлять структуру латуней:

α -фаза – твердий розчин цинку в міді із кристалічною решіткою міді ГЦК. Гранична розчинність цинку в міді становить 39 %;

β -фаза – твердий розчин на базі електронної сполуки CuZn з решіткою ОЦК. На рис. 6.3 показана залежність механічних властивостей латуні від вмісту цинку.

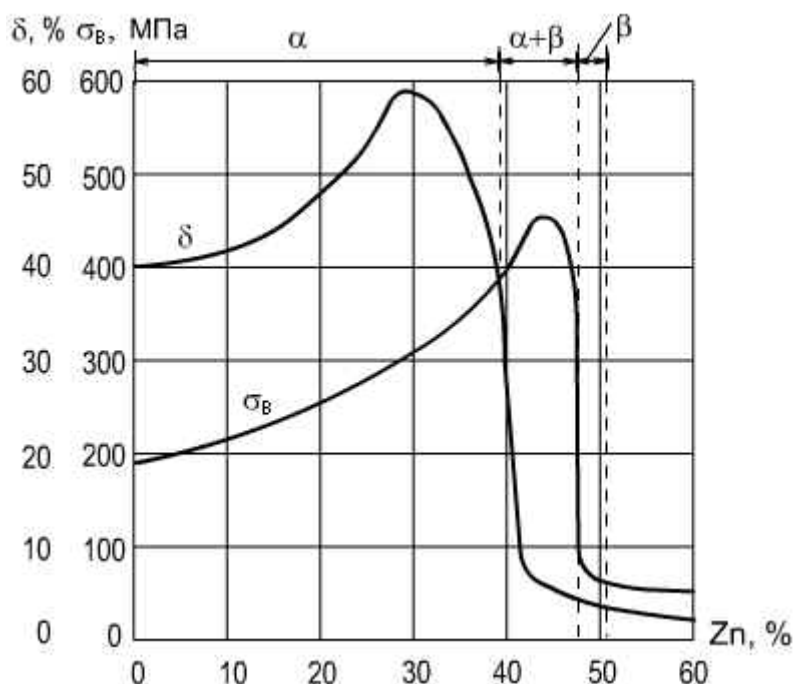


Рисунок 6.3 – Залежність механічних властивостей латуні від вмісту цинку

В області α -твердого розчину міцність (σ_B) і пластичність (δ) ростуть. З появою в структурі β -кристалів пластичність падає, а міцність продовжує рости приблизно до 45 % Zn. Тому технічні латуні містять цинку до 48...50 %. Латуні Л96, Л80, Л68 добре піддаються холодній та гарячій обробці тиском. З них виготовляють радіаторні трубки, труби, дріт, листовий прокат. Латуні Л59 та Л60 деформуються лише у гарячому стані. Легування значно впливає на властивості сплавів: свинець підвищує здатність до обробки різанням, алюміній, цинк, марганець, олово та нікель збільшують корозійну стійкість.

Ливарні латуні ЛЦ40С, ЛЦ40МцЗЖ, ЛЦ30А3 призначені для виготовлення деталей складної конфігурації (сепаратори кулькових та роликових підшипників, арматура, гребні, гвинти та їх лопасті, деталі приладів) методом

виливання. Корозійна стійкість ливарних латуней досить висока.

Бронзи мають назву за основним легуючим компонентом.

Олов'яністі бронзи мають міцність та корозійну стійкість вищі, ніж латуні. З деформівних олов'янистих бронз БрОФ6,5-0,4, БрОЦ4-3, БрОСЦ4-4-2,5 виготовляють пружні елементи (пружини, мембрани, барометричні коробки та ін.) та антифрикційні деталі; ливарні бронзи БрОЗЦ12С5, БрОЗЦ4С5, БрО4Ц4С17 призначені для виливання деталей складної форми.

Алюмінієві бронзи БрАЖ9-4, БрАЖН10-4-4, БрА9Ж3, БрА10Ж3Мц2 більш економічні, ніж олов'яністі, мають високу корозійну стійкість у морській воді, високі механічні та технологічні властивості. Вони призначені для виготовлення деталей методами глибокого штампування, а також для фасонного виливання.

Кремністі бронзи БрКМц3-1, БрКН1-3 легко піддаються зварюванню, обробці різанням та тиском. Мають досить високі механічні властивості ($\sigma_B = 380$ МПа, $\delta = 35\%$). Завдяки високій пружності та корозійній стійкості застосовуються для виготовлення пружних елементів приладів та радіоустаткування, що працюють за температур до 250°C , а також в агресивному середовищі.

Найбільші пружні властивості мають берилієві бронзи (БрБ2; БрБНТ1,7; БрБНТ1,9Мг). Вони мають високу корозійну стійкість, високі механічні властивості, добре піддаються зварюванню та обробці різанням. Берилієві бронзи належать до числа бронз, що можуть зміцнюватися термічною обробкою. Гранична розчинність берилію за температури 866°C становить 2,7 %, за температури евтектоїдного перетворення менше 1,5 %, а за температури 300°C усього 0,2 %. Це вказує на можливість зміцнення берилієвої бронзи термічною обробкою. Під час нагрівання берилієвої бронзи БрБ2 до температури $760\dots780^\circ\text{C}$ утвориться однорідний γ -розчин, що зберігається в результаті гартування. Після гартування така бронза має малу міцність, високу пластичність і здатність зміцнюватися зі старінням. Старіння проводять за температури $310\dots320^\circ\text{C}$. З пересиченого α -розчину виділяються дисперсні частки γ -фази, що підвищує міцність бронзи. Після термічної обробки ці бронзи використовують для високоміцних пружин, мембран, пружних контактів, деталей, що працюють в умовах зношування, в електронній техніці тощо.

Свинцева бронза БрС30 має високі антифрикційні властивості. Її використовують для виготовлення вкладок підшипників ковзання, що працюють за високими швидкостями та підвищеним тиском.

6.5 Алюміній і його сплави

Алюміній (Al) – метал сріблясто-білого кольору з температурою плавлення $t = 660^{\circ}\text{C}$. Має кристалічну решітку ГЦК із параметром $a = 0,4041 \text{ нм}$. Має високу теплову та електричну провідність. Найбільш важливою особливістю алюмінію є його мала густина – $2,7 \text{ г/см}^3$.

Залежно від кількості домішок випускають алюміній таких марок:

- особливої чистоти – А999 (99,999 % Al);
- високої чистоти – А995 (99,995 % Al), А99 (99,99 % Al), А97 (99,97 % Al), А95 (99,95 % Al);
- технічної чистоти – А85 (99,85 % Al), А8 (99,8 % Al), А7 (99,7 % Al), А6 (99,6 % Al), А5 (99,5 % Al) та А0 (99 % Al).

У відпаленому стані технічний алюміній має такі властивості: ($\sigma_B = 80 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 30 \text{ МПа}$, $\delta = 35\%$, $E = 0,71 \cdot 10^4 \text{ МПа}$).

Пластична деформація підвищує границю міцності до 150 МПа, але пластичність при цьому знижується до 6...7 %.

Алюміній має високу корозійну стійкість унаслідок утворення на його поверхні тонкої щільної плівки Al_2O_3 . Він добре піддається обробці тиском, зварюється усіма видами зварювання, але здатність до обробки різанням в алюмінію невисока.

Технічний алюміній використовується для слабонавантажених конструкцій у приладобудуванні, харчовій та легкій промисловості. В оптотехніці з нього виготовляють катоди активних елементів деяких лазерів.

Сплави алюмінію застосовуються значно ширше, ніж чистий метал. Усі алюмінієві сплави поділяються на деформівні та ливарні, а за здатністю зміцнюватися термічною обробкою – на сплави, що можна зміцнити термічною обробкою, та сплави, які термічною обробкою не зміцнюються.

Деформівні алюмінієві сплави, що не зміцнюються термічною обробкою, – це сплави алюмінію з марганцем (сплав АМц) або з магнієм (сплави АМг). Утворення твердих розчинів $\text{Al}(\text{Mg})$ та $\text{Al}(\text{Mn})$ сприяє тому, що порівняно з технічним алюмінієм ці сплави мають більш високу міцність та меншу пластичність. Ці сплави легко піддаються обробці тиском, добре зварюються, мають високу корозійну стійкість, але низьку оброблюваність тиском. Сплави АМг та АМц застосовують для зварюваних та клепаних елементів конструкцій, що працюють в умовах невеликих напружень і у контакті з агресивним середовищем (трубопроводи, бензобаки, віконні рами,

двері, перегородки та палубні деталі морських та річкових суден тощо). Міцність цих сплавів може бути підвищена за рахунок наклепу.

До алюмінієвих деформівних сплавів, що зміцнюються термічною обробкою, належать дуралюміни, сплави авіаль, високоміцні та жароміцні сплави й сплави для кування та штампування. Склад та властивості деяких деформівних сплавів наведені у табл. 6.4. Механічні властивості сплавів, що не зміцнюються термічною обробкою, наведені для відпаленого стану, у дужках – для термообробленого; для сплавів, що зміцнюються термічною обробкою, – після гартування та старіння.

Таблиця 6.4 – Склад та механічні властивості алюмінієвих деформівних сплавів

Сплави	Кількість елементу, %							Механічні властивості		
	Cu	Mn	Mg	Si	Ni	Ti	ін-ші	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ , %
								МПа		
АМц	-	1,0...1,6	-	-	-	-	-	130 (170)	50 (130)	23 (10)
АМг2	-	0,2...0,6	1,8...2,8	-	-	-	-	200 (250)	100 (200)	23 (10)
АМг3	-	0,3...0,6	3,2...3,8	0,5...0,8	-	-	-	220	110	20
АМг5	-	0,3...0,6	4,8...5,8	-	-	0,02...0,1	-	300	150	20
АМг6	-	0,5...0,8	0,4...0,8	-	-	0,02...0,1	-	340 (400)	170 (300)	18 (10)
Д1	3,8...4,8	0,4...0,8	1,2...1,8	-	-	-	-	490	320	14
Д16	3,8...4,9	0,3...0,9	0,5...0,9	-	-	-	-	540	400	11
АВ	0,1...0,5	0,15...0,35	1,8...2,8	0,5...1,2	-	-	-	380	300	12
В95	1,4...2,0	0,2...0,6	0,4...0,8	-	-	-	-	560...650	530...550	8
АК6	1,8...2,6	0,4...0,8	0,4...0,8	0,7...1,2	-	-	-	420	300	12
Д20	6...7	0,4...0,8	-	-	-	0,1...0,2	-	400	250	12

Дуралюміни – це сплави системи Al–Cu–Mg–Mn. Маркують їх літерою Д, наприклад, Д1, Д4, Д16, де цифра позначає умовний номер сплаву. У промисловості найчастіше застосовується дуралюмін Д16. Цей сплав задовільно обробляється різанням, зварюється контактним зварюванням, має високу корозійну стійкість. З дуралюмінів виготовляють деталі обшивки літаків, силові каркаси, будівельні конструкції тощо.

Сплави авіаль (АВ) поступаються міцністю дуралюмінам, але мають більш високу пластичність.

До високоміцних алюмінієвих сплавів належать сплав В95. Його застосовують у літакобудуванні для виготовлення навантажених деталей, що тривалий час працюють за температур до 100...120⁰С (деталі обшивки, шпангоути), та елементів будівельних конструкцій.

Сплав АК6 відноситься до сплавів для кування та штампування. Їх застосовують для виготовлення середньо- та важконавантажених деталей складної форми методами гарячої обробки тиском.

Сплав Д20 – жароміцний сплав. З нього виготовляють деталі, що тривалий час працюють за температур до 300⁰С (головки циліндрів, поршні, крильчатки, лопатки та диски компресорів турбореактивних двигунів, обшивка надзвукових літаків тощо).

Ливарні алюмінієві сплави поєднують високі механічні та технологічні властивості. Властивості деяких ливарних сплавів наведені у табл. 6.5.

Таблиця 6.5 – Хімічний склад та механічні властивості ливарних алюмінієвих сплавів

Сплав	Кількість елементу, %							Механічні властивості		
	Mg	Si	Mn	Cu	Ti	Be	інші	σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ , %
								МПа		
АЛ2	-	10...13	-	-	-	-	-	180	90	5
АЛ4	0,17-0,3	8-10,5	2,5-0,5	-	≤0,15	≤0,1	-	260	200	4
АЛ9	0,2...0,4	6...8	-	-	≤0,15	≤0,1	-	220	160	3
АЛ7	-	-	-	4-5	0,2	-	-	240	160	5
АЛ19	-	-	0,6-1	4-5	0,35	-	-	340	220	7
АЛ8	9,5-11,5	-	-	-	≤0,07	≤0,07	-	340	170	10
АЛ27	9,5...11,5	-	-	-	0,05-0,2	0,05-0,15	-	360	180	18
АЛ1	1,25-1,75	-	-	3,7-4,5	-	-	1,75..0,22 Zr	240	180	1,0
АЛ21	0,8...1,3	-	0,15-0,25	4,6-6,0	-	-	0,1...0,25 Cr,	220	200	1,5
АЛ33	-	-	0,6-1,0	5,5-6,2	-	-	0,8...1,2 Ni, 0,05...0,27 Zr	280	180	2,0

Високі ливарні властивості мають сплави, до структури яких надходить евтектика. Це сплави систем Al–Si, Al–Cu, Al–Mg, які додатково леговані магнієм, міддю, марганцем, нікелем, хромом. Сплави системи Al – Si (АЛ2, АЛ14, АЛ9) називають силумінами. З них виготовляють методом виливання

корпуси компресорів, картери та блоки циліндрів двигунів й інші навантажені деталі складної форми. Сплави системи Al – Mg (АЛ8, АЛ27) мають відносно невисокі ливарні властивості, але високу корозійну стійкість. Вони добре зварюються та обробляються різанням. Застосовуються ці сплави у літако- та суднобудуванні.

Сплави Al – Cu (АЛ7, АЛ19) мають високі механічні властивості за нормальних та підвищених температур, добре обробляються різанням, але мають невисокі ливарні властивості і недостатню стійкість проти корозії. Ці сплави використовують для виливання невеликих деталей простої форми.

Жароміцні сплави (АЛ1, АЛ21, АЛ33) призначені для виготовлення деталей, що працюють за температур до 350⁰С (поршні, головки циліндрів тощо). Найбільш жароміцний з них сплав АЛ21.

Крім цих сплавів, існують дисперсійно-зміцнені матеріали на алюмінієвій основі (сплави САП і САС). У сплавах САП утримується значна кількість дисперсних часток Al₂O₃, що підвищують їх міцність.

Спечені алюмінієві порошкові сплави САП мають також більш високу жароміцність, ніж металеві алюмінієві сплави.

Контрольні запитання та завдання

1. Які сплави називаються сталями?
2. Як впливають вуглець та постійні домішки на властивості сталей?
3. Як маркуються вуглецеві сталі?
4. Що таке якість сталі, чим вона визначається?
5. Які сталі називають легованими?
6. Як поділяються леговані сталі за призначенням?
7. Охарактеризуйте мідь та її сплави.
8. Як можна зміцнити мідні сплави?
9. Які властивості має алюміній і де він застосовується?
10. Охарактеризуйте склад, властивості та застосування алюмінієвих сплавів.

7 МАТЕРІАЛИ, СТІЙКІ ДО ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ І РОБОЧОГО СЕРЕДОВИЩА

Матеріали оптоелектронної техніки під час експлуатації в агресивному середовищі повинні мати високу корозійну стійкість. Процесу корозії найбільше піддаються метали і сплави, що пояснюється їх великою хімічною активністю і високою електропровідністю.

Корозією металів називають мимовільне руйнування металевих матеріалів унаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії їх з навколишнім середовищем. Корозійностійкими називають метали і сплави, у яких процес корозії розвивається з малою швидкістю. Відзначають два види корозії: електрохімічну і хімічну. Найбільш поширеною є електрохімічна корозія.

7.1 Електрохімічна корозія

Електрохімічна корозія розвивається в рідких електролітах: вологих атмосфері і ґрунті; морській та річковій воді; водних розчинах солей, лугів і кислот. Під час електрохімічної корозії встановлюється корозійний струм і відбувається розчинення металу внаслідок електрохімічної взаємодії з електролітом.

Поверхня металу в електроліті електрохімічно неоднорідна, що призводить до утворення мікрогальванічного корозійного елемента (рис. 7.1).

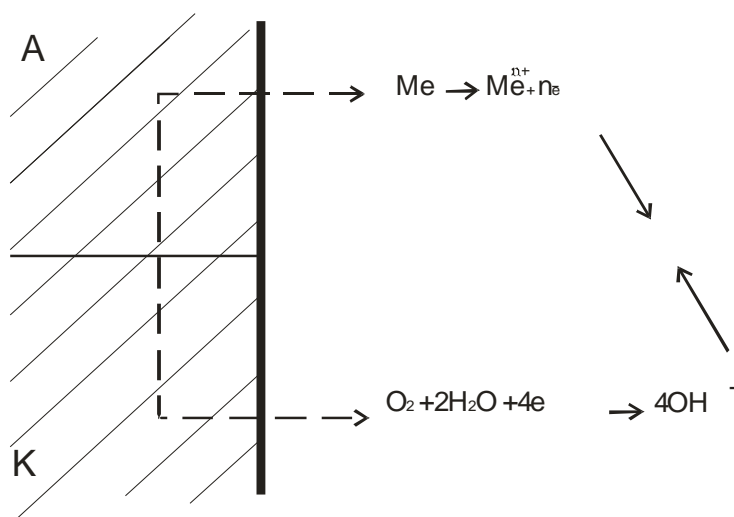


Рисунок 7.1 – Схема утворення мікрогальванічного елемента

На одних ділянках поверхні, званих анодами, іде реакція окислення металу $Me^0 - ne^- \rightleftharpoons Me^{n+}$; на інших, званих катодами, – реакція відновлення компонентів середовища $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2^0$ або $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$

(відновлення водню у кислому середовищі та кисню у нейтральному або лужному).

Поки корозійний елемент розімкнутий, на анодних і катодних ділянках реакції в прямому і зворотному напрямках ідуть з однаковою швидкістю – оборотно. Оборотні електродні потенціали металів залежать від характеру електроліту і температури. Їх розраховують за термодинамічними функціями.

Для порівняльної оцінки електрохімічної активності металів використовують стандартний оборотний електродний потенціал φ^0 , розрахований для температури 25°C і активності (концентрації) власних іонів у водному розчині, що дорівнює одиниці. Значення φ^0 для іонів деяких металів наведені у додатку А.

У замкнутому корозійному елементі швидкості реакції в прямому і зворотному напрямках стають неоднаковими. Реакція на аноді йде переважно в напрямку іонізації металу, а на катоді – у напрямку відновлення H^+ або OH^- . Виникає корозійний струм як результат переміщення електронів у металі й іонів в електроліті. Під впливом цього струму на анод і катод встановлюються незворотні електродні потенціали φ . Порівняно з оборотними вони менш негативні для анода і менш позитивні для катода.

Різниця значень оборотного і необоротного потенціалів пропорційна силі струму в корозійному елементі. Коефіцієнти пропорційності P_A і P_K називають поляризованістю:

$$\varphi_A^0 - \varphi_A = P_A I \quad (7.1)$$

$$\varphi_K^0 - \varphi_K = P_K I \quad (7.2)$$

Анодну P_A і катодну P_K поляризованість металу в електроліті визначають експериментально.

Оборотний потенціал можливих катодних реакцій залежить тільки від складу електроліту і фізичних умов, у яких іде процес корозії. Склад електроліту визначається співвідношенням концентрацій іонів H^+ і OH^- . Якщо іонів H^+ менше, ніж іонів OH^- , середовище називають лужним, за однакової кількості їх концентрацій – нейтральним, а якщо більше іонів H^+ , середовище називають кислим.

Деякі метали в певних умовах корозії мають велику анодну поляризованість P_A , що визначає їх високу здатність до пасивації.

Хімічний склад технічно чистих металів і сплавів визначає електродний потенціал металу φ . Корозійна стійкість буде тим вище, чим менше різниця між оборотним потенціалом φ_K можливої катодної реакції і потенціалом φ в конкретних умовах корозії. З цієї причини електропозитивні

метали Al , Pt , Ag , Si , а також Sn і Pb , потенціал яких має невеликі електронегативні значення, мають корозійну стійкість у багатьох середовищах.

Хімічний склад поверхні, що піддається корозії, визначає поляризацію анода R_a і катода R_k . Обидві характеристики зменшуються зі збільшенням площі анода і катода.

Фазовий склад і структура при одному і тому ж хімічному складі сплаву впливають на всі перераховані електрохімічні параметри. Можливість зміни структури термічною обробкою використовують як резерв поліпшення корозійної стійкості металів і сплавів під час електрохімічної корозії.

Однофазні структури більш корозійно-стійкі, ніж багатофазні, тому що анодами в них є дефектні ділянки кристалів: границі зерен, дислокації. Під час корозії руйнуються лише анодні ділянки. Площа анодів в металах і в однофазних сплавах невелика. Це збільшує R_a , але зменшує струм і швидкість корозії; дрібнокристалічний полікристал кородує швидше, ніж крупнокристалічний, і тим більше монокристал. Цим же пояснюється підвищена корозійна стійкість однофазних загартованих сталей і дуралюмінію порівняно з відпаленими і відпущеними багатофазними структурами сталей і сплавів.

На корозійну стійкість металів впливають плівки продуктів корозії, що утворюються на поверхні, що піддається корозії. Їх захисні властивості проявляються в збільшенні електричного опору і поляризованості R_a і R_k . Електроліт може розчиняти такі захисні плівки і тим самим погіршувати корозійну стійкість. Розчинність захисних плівок у різних металах проявляється в різних електролітах. Метали, що пасивуються, мають корозійну стійкість в нейтральних і кислих окислювальних середовищах, а також у лугах (за винятком алюмінію). Не здатні до пасивації метали, стійкі в нейтральних і лужних середовищах, а в кислих середовищах, особливо окислювальних, активні.

Корозійно-стійкі метали, не здатні до пасивації. Електропозитивні метали Au , Pt , Ag стійкі до корозії у всіх середовищах, крім деяких концентрованих окислювальних кислот, а Cu , Sn , Pb – у вологій атмосфері, морській воді і багатьох органічних кислотах.

Мідні сплави, до складу яких входять електронегативні метали, мають високу корозійну стійкість в умовах рівномірної атмосферної і морської корозії.

Латуні корозійно-стійкі під час рівномірної корозії, але схильні до корозійного розтріскування у вологій атмосфері (особливо, за наявності сірчистих газів), тому після їх обробки тиском необхідний відпал для

усунення напружень. При великому вмісті цинку латуні схильні до ще одного виду корозійного руйнування – виборчого поверхневого електрохімічного розчинення електронегативного цинку.

Корозійно-стійкі метали, що пасивуються. Здатність переходити в пасивний стан мають багато промислових сплавів. Для більшості металів пасивність настає в окислювальних (кисневмісних) середовищах і навіть самочинно на повітрі. Найбільшу схильність до самопасивації на повітрі мають титан, алюміній і хром. Пасивний стан у них зберігається в багатьох середовищах, проте він зникає в середовищах, що містять мало кисню і багато іонів хлору (вологий, погано аерований ґрунт, морська вода, неокислювальні кислоти).

7.2 Корозійно-стійкі сталі

Корозійно-стійкі сталі є високолегованими і містять не менше 13% Cr, що забезпечує утворення на поверхні металу пасивуючої захисної плівки. Їх поділяють на класи залежно від структури, яка утворюється після високо-температурного нагрівання й охолодження на повітрі (рис. 7.2): мартенситний, мартенситно-феритний (при вмісті фериту не менше 10 %), феритний, аустенітно-феритний (при вмісті фериту не менше 10 %), аустенітний і аустенітно-мартенситний (ГОСТ 5632-72).

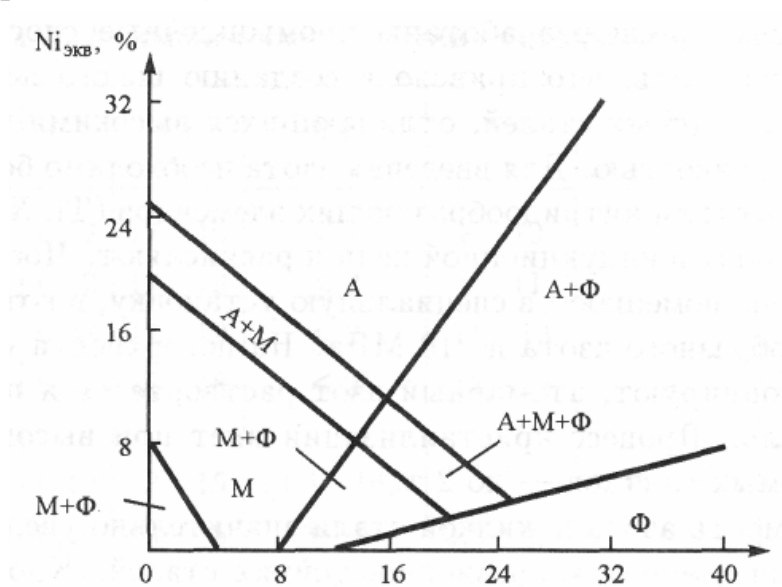


Рисунок 7.2 – Залежність структури корозійно-стійких сталей від їх хімічного складу

Сумарний вплив ферито- і аустенітоутворювальних елементів характеризують еквіваленти хрому $Cr_{\text{екв}}$ і нікелю $Ni_{\text{екв}}$:

$$C_{Г_{\text{екв}}} = C_{Г} + 2Si + 1,5Mo + 5V + 5,5Al + 1,75Nb + 1,6Ti + 0,75W; \quad (7.3)$$

$$Ni_{\text{екв}} = Ni + 0,5Mn + 30C + 30N + 0,3Cu, \quad (7.4)$$

де символи легуючих елементів позначають їх масові частки в даній марці сталі, а числа – коефіцієнти активності.

Аустенітні сталі. Це найбільш важливий клас корозійностійких сталей за масштабами використання та універсальності застосування. За хімічним складом ці сталі поділяють на хромонікелеві і хромомарганцеві сталі (табл. 7.1).

Таблиця 7.1 – Хімічний склад аустенітних сталей, %

Марка сталі	C	Cr	Mn	Ni	N	Інші елементи
12X18H9	0,12	17...19	≤2	8...10	-	-
12X18H19T	0,12	17...19	≤2	9...11	-	(0,5...0,8) Ti
08X18H9Б	0,08	17...19	≤2	11...13	-	(0,9...1,1)Nb
10X17H13M3T	0,10	16...18	≤2	12...14	-	(2...3)Mo (0,5...0,7) Ti
10X14AГ15	0,10	13...15	14,5...16,5	-	0,15...0,25	-
10X14AГ14H4T	0,10	13...15	13...15	2,8...4,5	-	≥(0,05...0,2) Ti
03X13AГ19	0,03	12...15	19...22	1,0	0,05...0,10	-

Перевагами аустенітних сталей, крім корозійної стійкості, є висока пластичність і в'язкість. Вироби, включаючи тонку стрічку і фольгу, легко одержують усіма способами пластичного деформування; сталі мають хороший комплекс ливарних властивостей і зварюваність. Винятком є обробка різанням – аустенітні сталі обробляються гірше вуглецевих і низьколегованих через високу пластичність і зміцнення під час різання.

До недоліків аустенітних сталей відносять низькі значення межі текучості, а також схильність небезпечних видів місцевої корозії – корозійного розтріскування і міжкристалітної корозії.

Оптимальною термічною обробкою для всіх аустенітних сталей є гартування з 1050...1150° С у воді (або на повітрі для тонких перерізів товщиною 5...10 мм). Після гартування механічні властивості характеризуються максимальною пластичністю і в'язкістю, невисокими міцністю і твердістю. Механічні властивості хромонікелевих сталей такі: $\sigma_B = 500 \dots 550$ МПа, $\sigma_{0,2} = 150 \dots 240$ МПа, $\delta = 40 \dots 60$ %; $KCU = 2 \dots 3$ МДж /м², твердість близько 200...250 НВ. Хромомарганцеві сталі дещо міцніше: $\sigma_B = 600 \dots 800$ МПа, $\sigma_{0,2} = 240 \dots 400$ МПа.

При холодному деформуванні аустенітні сталі інтенсивно наклепуються: достатньо 20 % деформації, щоб межа текучості підвищилась більш ніж у 3 рази порівняно з вихідним значенням. Після деформування на 70 % і вище σ_B збільшується в 2...3 рази, а $\sigma_{0,2}$ – у 5...6 разів і тим не менше пластичність наклепаних сталей зберігається на рівні $\delta = 8 \dots 12$ %.

Аустенітно-феритні сталі. Ці сталі (078X22H6T, 08X20H6M5T, 08X18Г8H2T) мають оптимальний комплекс властивостей при практично рівному вмісті аустеніту і фериту, який забезпечується загартуванням з 1000 ...1100°C. Ці сталі дешевше аустенітних, оскільки містять менше нікелю, міцніше їх у 1,5...2 рази і мають майже такий же опір корозії, як сталь 12X1810T. Щоб уникнути міжкристалітної корозії, ці сталі стабілізують титаном. Вироби з аустенітно-феритних сталей рекомендується експлуатувати за температур не вище 350°C, щоб уникнути окрихчення через структурні зміни.

Аустенітно-мартенситні сталі. Порівняно з аустенітними ці сталі (07X16H6; 09X15H9Ю, 08X17H5M3) мають високу міцність, яка досягається складною термічною обробкою, що включає гартування для отримання аустеніту, обробку холодом при -70° С для перетворення аустеніту на мартенсит і старіння мартенситу при 350...500°C. Обробка холодом може бути замінена пластичним деформуванням, під час якого значна частина аустеніту перетворюється в мартенсит. Хімічний склад сталей відрізняється малим вмістом вуглецю (<0,1 %), зниженою кількістю нікелю (5...8 %) і домішками Al, Ti, Si, Mo для зміцнення мартенситу під час старіння. При 70...90 % (об.) мартенситу сталі мають $\sigma_{0,2} = 700 \dots 1000$ МПа, $\sigma_B = 1100 \dots 1400$ МПа. При такому рівні міцності ці сталі особливо схильні до корозійного розтріскування. Особливістю цих сталей є стабілізація аустеніту загартованої сталі протягом декількох годин при -20...+100°C. Після стабілізації при обробці холодом утворюється менше мартенситу. Чим більше неперетвореного аустеніту міститься в аустенітно-мартенситних сталях, тим вище їх ударна в'язкість.

Феритні сталі. Ці сталі (08X13, 12X17, 08X17T, 15X25T, 15X28) не мають фазового перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ і не зміцнюються термічною обробкою. Вони містять 0,08...0,15 % С і 13...30 % Сг (табл. 7.2). Чим більше хрому в сталі, тим вище її опір корозії. Так, сталі, містять 25–28 % Сг, корозійно-стійкі в киплячих розчинах 40 %-ої і більш HNO_3 . Сталі з концентрацією хрому 25...28 % в гарячих розчинах лугів мають кращу стійкість, ніж сталі типу 12X18H10T. Після відпалу вони характеризуються помірною міцністю і

пластичністю ($\sigma_B = 400...500$ МПа, $\sigma_{0,2} = 250...300$ МПа, $\delta = 12 \dots 20$ %), поступаючи аустенітній сталі за комплексом механічних властивостей і перевершуючи їх тільки за опором корозійному розтріскуванню.

Таблиця 7.2 – Хімічний склад феритних сталей, %

Марка сталі	C	Cr	Mn	Si	Ni	Інші елементи
08X13	0,08	12...14	≤ 1	≤ 1	$\leq 0,6$	-
12X17	0,12	16...18	≤ 1	≤ 1	$\leq 0,6$	-
08X17T	0,08	16...18	$\leq 0,8$	$\leq 0,8$	$\leq 0,8$	(0,5...0,8) Ti
15X25T	0,15	23...26	≤ 1	≤ 1	$\leq 0,7$	(0,5...0,7) Ti
15X28	0,15	27...30	≤ 1	≤ 1	$\leq 0,6$	-

За технічними властивостями феритні сталі гірше аустенітних. Головний їх недолік – різке окрихчення після нагрівання вище $1000...1100^\circ\text{C}$. Це ускладнює зварювання феритних сталей, оскільки для часткового зменшення крихкості зварні з'єднання мають підлягати відпалу при $750...800^\circ\text{C}$. Після завершення відпалу потрібно прискорене охолодження, щоб не допустити окрихчення.

Мартенситні сталі. Ці сталі (20X13, 30X13, 40X13, 20X17H2, 95X18) використовують для деталей і інструментів, що піддаються впливу слабо-агресивних середовищ: води, атмосфери, розбавлених розчинів кислот і солей тощо (табл. 7.3).

Таблиця 7.3 – Хімічний склад мартенситних сталей, %

Марка сталі	C	Cr	Mn	Si	Ni	Інші елементи
20X13	0,20	12...14	≤ 1	≤ 1	$\leq 0,6$	-
30X13	0,30	12...14	≤ 1	≤ 1	$\leq 0,6$	-
40X13	0,40	12...14	$\leq 0,8$	$\leq 0,8$	$\leq 0,8$	(0,1...0,2) Ti
20X17H2	0,20	16...18	≤ 1	≤ 1	1,5...2,5	(0,1...0,2) Ti
95X18	0,90...1,05	17...19	≤ 1	≤ 1	$\leq 0,6$	-
05X16H4AB	0,04...0,06	15...17	$\leq 0,6$	$\leq 0,8$	3,5...4,5	(0,1...0,15) N (0,07...0,08) Nb

Структура відпалених сталей є легованим феритом з частинками карбіду хрому. Відпалені сталі мають задовільну стійкість проти корозії, але їх міцність невисока (для 30X13 і 40X13 $\sigma_B = 500...540$ МПа). Міцність збільшується після гартування і відпуску. Загартування проводять з

1050...1100° С для розчинення карбіду хрому. Вироби після гартування (нормалізації для тонких перетинів) піддають або низькому (200...400° С), або високому (600...700° С) відпуску.

Сталь 05X16H4АБ містить невелику кількість вуглецю, але додатково легована азотом та ніобієм. Сталь піддають гартуванню з 1000°С і відпуску при 400°С, що викликає дисперсійне твердіння мартенситу за рахунок виділення дрібних і рівномірно розподілених частинок нітридів. Нітриди, на відміну від карбідів, виводять з розчину значно менше хрому, тому сталь при високій міцності ($\sigma_B = 1\ 550$ МПа; $\sigma_{0,2} = 1365$ МПа) і підвищеній пластичності ($\delta = 20\%$) має високу корозійну стійкість.

7.3 Корозійно-стійкі покриття

Металеві і неметалеві корозійно-стійкі покриття є поширеним засобом підвищення довговічності виробів під час роботи в корозійному середовищі. Призначення захисних покриттів – ізолювати основний метал від корозійного середовища. Для здійснення цієї функції захисне покриття повинно бути суцільним, непроникним для корозійного середовища, мати високу адгезію (зчеплення) з металом і однаковий з ним коефіцієнт лінійного розширення.

Захисне покриття за складом може бути металевим, неметалевим (неорганічним – скло, фарфор, цемент, органічним – лак, фарба, мастило, полімерні матеріали), або бути хімічною сполукою (шар оксидів або нітридів).

Неметалеві покриття є речовинами з іонним або молекулярним типом зв'язку, які є за своїми електричними властивостями діелектриками або напівпровідниками. Унаслідок великого провідника електрохімічна корозія в них не розвивається.

Лакофарбові покриття під дією тепла, вологи, сонячного світла здатні до старіння, тобто до структурних змін, які знижують їх захисні властивості. У зв'язку з цим такі покриття потребують періодичного відновлення. У деяких випадках вважають за краще виготовляти деталі й елементи конструкцій цілком з полімерів і пластмас, що забезпечує конструкції довговічність в експлуатації.

Металеві покриття поділяються на анодні та катодні. Катодні покриття виготовляють з більш електропозитивного металу; вони екранують анодні ділянки металу і підвищують електродний потенціал поверхні. Внаслідок високої корозійної стійкості ці покриття довговічні, але не виносять механічних пошкоджень. Якщо є подряпини, то основний метал за наявності

покриття (катода) кородує швидше, ніж без покриття. Застосування катодного покриття в умовах абразивного (тобто під дією гострих часток) зношування неможливе.

Покриття свинцем або оловом (лудіння) для заліза і низьковуглецевої сталі є катодними. Свинець і олово більш електропозитивні метали, ніж залізо в атмосфері повітря, неорганічних і органічних неокислювальних кислотах. Луджену сталь застосовують у харчовій промисловості, а покриття свинцем – у хімічній промисловості.

Анодні покриття виготовляють з більш електронегативного металу. Руйнуючись, він оберігає метал від корозії. При механічних пошкодженнях таке покриття виконує роль додаткового більш електронегативного анода, який забирає велику частку корозійного струму і тим самим захищає основний анод. Пошкоджене анодне покриття саме зазнає корозії, а метал основи, який є катодом, не окислюється.

Анодні покриття застосовують під час атмосферної і морської корозії. Наприклад, анодними для заліза і вуглецевих сталей є покриття цинком або кадмієм.

7.4 Сумісність матеріалів у мікросхемах

В електричних мікросхемах використовують матеріали з різними електричними та корозійними властивостями. Їх безпосередній контакт або порушення правил експлуатації можуть призводити до небажаних явищ.

У разі контакту резистивних плівок із сплавів на основі хрому, танталу та ін. з алюмінієвими провідниками утворюються гальванопари Cr – Al , Ni – Al, дуже чутливі до будь-яких забруднень. Унаслідок електрохімічної корозії алюміній руйнується, що призводить до розриву електричного кола. При підвищеній вологості та високій температурі нестійкими стають ніхромові резистори. Тому дуже важливим є не тільки правильний вибір контактних матеріалів, а й технологія виготовлення та режим експлуатації мікросхем.

У мідному провіднику із срібним покриттям за наявності води та кисню утворюється гальванічний елемент Cu – Ag. Під час корозії утворюються оксиди міді червоного кольору, тому таке явище носить назву «червоної чуми». Для запобігання такого явища використовують срібне покриття на міді з проміжним нікелевим шаром.

У місцях з'єднання золотих провідників з алюмінієвими за підвищеної температури відбувається хімічна реакція $Au + 2Al = AuAl_2$, що призводить до збільшення контактного опору. Сполуки золота з алюмінієм мають майже

чорний колір, тому таке явище називається «пурпуровою або чорною чумою». Процес утворення «пурпурової чуми» прискорюється за наявності кремнію як каталізатора (несумісність матеріалів).

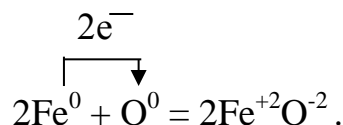
Несумісними є також резистивні плівки на основі SnO_2 з нанесеними на них алюмінієвими контактами. Під час нагрівання SnO_2 відновлюється алюмінієм з утворенням Al_2O_3 , що порушує електричний контакт. Використання проміжного нікелевого шару підвищує надійність контакту.

7.5 Жаростійкі і жароміцні металеві матеріали

Конструкційні металеві матеріали в процесі обробки й експлуатації під час нагрівання в корозійно-активних середовищах піддаються хімічній корозії і руйнуванню.

Хімічна корозія – це руйнування металу внаслідок його взаємодії з середовищем, яке не проводить електричний струм.

Під час хімічної корозії електрони від атома металу переходять безпосередньо до окисника:



Газова корозія є різновидом хімічної і відбувається в газах за високих температур. У більшості випадків це гази, що містять кисень – сухе повітря, вуглекислий газ, чистий кисень. Під впливом гарячих газів відбувається окислення металу з утворенням на його поверхні плівки з продуктів реакції, що називається *окалиною* (рис.7.3). Окалина уповільнює подальше окислення, тобто має захисні властивості.

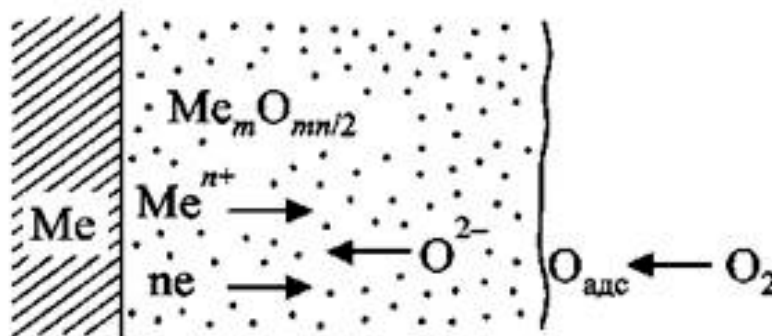


Рисунок 7.3 – Утворення оксидної плівки на поверхні металу

Газова корозія виникає в камерах згоряння, газових турбінах, під час термічної обробки, у нагрівальних елементах тощо. Швидкість окислення

значною мірою залежить від властивостей поверхневих оксидів. Високі захисні властивості забезпечує щільна оксидна плівка, що має високу адгезію (зчеплення) з металом та однаковий з ним термічний коефіцієнт лінійного розширення. На інтенсивність окислення впливає склад і будова оксидної плівки, щільність якої підвищують такі хімічні елементи, як Cr, Si, Al.

До жаростійких (окалиностійких) відносять сталі і сплави, що мають стійкість проти хімічного руйнування поверхні в газових середовищах за температури вище 550°C і під час невеликих навантажень. Здатність сталі чинити опір окисленню при високій температурі називається жаростійкістю (окалиностійкістю). Високу жаростійкість мають сплави на основі заліза та хрому, сплави нікелю, а також сплави на основі металів з високою температурою плавлення, таких, як ніобій, вольфрам, тантал, берилій та ін.

Сталь 15X5 (5 % Cr) жаростійка до 700° С, сталь 12X17 (17 % Cr) – до 900° С, сталь 15X28 (28 % Cr) – до 1100...1150° С. Сплави на нікелевій основі з Cr і Al (ХН70Ю з 26...29 % Cr і 2,8...3,5 % Al) мають жаростійкість до 1200° С.

Жароміцність – здатність матеріалу зберігати необхідну тривалу міцність за високих температур і протистояти повзучості.

Повзучість – це деформація, що безперервно збільшується і завершується руйнуванням під дією постійного навантаження під час тривалого впливу температури. Основним критерієм жароміцності є *межа повзучості* – напруження, що викликає деформацію заданої величини (зазвичай від 0,1 до 1 %) за певний проміжок часу (100, 300, 500, 1000 год) за заданої температури.

Факторами, що сприяють жаростійкості, є:

- висока температура плавлення основного металу;
- наявність у сплаві твердого розчину і дрібнодисперсних зміцнюючих фаз;
- пластична деформація, що викликає наклеп;
- висока температура рекристалізації;
- раціональне легування;
- термічна і термомеханічна обробка;
- введення в жароміцні сталі бору, церію, ніобію, цирконію (у десятих, сотих і навіть тисячних частках).

За температури експлуатації *жароміцні сталі* поділяють на групи:

- для роботи за температури до 350...400° С (звичайні конструкційні сталі – вуглецеві і низьколеговані);

- для роботи за температури 400...550° С (сталі перлітного класу 15ХМ, 12Х1МФ для деталей котлів, труб паропроводів і пароперегрівачів, що навантажені порівняно мало, але працюють до 100 000 год.);

- для роботи за температури 500...600° С (сталі мартенситного класу: високохромисті 15Х11МФ для лопаток парових турбін; сілъхроми 40Х9С2 для клапанів моторів; 20Х12ВНМФ для дисків, роторів, валів);

- для роботи за температури 500...750° С (сталі аустенітного класу: нестаріючі 09Х14Н16В для труб пароперегрівачів високого тиску; старіючі 40Х15Н7Г7Ф2МС для лопаток газових турбін);

- для роботи за температури 800...850 1200° С (жароміцні сплави на нікелевій основі ХН77ТЮР, ХН55ВМТФКЮ для лопаток турбін).

Тугоплавкі метали і їх сплави, кераміка на основі SiC і Si₃N₄, графіт – це матеріали з високою жароміцністю, що застосовуються за температури вище 1000° С.

Жароміцні *сплави на основі алюмінію, магнію і титану* легше сталей, проте вони менш жароміцні.

Жароміцні *нікелеві сплави* містять, як правило, 10...12 % Сг і такі елементи, як W, Мо, V, Со, Al, Ті, В та ін. Нікелеві жароміцні сплави широко застосовують завдяки їх високій міцності, корозійній стійкості та жароміцності. Крім основного призначення – виготовлення лопаток й інших відповідальних деталей сучасних газотурбінних двигунів, ці сплави застосовують для виробництва штампів і матриць гарячого деформування металів. Їх використовують за температур від 750° С, але не вище 950...1000° С. У найбільш жароміцних сплавах, що містять близько 10 % Сг, недолік жаростійкості виправляється хіміко-термічною обробкою деталей, зокрема алітуванням і хромоалітуванням. Жароміцні нікелеві сплави важко піддаються гарячому деформуванню і різанню.

До *тугоплавких* належать метали, у яких температура плавлення перевищує 1700 ° С. Найбільше застосування отримали метали VА підгрупи – V, Nb, Та й метали VIА підгрупи – Сг, Мо, W. Тугоплавкі метали мають міцні міжатомні зв'язки і відрізняються високими температурами плавлення, малим тепловим розширенням, невеликою теплопровідністю, підвищеною жорсткістю. Однак за високих температур усі найважливіші тугоплавкі метали (за винятком хрому) швидко окислюються. Низька жаростійкість – великий недолік тугоплавких металів, тому їх переважно застосовують у електривакуумних приладах.

Механічні властивості тугоплавких металів залежать від способу виробництва і вмісту домішок. Підвищення пластичності вольфраму, молібдену і хрому є актуальним завданням. Домішки титану і цирконію, а також рідкоземельних металів використовують як основний спосіб підвищення пластичності тугоплавких сплавів. Ці домішки активно з'єднуються з домішками втілення і виводять їх з твердого розчину. Частки сполук, що утворюються, шкідливого впливу на пластичність не чинять. Реній різко знижує поріг холодноламкості Mo і W, однак Re – дуже дефіцитний метал.

Сплави на основі ніобію придатні для використання до 1300°C , а під час короткочасної експлуатації витримують температури до 1500°C . Їх перевага – невелика щільність. Сплави на основі молібдену можна використовувати до $1300 \dots 1400^{\circ}\text{C}$, на основі танталу – до 2000°C , а на основі вольфраму – до $2000 \dots 2200^{\circ}\text{C}$. За температур до $1900 \dots 2000^{\circ}\text{C}$ багато сплавів на основі тугоплавких металів більш жароміцні, ніж вольфрам; вище $2000 \dots 2500^{\circ}\text{C}$ нелегований вольфрам є найбільш жароміцним металом.

Графіт і спеціальна кераміка – найбільш важливі неметалеві матеріали, придатні для служби за температур вище 1000°C . У цих матеріалах переважає ковалентний тип зв'язку, і тому лише за температур вище $0,8T_{\text{пл}}$ швидко втрачаються жароміцні властивості.

Графіт – один з перспективних матеріалів високої жароміцності. Унікальною особливістю графіту є збільшення модуля пружності і міцності під час нагрівання. До $2200 \dots 2400^{\circ}\text{C}$ міцність графіту підвищується максимально на 60 %, і лише за більш високих температур він її втрачає. Графіт, що не плавиться, возгоняється при $\sim 3800^{\circ}\text{C}$. Під час нагрівання графіт мало розширюється, добре проводить теплоту і тому стійкий проти теплових ударів. Повзучість у графіту проявляється за температури вище 1700°C і характеризується невеликою швидкістю за $2300 \dots 2900^{\circ}\text{C}$ під дією напружень $30 \dots 10$ МПа відповідно. Серйозним недоліком графіту є легкість окислення, вже за $520 \dots 560^{\circ}\text{C}$ втрата маси становить 1 % за 24 год, тому поверхню графітових виробів захищають покриттями.

Керамічні матеріали на основі SiC, Si₃N₄ і системи Si – Al – O – N, є легкими, міцними і зносостійкими речовинами. Як конструкційні жароміцні матеріали їх починають застосовувати у двигунах внутрішнього згорання для виготовлення поршнів, головок блоку циліндрів й інших теплонапружених деталей. Керамічні деталі здатні працювати за високих температур (Si₃N₄ до 1500°C , SiC до 1800°C), стійкі проти корозії і ерозії, не бояться перегріву і не потребують примусового охолодження. На відміну від графіту, кераміка

менше схильна до окислення і в кілька разів міцніша. Кераміка виготовляється з недефіцитних матеріалів. До недоліків високотемпературної кераміки належать крихкість, складність одержання щільного безпористого матеріалу і труднощі виготовлення деталей. На відміну від кераміки, графіт легше пресується в гарячому стані і добре обробляється різанням.

7.6 Кріогенні сталі і сплави

Холодостійкими називають матеріали, що зберігають достатню в'язкість при низьких температурах від 0 до -269°C ($273\text{...}4\text{ K}$). Впливу низьких температур піддаються сталеві металокопункції (полотно залізниць, труби газо- і нафтопроводів, мости тощо), будівельні машини, автомобілі, вагони в північних районах, що охолоджуються до температур кліматичного холоду (-60°C); обшивка літаків, деталі ракет і космічних апаратів, що охолоджуються від 0°C до температури рідкого кисню (-183°C); спеціальне обладнання фізики низьких температур, деталі, вузли і трубопроводи холодильної та кріогенної техніки, які використовуються для отримання, зберігання і транспортування зріджених газів, що охолоджуються аж до температур рідкого гелію (-269°C).

Критерії холодостійкості матеріалів. Зниження температури експлуатації супроводжується збільшенням статичної і циклічної міцності, зниженням пластичності і в'язкості, підвищенням схильності до крихкого руйнування. Найважливіша вимога, що визначає придатність матеріалу для низькотемпературної служби, – відсутність холодноламкості. Холодноламкість характерна для заліза, сталі, металів і сплавів з ОЦК і ГП решітками. Для надійної роботи матеріалу необхідно забезпечити температурний запас в'язкості. Це досягається тоді, коли поріг холодноламкості матеріалу розташований нижче температури його експлуатації. Необхідний температурний запас в'язкості залежить від чинників, що впливають на схильність до крихкого руйнування (наявності концентраторів напружень, швидкості навантаження, розмірів деталі). Чим більше температурний запас в'язкості, тим менше небезпека крихкого руйнування матеріалу, вище його експлуатаційна надійність. Крім критеріїв холодостійкості, підставою для вибору матеріалу слугують також показники міцності, фізичні і технологічні властивості, сумісність з навколишнім середовищем, вартість матеріалу. Важливим критерієм холодостійкості є в'язкість руйнування K_{1c} в умовах плоскої деформації.

З фізичних властивостей матеріалу найбільш важливі теплове розширення, теплопровідність, теплоємність. Чим менше теплове розширення матеріалу, тим нижче термічні напруження в деталях і конструкціях під час термічних циклів.

Найбільш важливі технологічні властивості – зварюваність і пластичність. Зварювання широко застосовують у виробництві конструкцій і герметичної криогенної апаратури. Пластичність необхідна для виготовлення тонких листів і тонкостінних елементів, менш схильних до крихкого руйнування, ніж масивні деталі.

Сумісність з навколишнім середовищем визначається взаємодією матеріалу з киснем і воднем – найбільш поширеними середовищами в криогенній техніці. У контакті з киснем можливе займання матеріалів (титану, алюмінію та їх сплавів). Водень розчиняється в багатьох металах і викликає окрихчення сталей з ОЦК решіткою і сплавів на основі титану.

Холодостійкі матеріали поділяють на такі *основні групи*: низьковуглецеві сталі з ОЦК і ГЦК структурою, алюміній і його сплави (АМц, АМг, АМг5 і ін.), титан і його сплави (ВТ1, ВТ5, ОТ4 й ін.), деякі пластмаси (фторопласт-4, поліаміди, пористі полістирол і поліуретан). Середньо-вуглецеві покращувані, а також мартенситно-старіючі сталі використовують обмежено, коли до окремих деталей холодильного обладнання висуваються вимоги підвищеної міцності і твердості.

Сталі з ОЦК решітками використовують переважно для роботи в умовах кліматичного холоду. Температурна межа їх застосування обмежується порогом холодноламкості, який залежно від металургійної якості сталі і її структури змінюється від 0 до -60°C . Ефективними заходами зниження порога холодноламкості і підвищення надійності роботи є зменшення вмісту вуглецю, створення дрібнозернистої структури (розмір зерен 10...20 мкм), зниження вмісту шкідливих домішок і їх нейтралізація домішками рідкоземельних металів, а також ванадію, ніобію, титану, легування нікелем і застосування термічного поліпшення.

Аустенітні сталі з ГЦК решіткою зберігають високу пластичність і в'язкість нижче -196°C . Перехід аустеніту в мартенсит за низьких температур небажаний: виникають напруження, з'являється схильність до крихкого руйнування. Стабільність аустеніту забезпечують підвищенням вмісту аустенітоутворюючих елементів (Ni, N, Mn) понад 15 %. Недолік аустенітних сталей – низька границя текучості.

Алюміній і його сплави, не маючи порога холодноламкості, залишаються в'язкими за $-253... -269^{\circ}\text{C}$. Через велике теплове розширення (значну теплопровідність) алюмінію у випадку жорсткого закріплення елементів конструкцій у них неминучі значні термічні напруження. Для їх зменшення застосовують компенсатори деформації або окремі частини конструкції (наприклад, горловини кріостатів) виготовляють з матеріалів з меншою теплопровідністю, наприклад з аустенітних сталей або пластмас.

Титан і його сплави не стають крихкими за температур від -196 до 269°C і через велику питому міцність використовуються в космічній техніці. Широко застосовують технічно чистий титан і його однофазні сплави ВТ5-1, ОТ4. Вони пластичні, легко зварюються і після зварювання не потрібна термічна обробка з'єднань. Міцніші, але менш пластичні сплави ВТ3-1 і ВТ6 з двофазною структурою застосовують за температур до -196°C . Ці сплави зварюються гірше, ніж однофазні, і для їх зварних з'єднань необхідний відпал.

Мідь і її сплави пластичні, не мають порога холодноламкості. Крім того, в'язкість руйнування у них під час охолодження підвищується. Їх застосовують для трубних конструкцій, кріпильних деталей, зварних корпусів, які працюють за температур до -269°C . Через більш високу вартість порівняно з алюмінієм мідь і її сплави все більше замінюють сплавами алюмінію.

Неметалеві холодостійкі матеріали мають більш низьку міцність і ударну в'язкість порівняно з металами. Їх використовують для виготовлення теплової ізоляції, а також окремих деталей і елементів конструкцій. Для теплової ізоляції застосовують спінені полістирол або поліуретан, що відрізняються особливо низькою теплопровідністю ($\lambda = 0,3...0,05 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot^{\circ}\text{C})$). Для деталей і елементів конструкцій використовують пластмаси, наповнені скляним волокном (поліаміди, полікарбонати), а для рухомих ущільнень – фторопласт-4 (до -269°C) і гуми (до -70°C).

Контрольні запитання та завдання

1. Що називається корозією ?
2. Яка корозія називається електрохімічною? Від чого залежить її швидкість?
3. Яке явище називається поляризацією? Як поляризація впливає на швидкість корозії?

4. Що таке хімічна корозія, які методи захисту від неї найбільш ефективні?
5. Охарактеризуйте захисні покриття – металеві та лакофарбові.
6. Охарактеризуйте корозійно-стійкі сталі.
7. Які матеріали називають жаростійкими? Від яких факторів залежить жаростійкість матеріалів?
8. Дайте характеристику жароміцних матеріалів.
9. У чому полягає сумісність матеріалів в електричних мікросхемах?
10. Дайте характеристику криогенних матеріалів.

8 ПОРОШКОВІ МАТЕРІАЛИ ТА ВИРОБИ

Порошкова металургія – це галузь техніки, що займається одержанням порошків з металів і сплавів та виготовленням виробів з цих порошків без розплавлення. Матеріали та вироби, що одержують таким методом, називають порошковими (застаріла назва – металокерамічними).

8.1 Технологія порошкової металургії – загальні відомості

Процес одержання виробів із порошкових матеріалів у загальному випадку складається з таких етапів:

- 1) одержання порошку вихідного матеріалу;
- 2) приготування шихти (змішування порошків у певному співвідношенні);
- 3) пресування порошків у вироби потрібної форми та розмірів;
- 4) спікання сформованих виробів.

Залежно від виду порошкових виробів можливі такі відхилення від типової схеми: поєднання в одному циклі операцій пресування та спікання (гаряче пресування); спікання вільно насипаного порошку (без операції ущільнювання); проведення додаткової обробки (калібрування, хіміко-термічна або механічна обробка, просочування маслом) тощо.

На перший погляд, технологія порошкової металургії здається парадоксальною – спочатку з монолітного матеріалу виготовляють порошок, який потім перетворюють на компактний виріб. Це значно підвищує вартість продукції. Навіщо стільки додаткових операцій, щоб отримати таку ж саму деталь?

Відповідь така – якщо однакові вироби можна одержати за традиційною технологією або методами порошкової металургії, застосовують традиційні методи. Порошкова технологія – для виробів унікальних, з особливими властивостями і величезними можливостями.

8.2 Методи одержання металевих порошків

Металеві порошки складаються з дуже дрібних часточок (0,5...500 мкм) металів, їх оксидів та сплавів. Методи одержання порошків можна поділити на механічні та фізико-хімічні.

Механічні методи (розпилення, подрібнювання, розмелювання, грану-

ляція) характеризуються переробкою матеріалу на порошок практично без зміни його хімічного складу. Ці методи засновані на подрібненні часточок матеріалу шляхом руйнування їх під дією зовнішнього навантаження.

Розпилення рідкого металу струменем повітря або грануляція розплаву у воді є універсальними методами. Вони засновані на швидкому розпиленні й охолодженні розплаву вихідного матеріалу. На сьогодні для отримання металевих порошків використовуються в основному такі варіанти цієї технології.

Контактне охолодження за допомогою водоохолоджуваного диска або барабана (рис. 8.1).

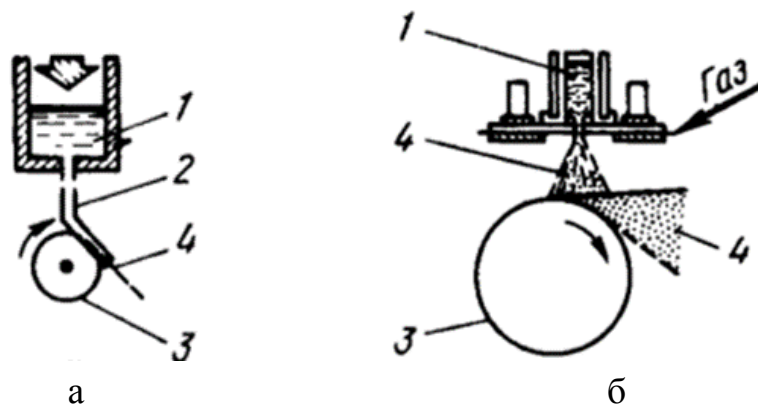


Рисунок 8.1 – Схема установок контактної охолодження: а – лиття струменя металу на обертовий диск; б – розпилення розплаву на обертовий барабан; 1 – розплав; 2 – струмінь розплаву; 3 – диск (валки, барабан); 4 – розпилений порошок

Цей метод заснований на подачі розплавленого матеріалу на водоохолоджуваний диск або барабан, що швидко обертається. Диск (барабан) виготовлений з матеріалів з високою теплопровідністю, найчастіше як такий матеріал використовують мідь. При цьому забезпечується швидкість охолодження до 10^8 К/с. Поверхня барабана або диска виконується шорсткою (зубчастою), оскільки в разі гладкої поверхні забезпечуватиметься отримання фольги, стрічки або дроту товщиною близько 10...50 мкм з аморфною структурою. Одержуваний порошок відрізняється пластівчастою формою частинок. Така форма частинок може призводити до неоднорідної структури й анізотропії властивостей у виробів, сформованих з подібних порошків. У зв'язку з цим одержувані таким методом порошки зазвичай додатково піддають механічному подрібненню. Це і є головним недоліком методу.

Ударне розпилення розплаву. При цьому методі (рис. 8.2) струмінь або краплі розплаву механічно розбиваються на дрібні частинки під час зіткнен-

ня з інтенсивно охолоджуваними металевими лопатками, що швидко обертаються. Забезпечується швидкість охолодження до 10^7 К/с.

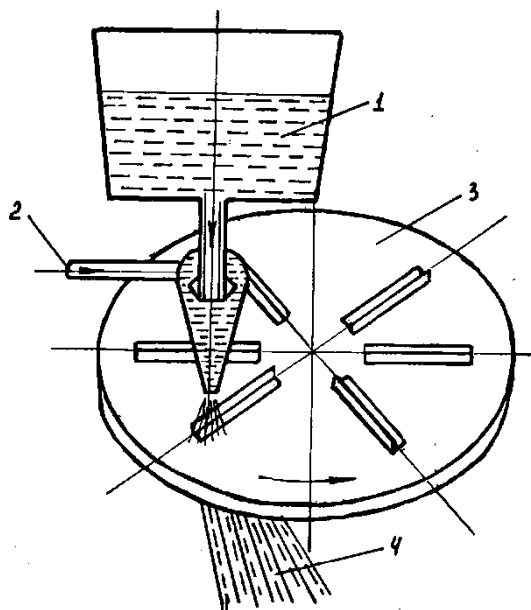


Рисунок 8.2 – Принципова схема процесу ударного розпилення розплаву: 1 – ємність з розплавленим металом, 2 – підведення води або повітря, 3 – диск з лопатками, 4 – порошок

Як і в попередньому методі, частинки порошку мають неправильну форму і для отримання під час подальшого формування якісних виробів з однорідною структурою необхідно додатково піддавати порошок механічному подрібненню.

Електрогідродинамічне розпилення розплаву. У цьому методі для розпилення розплаву використовуються електростатичні сили. Струм розплаву подається в сопло з діаметром отвору близько 80 мкм, перед яким розташований кільцевий електрод. До нього додається постійна напруга 3...20 кВ. У результаті з сопла вилітають позитивно заряджені дрібні краплі розплаву, що утворюють після охолодження частки порошку. Розмір частинок залежно від матеріалу і технологічних параметрів може становити 100 нм...10 мкм. Недоліком цього методу є дуже низька продуктивність (2 г/год з одного сопла).

Технології *випаровування речовини* з допомогою різних високоінтенсивних джерел енергії та подальшого осадження його з парової фази є досить відпрацьованими, легко контролюються і забезпечують високі вимоги щодо чистоти одержуваних порошків, особливо під час використання камер з атмосферою. В останньому випадку найчастіше використовуються вакуумні камери або камери, заповнені інертними газами – гелієм або аргоном, ксеноном. Під час випаровування металів у вакуумі або інертному газі атоми металу, який перейшов у газову фазу (пар), прагнуть до об'єднання в частинки

порядка декількох нанометрів, які потім осідають на основу, що охолоджується. Ця група методів дозволяє отримувати складнолеговані порошки, причому сплави заданого складу можна отримувати як випаровуванням попередньо легованого матеріалу, так і одночасним випаровуванням окремих компонентів. Розмір частинок одержуваних порошків залежно від різновиду методу і технологічних параметрів може становити від 5 до 100 мкм.

Механічне подрібнення частинок матеріалу (попередньо отримані порошки, гранули, розмелені злитки) належить до числа найбільш поширених методів виготовлення порошків. Особливо легко отримувати порошки на основі крихких матеріалів. Порошок пластичних, високоміцних і аморфних матеріалів отримати важче. У цьому випадку зростає небезпека надмірного нагрівання матеріалу і забруднення його продуктами зносу робочих частин технологічного обладнання.

Під час механічного подрібнення з використанням млинів зменшення розмірів частинок матеріалу відбувається в результаті інтенсивного роздавлювання між робочими органами млину (рис. 8.3). Залежно від виду матеріалу і необхідних властивостей порошку використовуються переважно планетарні (рис. 8.3, а), кульові (рис. 8.3, б) і вібраційні (рис. 8.3, в) млини.

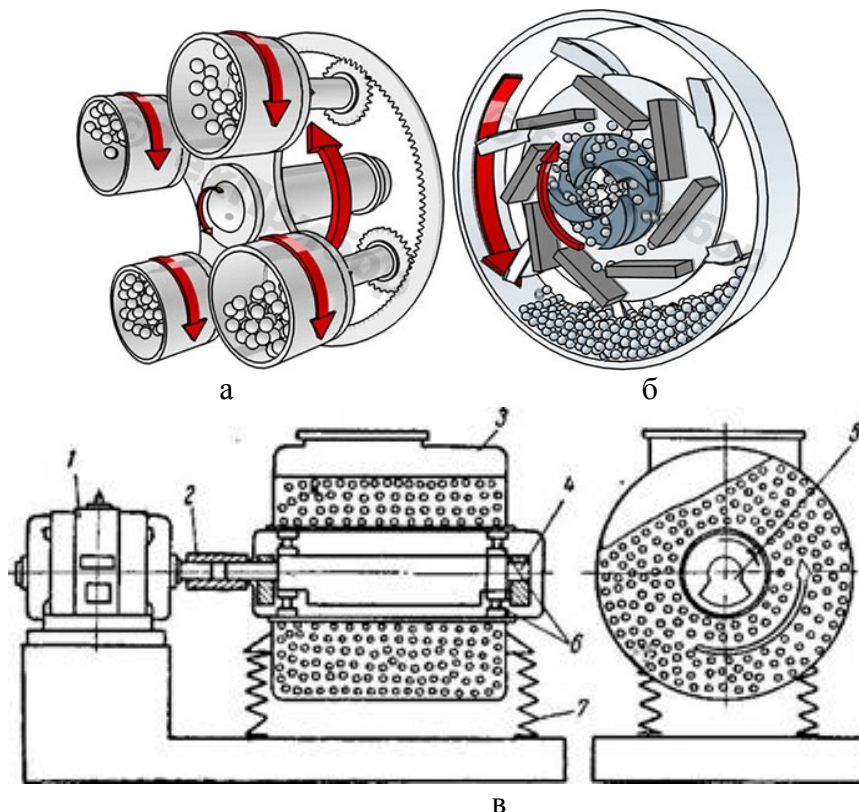
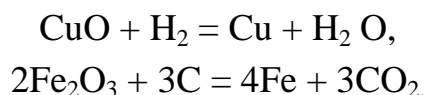


Рисунок 8.3 – Схеми планетарного (а), кульового (б) і вібраційного (в) млинів: 1 – електродвигун; 2 – еластична муфта; 3 – корпус; 4 – вал вібратора; 5 – дебаланс; 6 – підшипники; 7 – пружини

Середній розмір частинок одержуваних порошків може становити від 5 до 200 нм. Механічним подрібненням, як правило, одержують порошки з відходів основного виробництва. Головний недолік методу – забруднення порошку внаслідок зносу робочих частин обладнання.

Фізико-хімічні методи (відновлення оксидів, електроліз водних розчинів, термічна дисоціація карбонільних з'єднань тощо) характеризуються тим, що одержаний порошок за складом суттєво відрізняється від вихідних матеріалів.

Методом відновлення одержують порошки кобальту, вольфраму, молібдену, титану, міді, заліза та ін. металів. Відновниками можуть бути як гази (водень, доменний та конверторний гази), так і тверді речовини (вуглець, магній тощо):

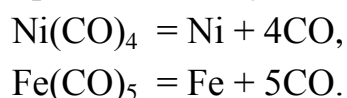


Одержані порошки мають велику схильність до окислення, тому треба передбачати спеціальні заходи щодо їхнього зберігання.

Відновлення оксидів є найбільш продуктивним та економічним з усіх методів одержання металевих порошків. Приблизно 50 % порошків, що застосовуються у промисловості, виготовлені саме цим методом.

Електроліз водних розчинів та розплавів солей полягає у розкладі цих речовин під час пропускання через них постійного електричного струму. Таким методом одержують порошки рідкісних металів (танталу, торію, ніобію, цирконію), а також олова, срібла, заліза, міді. Одержані порошки майже не містять домішок, але внаслідок високих енерговитрат та низької продуктивності процесу мають дуже високу вартість.

Метод дисоціації карбонільних з'єднань заснований на здатності металів за певних умов утворювати з оксидом вуглецю (II) специфічні хімічні сполуки – карбоніли, загальна формула яких $\text{Me}(\text{CO})_n$. Під час нагрівання карбоніл розкладається з утворенням металу та оксиду вуглецю:



Одержаний таким методом метал є дуже дисперсним порошком, що майже не містить домішок.

Недоліками цього методу є висока вартість та токсичність карбонілів.

Як правило, для виготовлення порошкових виробів використовують багатокомпонентні матеріали. Порошки, взяті у певному процентному співвідношенні, ретельно перемішують у млинах протягом декількох годин.

Перемішування запобігає появі термічних напружень, що могли б виникнути під час спікання у хімічно неоднорідному матеріалі. Ефективність перемішування збільшується з використанням порошків однакових розмірів.

8.3 Методи формування виробів

Для одержання виробів заданої форми та розмірів, а також достатньої міцності, металеві порошки піддають пресуванню.

У порошковій металургії сьогодні застосовуються безліч технологій формування. Для пресування порошків найбільш широкого поширення набула технологія одновісного пресування, насамперед, одностороннього пресування в прес-формі (рис. 8.4). Одностороннім пресуванням отримують заготовки простої форми з відношенням висоти до діаметра, меншим одиниці.

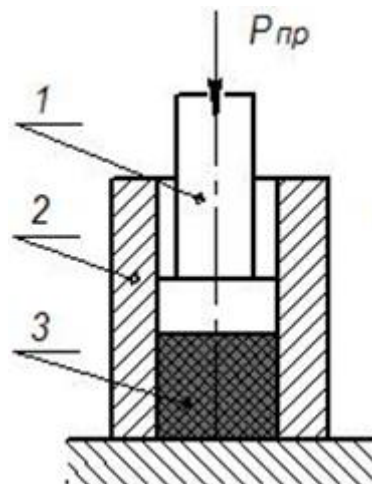


Рисунок 8.4 – Схема одностороннього пресування в прес-формі:
1 – пуансон; 2 – прес-форма; 3 – пресований порошок

Недоліком методу одностороннього пресування в прес-формі є також висока і нерівномірна пористість виробів. Для усунення цього недоліку застосовуються такі методи одновісного деформування, як двостороннє пресування, екструзія і прокатка (рис. 8.5).

Двостороннє пресування (рис. 8.5, а) застосовують для формування заготовок складної форми. У процесі пресування металевих порошків тиск до нього додається з двох протилежних сторін за допомогою двох пуансонів. У цьому випадку необхідний тиск для отримання рівномірної щільності знижується на 30 ... 40 %.

Екструзією називається технологія отримання виробів шляхом продавлювання в'язкого матеріалу або густої пасти через формуючий отвір

(рис.8.5, б). Екструзія може здійснюватися як для компактування вільно засипаних в капсулу порошоків, так і з метою обробки тиском компактних заготовок.

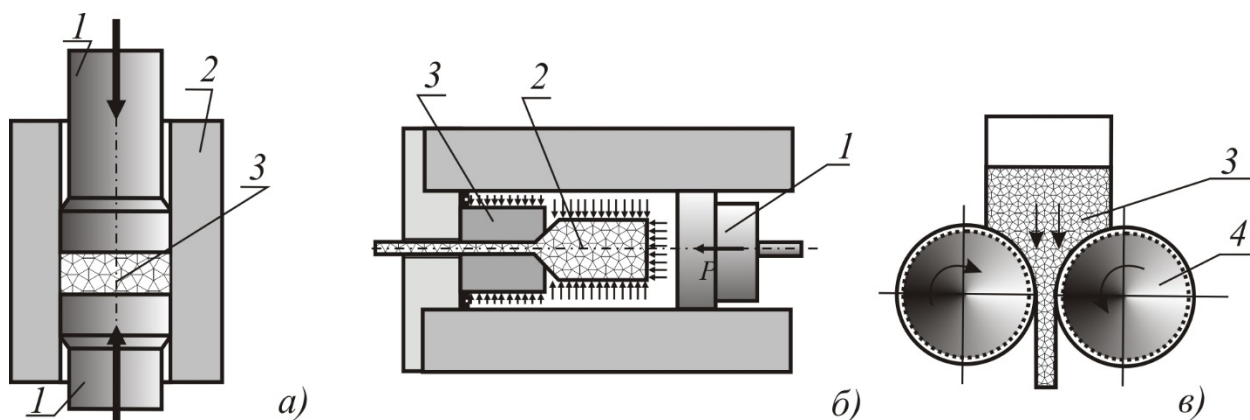


Рисунок 8.5 – Схеми різних способів пресування: а – двостороннє пресування; б – видавлювання (екструзія); в – прокатка; 1 – пуансон, 2 – прес-форма, 3 – порошок; 4 – ролики

В окремих випадках для отримання стрічок застосовують плющення (рис. 8.5, в). Прокатка порошку – це метод отримання заготовок (виробів) з металевому порошку шляхом його обробки з використанням роликів (валків) прокатного стану. На сьогодні прокатку порошоків застосовують для отримання заготовок конструкційних матеріалів (смуги, стрічки й профілі), а також для виробництва фільтрів, електрохімічних електродів й інших пористих виробів. Прокатка порошку забезпечує можливість отримання тонких з великою поверхнею заготовок, що відрізняються ізотропністю властивостей і рівномірністю щільності.

Використовуються також такі методи одновісного пресування, такі, як статичне (пресування в прес-формах або штампування), динамічне (магнітно-імпульсне і вибухове) та вібраційне (ультразвукове) пресування. Використання вібраційного пресування дозволяє в десятки разів зменшити необхідний тиск.

Для отримання високоплотних формовок використовується пресування, при якому умови стиснення матеріалу близькі до всебічного. Ця технологія отримала назву ізостатичного пресування. Існує кілька його варіантів: гідростатичне, газостатичне, квазігідростатичне. Під час ізостатичного пресування порошку його поміщають в еластичну оболонку. Отримувані формовки відрізняються практично однорідною щільністю

(правда, іноді у внутрішніх об'ємах формовки вона трохи менше) і не мають вираженої анізотропії властивостей. Недоліком є достатня складність і дороге обладнання та складність витримання точності розмірів формування.

Метод гарячого ізостатичного пресування вже десятиліття застосовується в промисловості, але він не повною мірою забезпечує зниження матеріаломісткості виробництва, тому що для обробки заготовки до необхідних розмірів і підвищення якості поверхні деталі завжди потрібна додаткова механічна обробка. Вирішуючи завдання підвищення якості деталей у порошкній металургії, технологи поліпшили процес виготовлення форм і спеціального оснащення для формування деталі з порошку. Завдяки використанню комп'ютерного моделювання вдалося підвищити точність виготовлення, а сучасні ультразвукові вібраційні методи допомогли поліпшити щільність засипки порошку в форму. При цьому значно покращилась якість виготовленої деталі.

Гідростатичне пресування (рис. 8.6) проводять з використанням гумових або інших еластичних оболонок товщиною 0,1...2 мм.

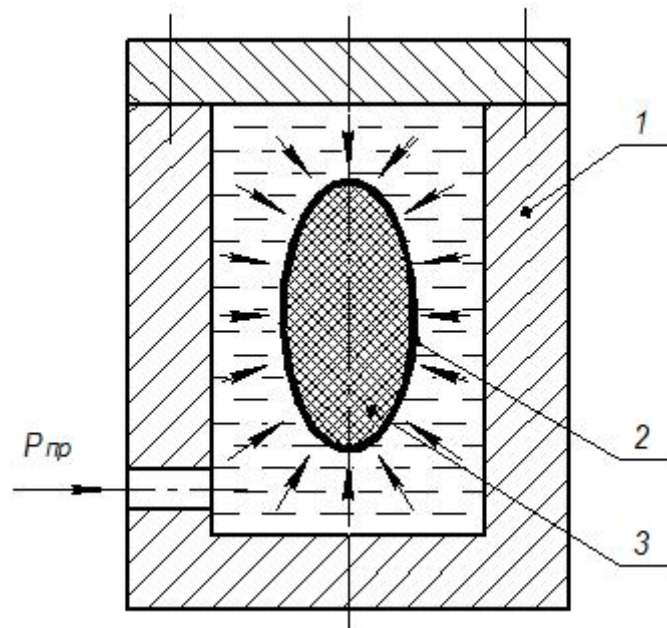


Рисунок 8.6 – Схема гідростатичного пресування: 1 – герметизована камера; 2 – еластична оболонка; 3 – порошок

Оболонку з порошком поміщають в робочу камеру гідростату і нагнітають туди рідину (масло, вода, гліцерин тощо) під високим тиском (від 100 до 1200 МПа). Отримувані формовки можуть мати складну форму.

Газостатичне пресування (рис. 8.7) проводять з використанням металевих оболонок (капсул) з алюмінію або пластичних сталей.

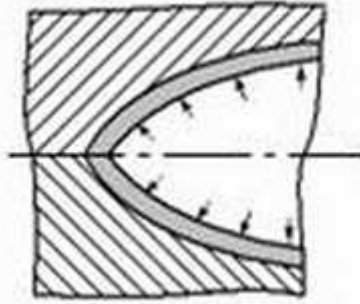


Рисунок 8.7 – Схема газостатичного пресування

Форма оболонок – проста, максимально наближена до готових виробів. Часто газостатичному пресуванню піддають уже отриману раніше іншими методами заготовку. Металеву капсулу поміщають в газостат, в робочій камері якого створюють тиск до 200 ... 300 МПа.

Квазігідростатичне пресування є спрощеним варіантом гідростатичного пресування. Порошок поміщають в еластичні оболонки, пресування яких проводять з одностороннім або двостороннім додаванням тиску у звичайному пресовому обладнанні. Матеріал оболонки (гумова маса, епоксидні смоли тощо) має під тиском поводитися подібно рідині, мати певну гнучкість і не склеюватися з порошком.

Незалежно від методу пресування, між частками порошку утворюється лише механічний контакт, тому міцність формовок невисока.

8.4 Спикання заготовок

Для підвищення твердості та міцності заготовки спікають у захисній або відновній атмосфері за температури, що не перевищує температуру плавлення основного компоненту:

$$T_{сп} = (0,7...0,8)T_{пл} \quad (8.1)$$

де $T_{сп}$ – температура спікання заготовки, К; $T_{пл}$ – температура плавлення основного компоненту, К.

Як правило, спікання триває 1...2 години.

Під час спікання протікають такі складні фізико-хімічні процеси, як дифузія, відновлення поверхневих оксидів, утворення інтерметалідних хімічних сполук. Між частками порошку виникають металеві зв'язки. Спікання супроводжується зменшенням розміру виробів (усадкою). Величина усадки залежить від складу порошку та пористості заготовки і має бути врахована під час конструювання прес-форми та порошкового виробу

(розмір заготовки має відрізнятись від розміру готового виробу на величину усадки).

За необхідності порошкові вироби піддають операціям механічної, термічної або хіміко-термічної обробки, повторному пресуванню та спіканню для одержання виробів складної форми (перше пресування забезпечує лише приблизну форму та розміри), просочуванню маслом тощо.

8.5 Застосування порошкових виробів

Методами порошкової металургії можна одержувати вироби з унікальними властивостями, а також вироби, що не можуть бути одержані іншими методами.

Порошкові матеріали поділяють на пористі та компактні. Пористими називають матеріали, у яких після кінцевої обробки зберігається 10...30% залишкової пористості. Ці матеріали використовують переважно для деталей вузлів тертя та фільтрів.

Антифрикційні порошкові матеріали мають низький коефіцієнт тертя, легко приробляються, витримують значні навантаження і мають високу зносостійкість.

Підшипники виготовляють зі сплавів заліза і 1...7 % графіту (ЖГр1, ЖГр7, ЖГр3) та бронзографіту, що містить 8...10 % олова і 2...4 % графіту (БрОГр10-20, БрОГр8-4 та ін.). Домішки сірки (0,8...1 %) або сульфідів (3,5...4 %), що утворюють сульфідні плівки на контактних поверхнях, поліпшують здатність залізографітових матеріалів до прироблення, зменшують їх зношення. Пористі підшипники, просочені маслом, здатні працювати без додаткового змащування протягом декількох років.

Спечені матеріали на основі заліза та міді використовують і для фрикційних виробів (дисків, сегментів) у гальмівних вузлах. Фрикційні деталі повинні мати високий коефіцієнт тертя, достатню механічну міцність, високу зносостійкість. Для підвищення коефіцієнту тертя до складу фрикційних матеріалів додають карбіди кремнію, бора, тугоплавкі оксиди тощо.

Для роботи в умовах сухого тертя (деталі гальмівних вузлів літаків, гальмівні накладки, деталі зчеплення автомобілів, тягачів) застосовують матеріали на залізній основі. Найбільш поширений з них матеріал ФМК-11 (15 % міді, 3 % азбесту, 3 % оксиду кремнію SiO_2 , 6 % бариту BaSO_4 , решта – залізо). Фрикційні матеріали виготовляють у вигляді тонких секторів, які для зміцнення закріплюють на сталевій основі.

Широко застосовують порошкові матеріали для виготовлення фільтрів. Фільтри у вигляді втулок, труб, пластин з порошків нікелю, заліза, титану, алюмінію, корозійностійкої сталі, бронзи та інших матеріалів із пористістю 45...50 % (розмір пор 2...20 мкм) використовують для очищення рідин та газів від твердих домішок.

Пористість компактних матеріалів, як правило, не перевищує 1...5 %. В електро- та радіотехніці застосовуються порошкові магніти на основі Fe-Ni-Al сплаву (типу альніко тощо), а також магнітні матеріали на основі оксидів заліза та деяких інших металів – ферити. Порошкові магніти властивостями не поступаються литим, а технологічністю перевершують їх. Більш детально властивості магнітних матеріалів будуть розглянуті у IV частині посібника, а зараз ми звертаємо увагу на те, що виготовляють ці вироби за технологією порошкової металургії.

У машинах контактного зварювання, приладах зв'язку застосовуються контакти з порошкових матеріалів на основі тугоплавких металів (вольфраму або молібдену) із міддю (МВ20, МВ40, МВ60, МВ80), сріблом (СМ30, СМ60, СМ80, СВ30, СВ85 та ін.) або з оксидом кадмію (ОК8, ОК12, ОК15). Такі контакти мають високу міцність, електропровідність, електроерозійну стійкість.

Жароміцні дисперсно-зміцнені сплави на основі нікелю, алюмінію, титану, хрому, а також карбідів вольфраму, молібдену та цирконію за своїми властивостями значно перевершують литі жароміцні метали та сплави.

Інструментальні тверді сплави мають високу твердість, тепло- та зносостійкість, тому з них виготовляють різальний та буровий інструмент. Основою твердих сплавів є порошки карбідів тугоплавких металів (WC, TaC, TiC), а зв'язкою – металевий кобальт. Температура спікання твердих сплавів перевищує температуру плавлення зв'язки. Під час спікання розплавлений кобальт заповнює пори, що сприяє підвищенню ударної в'язкості твердих сплавів.

Застосування методів порошкової металургії під час виготовлення деталей та виробів дозволяє збільшити коефіцієнт використання металу та продуктивність праці.

Економічна ефективність порошкової металургії досягається завдяки скороченню або повному виключенню механічної обробки, а також можливості використання відходів виробництва. Внаслідок високої вартості пресформ та порошків виготовлення деталей та інструменту методами порошкової металургії ефективне лише у масовому виробництві.

Контрольні запитання та завдання

1. Що таке порошкова металургія?
2. Якими методами можуть бути одержані металеві порошки?
3. За якою технологією одержують порошкові вироби?
4. Охарактеризуйте порошкові антифрикційні та фрикційні матеріали.
5. Від чого залежить пористість порошкових виробів? Яким методом знижується пористість в інструментальних порошкових матеріалах?
6. У чому переваги та недоліки порошкової металургії?
7. Як застосовуються композиційні та порошкові матеріали та вироби у виробництві електричних та радіотехнічних приладів?

9 КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

9.1 Загальна характеристика та класифікація композиційних матеріалів

Композиційними називають матеріали, до складу яких надходять компоненти, що значно відрізняються за властивостями, не розчиняються один в одному і відокремлюються у матеріалі межею розподілу.

Композиційні матеріали (КМ) відрізняються від звичайних металів та сплавів більш високими значеннями тимчасового опору, циклічної міцності (на 50...100 %), питомої міцності, питомої жорсткості та низькою схильністю до утворення тріщин. Застосування композиційних матеріалів дозволяє підвищити жорсткість конструкцій з одночасним зниженням їх ваги та металоємкості.

Принцип створення композиційних матеріалів запозичений у природи. Стовбури та стеблини рослин, кістки тварин можна вважати природними композиційними матеріалами. У деревині міцні волокна целюлози з'єднані пластичним лінгіном, а у кістках – тверді, але крихкі фосфатні кристали – пластичним колагеном.

Властивості композиційних матеріалів переважно залежать від фізико-хімічних властивостей компонентів та міцності зв'язку між ними. Відмінність композитів від інших матеріалів полягає в тому, що в них проявляються позитивні якості компонентів, а не їх недоліки. Разом із тим, матеріал має властивості, що не притаманні кожному компоненту окремо. Для оптимізації композицій вибирають компоненти, властивості яких значно відрізняються, але доповнюють одна одну.

Будь-який композиційний матеріал складається з матриці та наповнювача (рис. 9.1). Матриця слугує основою композиції. Матриці можуть бути металевими (композиційні матеріали на металевій основі), полімерними, вуглецевими, керамічними (композиційні матеріали на неметалевій основі), а також складатися з різних речовин (поліматричні матеріали). Від властивостей матриці залежить технологія виготовлення матеріалу та його експлуатаційні характеристики.

У матриці рівномірно розподілені інші компоненти (наповнювачі, армуючі компоненти). Саме вони відіграють основну роль у зміцненні композицій. За значеннями міцності, твердості, модуля пружності наповнювачі значно перевершують матеріал матриць. Властивості композицій

залежать також від форми, розмірів, кількості та характеру розміщення наповнювача.

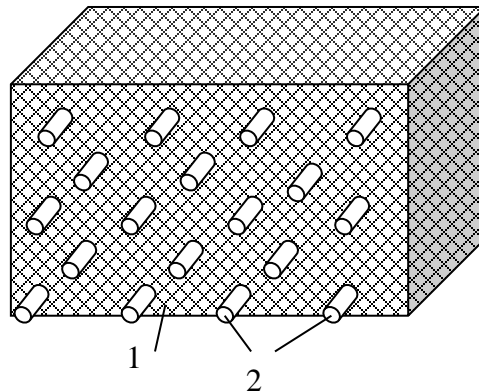


Рисунок 9.1 – Схема композиційного матеріалу: 1 – матриця; 2 – наповнювач

Наповнювач може мати вигляд окремих, дуже дрібних часточок (дисперсно-зміцнені матеріали) або волокон (волокнисті). Волокно може бути дискретним (відношення довжини до діаметра $l/d = 10 \dots 10^3$) та неперервним. Дисперсні частки та дискретні волокна розміщуються у матеріалі хаотично, неперервні – за різними схемами армування (рис. 9.2).

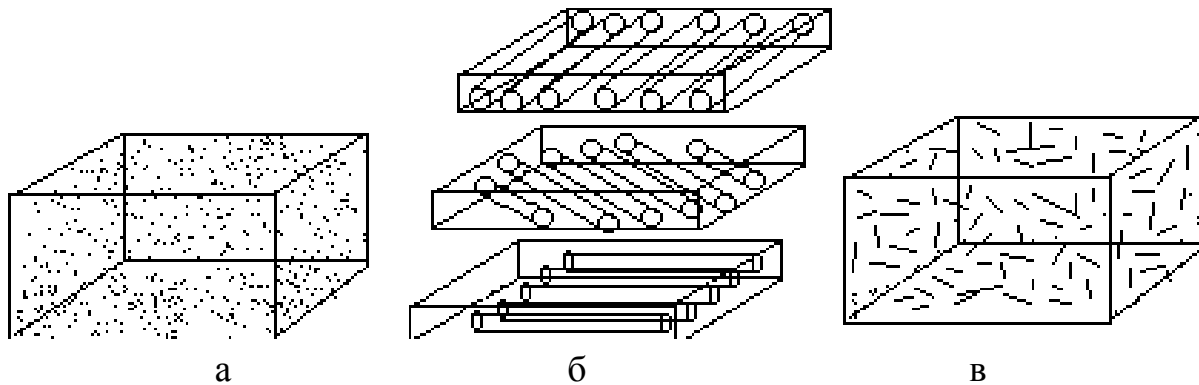


Рисунок 9.2 – Схеми армування композиційних матеріалів: а – дисперсійно-зміцнений матеріал, б – армування неперервним волокном, в – армування дискретним волокном.

Під час одно- та двовісного розміщення наповнювача можливе створення багатошарових композиційних матеріалів. Композиційні матеріали, що містять два чи більше різних наповнювачі, називаються поліармованими.

9.2 Композиційні матеріали на металевій основі

Матеріали на металевій основі мають високу міцність та жароміцність, вони вологостійкі, вогнетривкі, проводять електричний струм. Пластичність таких матеріалів невисока, але армуючі частки зменшують швидкість зростання тріщини і практично повністю виключають раптове крихке руйнування.

У дисперсно-зміцнених матеріалах основні силові навантаження сприймає матриця, а дисперсні частки гальмують переміщення дислокацій у ній. Максимальна міцність досягається при середньому розмірі часток 0,01...0,1 мкм і відстані між ними 0,05...0,5 мкм. Оптимальна кількість зміцнювальної фази не має перевищувати 10...15 об. %.

Дисперсні зміцнювальні частки, що мають високу температуру плавлення (Al_2O_3 , SiO_3 , BN, SiC, HfO_2 , ThO_2), дозволяють зберігати міцність матеріалу до високих температур (до 0,9...0,95 Тпл). Дисперсно-зміцненні композиційні матеріали можуть бути одержані на основі більшості промислових металів та сплавів, але найбільш широко застосовуються композиції на основі алюмінію та нікелю.

Матеріали на алюмінієвій основі САП (спечений алюмінієвий порошок) складаються з алюмінію та дисперсних часток Al_2O_3 , що ефективно гальмують рух дислокацій і підвищують міцність матеріалу. Із збільшенням кількості часток Al_2O_3 підвищується міцність, твердість, жароміцність матеріалу САП та зменшується його пластичність (табл. 9.1).

Таблиця 9.1 – Механічні властивості матеріалів САП

Сплав	Кількість Al_2O_3 , %	σ_B , МПа	$\sigma_B/(\rho g)$, км	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	E, ГПа	$E/(\rho g)$, км
САП-1	6...9	300	11	200	8	67	2400
САП-2	9...13	350	13	280	5	71	2600
САП-3	13...18	400	15	320	3	76	2800
САП-4	18...23	450	17	370	1,5	80	2900

Густина цих матеріалів дорівнює густині алюмінію, вони не поступаються йому у корозійній стійкості і зберігають високі механічні властивості під час роботи до температур 500...560°C (традиційні сплави алюмінію мають жароміцність до 300°C). САП добре деформуються у гарячому стані, задовільно – у холодному, легко обробляються різанням,

задовільно зварюються. Їх використовують для деталей, що працюють за температур до 300...500°C та повинні мати високу питому міцність і корозійну стійкість (поршневі штоки, лопатки компресорів, обмотки трансформаторів в електротехніці). Спечені алюмінієві сплави САС мають приблизно такий склад та властивості: 25...30 % Si, 5...7 % Ni, решта – алюміній; $\sigma_B = 260$ МПа, 1200 НВ, $E = 100$ ГПа, $\delta = 1,5...1$ %. В цих сплавах відсутні ливарні дефекти, структура їх дрібнозерниста. САС застосовують обмежено, в окремих приладах для заміни сталевих деталей.

Для матриць композиційних матеріалів на нікелевій основі використовують чистий нікель або його сплав із хромом – ніхром (Х20Н80). Матеріали з ніхромовою матрицею більш жаростійкі. Зміцнювальні частки – оксиди торію, гафнію тощо. Матеріали на нікелевій основі працюють за температур до 1200...1250°C. Властивості деяких з них наведені у табл. 9.2.

Таблиця 9.2 – Склад та механічні властивості дисперсно-зміцнених композиційних матеріалів на нікелевій основі

Матеріал	Хімічний склад	Механічні властивості		
		σ_B , МПа	$\sigma_B/(\rho g)$, км	δ , %
ВДУ-1	Ni+ 2...3% ThO ₂	700...780	8...10	10...14
ВДУ-2	Ni+3,5...4% HfO ₂	750...850	9...10	8...12
ВДУ-3	Ni+ 20 Cr + 1...3% ThO ₂	700...750	8...9	12...15

Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали найчастіше виготовляють методами порошкової металургії (див. далі).

Волокнисті композиційні матеріали на металевій основі мають більше широке застосування, ніж дисперсно-зміцнені. Найбільш перспективними матеріалами для матриць є метали з невеликою густиною (Al, Mg, Ti, Be) та сплави на їх основі, а також нікель – основний компонент жароміцних сплавів. Для армування матриці використовуються волокна або ниткоподібні кристали чистих елементів та тугоплавких з'єднань (B, C, Al₂O₃, SiC та ін.), а також дріт із металів та сплавів (Mo, W, Be, високоміцна сталь). Розрахунки свідчать, що чим більше відношення довжини волокна до діаметра (l/d), тим вище ступінь зміцнення композиційного матеріалу. Для зміцнення матеріалів на основі алюмінію застосовують борні ($\sigma_B = 2500...3500$ МПа, $E = 380...420$ ГПа) та вуглецеві ($\sigma_B = 1400...3500$ МПа, $E = 160...450$ ГПа) волокна, волокна тугоплавких з'єднань, а також високоміцний сталевий дріт ($\sigma_B = 3800$ МПа, $E = 200$ ГПа). Властивості деяких волокнистих композицій наведені у табл. 9.3.

Таблиця 9.3 – Склад та механічні властивості волокнистих композиційних матеріалів на металевій основі

Матеріал	Склад	Механічні властивості					
		ρ , кг/м ³	σ_B , МПа	σ_{-1} , МПа	E, ГПа	$\sigma_B/\rho g$, км	E/ ρg , км
ВК1-А	Al/борне волокно	2650	1200	600	240	45	9000
ВКУ-1	Al/вуглецеве волокно	2250	950	200	270	42	12000
КАС1-А	Al/сталевий дріт	4800	1600	350	120	33	2000
ВКН-1	Ni/вольфрамове волокно	-	700	150	-	-	-
ВКМ-1	Mg/борне волокно	2200	1250	-	200	57	-
ВКН-3	Mg/вуглецеве волокно	1800	750	-	140	46	-
ВКТ	Ti/берилієвий дріт	4050	1050	-	180	23	4000
ВКТ	Ti/молібденовий дріт	6250	1400	-	200	22	3800

Застосування замість чистого алюмінію сплаву В95, здатного до термічного зміцнення, дає додатковий ефект підвищення міцності композиції. Кількість наповнювача становить 35...50 %.

Найбільш економічним є армування алюмінію сталевим дротом (КАС). Властивості таких композицій наближаються до властивостей титанових сплавів. Армування волокнами бору, вуглецю або оксиду алюмінію значно збільшує вартість, але підвищує механічні властивості, насамперед тимчасовий опір та модуль пружності. Матеріали, армовані бором (ВКА), зберігають свої властивості до 500⁰ С.

Матеріали, армовані вуглецем (ВКУ), більш економічні і легкі, ніж ВКА, але мають низьку технологічність.

Матеріали на магнієвій основі (ВКМ) мають більш високу питому міцність, ніж сплави магнію. Армування титанового сплаву ВТ6 молібденовим дротом дозволяє підвищити максимальні робочі температури з 450...500⁰С до 800⁰С. Композиційні матеріали на нікелевій основі працюють за температур до 1000...1100⁰С. Перспективним вважається їх армування нитковидними кристалами з оксиду та нітриду алюмінію, карбіду та нітриду кремнію, карбіду бору, що мають дуже високі механічні властивості ($\sigma_B = 15000...28000$ МПа, E = 400...600 ГПа).

9.3 Композиційні матеріали на неметалевій основі

Композиції на неметалевій основі мають низьку густину, високо-технологічні, мають високу корозійну стійкість, гарні теплоізоляційні та амортизаційні характеристики, а в окремих випадках більш високі значення питомих міцності та жорсткості, ніж композиційні матеріали на металевій основі. До недоліків більшості композицій на неметалевій основі слід віднести низьку міцність зчеплення волокна з матрицею, різке зниження міцності з підвищенням температури до 100...200° С та відсутність здатності до зварювання.

За характером наповнювача композиції поділяють на скловолокніти, карбоволокніти, бороволокніти та органоволокніти. В останніх матеріалах використовують еластичні (лавсан, капрон, нітрон) та жорсткі (ароматичний поліамід, вініл) синтетичні волокна. Властивості деяких матеріалів з полімерною матрицею наведені у табл. 9.4.

Таблиця 9.4 – Механічні властивості композиційних матеріалів із полімерною матрицею

Матеріал	ρ , кг/м ³	σ_B , МПа	σ_{-1} , МПа	δ , %	E, ГПа	$\sigma_B/\rho g$, км	E/ ρg , км
Скловолокніти	2200	2100	-	1...3	70	96	3200
Карбоволокніти:							
КМУ-1л	1400	650	300	0,5	120	46	8600
КМУ-1у	1470	1020	500	0,6	180	70	1200
КМУ-1в	1550	1000	350	0,6	180	65	1150
КМУ-2в	1300	380	135	0,4	81	30	6200
Бороволокніти:							
КМБ-1к	2000	900	350	0,4	214	43	10700
КМБ-2к	2000	1000	400	0,3	260	50	13000
КМБ-3к	2000	1300	420	0,3	260	65	12500
Органоволокніти:							
з еластичним зміцнювачем	1150... ...1300	100... ...190	100	10...20	2,5...8	8...15	220... ...600
з жорстким зміцнювачем	1200... ...1400	650... ...700	-	2...5	35	50	2700

Серед неметалевих композиційних матеріалів найбільш часто застосовуються композиції з полімерною матрицею: епоксидною, фенолформальдегідною та поліамідною. Для зміцнення використовуються високоміцні та високомодульні вуглецеві, борні, скляні та органічні волокна у вигляді ниток, джгутів, стрічок, нетканих матеріалів. Кількість неперервних волокон не має перевищувати 60...80 % від загального об'єму композиції, дискретних – 20...30 %.

Скловолокніти порівняно з іншими композиціями на неметалевій основі мають найбільшу міцність. Тимчасовий опір їх підвищується в залежності від кількості наповнювача (скловолокна).

Максимальна міцність досягається за рахунок зменшення діаметру волокон, нанесення на них спеціальних покриттів, додаткового введення у матрицю монокристалів оксиду алюмінію. Матеріали з дискретним волокном зміцнюються менш ефективно, але з них можна виготовляти деталі складної конфігурації зі сталевією арматурою. До таких матеріалів належать АГ-4В, а також ДСВ (дозоване скловолокно), який застосовується для виготовлення силових деталей електротехнічного обладнання. Матеріали з наповнювачем із склотканини використовують для виготовлення простих за формою виробів великого розміру (кузова автомобілів, корпусу човнів, приладів тощо).

Скловолокніти можуть працювати за температур від -60°C до 200°C , а також у тропічних умовах. Вони технологічні, мають невисоку вартість, за величиною питомої жорсткості перевершують леговані сталі, алюмінієві, титанові та магнієві сплави. Іонізуюче випромінювання не впливає на механічні та електричні властивості скловолокнітів.

Карбоволокніти – це композиції, що складаються з полімерної матриці та наповнювача у вигляді вуглецевих волокон (карбоволокон). Карбоволокніти мають низькі тепло- та електропровідність, високу границю витривалості σ_R , зберігають свої властивості за дуже низьких та підвищених (до 300°C) температур. Це водо-, хімічно- та радіаційно стійкі матеріали. Карбоволокніти застосовують в авто- та суднобудуванні (кузови спортивних автомобілів, шасі, гребні, гвинти), із них виготовляють панелі опалення, спортивний інвентар, частини ЕОМ, деталі авіаційної техніки, рентгеновського устаткування. Карбоволокніти з вуглецевою матрицею застосовуються для теплового захисту, дисків авіаційних гальм, хімічно стійкої апаратури.

Бороволокніти є композиціями з полімерною матрицею і наповнювачем – борним волокном та характеризуються високими

значеннями міцності, твердості й модуля пружності, низькими тепло- і електропровідністю, здатністю працювати за температур до 250...300⁰ С. Бороволокніти мають високий опір втоми, стійкі проти дії радіації, вологи, органічних розчинників та паливомастильних матеріалів. Вироби з бороволокон застосовують в авіаційній та космічній техніці (профілі, панелі, ротори та лопатки компресорів, лопасті гвинтів і трансмісійні вали вертольотів).

Органоволокніти мають високу питому міцність у поєднанні з достатньою пластичністю та ударною в'язкістю. Це матеріали, стійкі в агресивному середовищі, із низькими тепло- та електропровідністю. Органоволокніти здатні тривалий час працювати за температур до 100 ...150⁰ С, а матеріали з поліімідною матрицею – до 200...300⁰ С. Наповнювачем в органоволокнітах є синтетичні (органічні) волокна.

Органоволокніти застосовуються як електроізоляційні та конструкційні матеріали в електрорадіопромисловості, авіаційній техніці, автомобілебудуванні, із них виготовляють труби, резервуари для хімічних речовин, елементи антикорозійного захисту тощо.

Галузі застосування композиційних матеріалів не обмежені. Насамперед, вони використовуються в авіації, ракетній та космічній техніці, де особливо велике значення мають високі питома міцність та питома жорсткість цих матеріалів. З композиційних матеріалів виготовляють високонавантажені деталі літаків та вертольотів (горизонтальні стабілізатори, закрилки, радіопрозори обтікачі, лонжерони тощо), двигунів (корпуси та камери згоряння, лопатки компресора та турбін тощо), деталі космічної техніки, що піддаються нагріванню. Застосування композиційних матеріалів у конструкціях літальних апаратів зменшує їх масу на 30...40 %, збільшує корисне навантаження без зниження швидкості та дальності польоту.

Композиційні матеріали мають електроізоляційні (органоволокніти), антифрикційні (карбоволокніти) властивості, вони використовуються в будівництві, електротехніці, мікроелектроніці та інших галузях техніки.

Використання композиційних матеріалів забезпечує якісний стрибок у збільшенні потужності двигунів, енергетичних та транспортних установок, зменшенні ваги машин та пристроїв.

Контрольні запитання та завдання

1. Які матеріали називають композиційними? У чому полягають особливості композиційних матеріалів?
2. Яку будову мають композиційні матеріали?

3. Охарактеризуйте композиційні матеріали на металевій основі.
4. Як залежить міцність композиційних матеріалів на металевій основі від їх складу?
5. Охарактеризуйте композиційні матеріали на неметалевій основі.
6. Де в оптоелектронній техніці застосовуються композиційні матеріали?

10 НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ

10.1 Основи класифікації наноматеріалів

На сьогодні існує кілька підходів до того, як визначати, що таке наноматеріали. Згідно із найбільш поширеною теорією, *наноматеріали* – матеріали, що містять структурні елементи, геометричні розміри яких хоча б в одному вимірі не перевищують 100 нм, і мають якісно нові властивості, функціональні та експлуатаційні характеристики. Відповідно до такого підходу матеріали з характерним розміром елементів структури до 100 нм називають наноструктурними (або інакше нанофазними, нанокристалічними, супрамолекулярними).

Вибір такого діапазону розмірів не випадковий, а визначається існуванням ряду розмірних ефектів і збігом розмірів кристалітів з характерними розмірами для різних фізичних явищ. Він зумовлений тим, що помітні і цікаві з технічної точки зору зміни фізико-механічних властивостей матеріалів (міцності, твердості, коерцитивної сили тощо) починаються зі зниженням розмірів зерен до 100 нм.

Наноматеріали можна розділити на чотири основні категорії. *Перша категорія* містить матеріали у вигляді твердих тіл, розміри яких в одному, двох або трьох вимірах не перевищують 100 нм. До таких матеріалів можна віднести нанорозмірні частинки (нанопорошки), нанопроволоки і нановолокна, дуже тонкі плівки (товщиною менше 100 нм), нанотрубки тощо. Такі матеріали можуть містити від одного структурного елемента або кристалітів (для частинок порошку) до кількох їх шарів (для плівки). У зв'язку з цим першу категорію можна класифікувати як наноматеріали з малою кількістю структурних елементів або наноматеріали у вигляді нановиробів.

Друга категорія містить в себе матеріали у вигляді малорозмірних виробів з характерним розміром в зразковому діапазоні 1 мкм ... 1 мм. Зазвичай це дроти, стрічки, фольги. Такі матеріали містять уже значну кількість структурних елементів і їх можна класифікувати як наноматеріали з великою кількістю структурних елементів (кристалітів) або наноматеріали у вигляді мікровиробів.

Третя категорія є масивними (або інакше об'ємними) наноматеріалами з розмірами виробів з них у макродіапазоні (більше декількох мм). Такі матеріали складаються з дуже великої кількості нанорозмірних елементів

(кристалітів) і фактично є полікристалічними матеріалами з розміром зерна 1 ... 100 нм. У свою чергу третю категорію наноматеріалів можна поділити на два класи. У перший клас входять однофазні матеріали (мікроструктурно однорідні матеріали), структура і/або хімічний склад яких змінюється за обсягом матеріалу тільки на атомному рівні. Їх структура, як правило, знаходиться в стані, далекому від рівноваги. До таких матеріалів належать, наприклад, стекла, гелі, пересичені тверді розчини. До другого класу можна віднести мікроструктурно неоднорідні матеріали, які складаються з нанорозмірних елементів (кристалітів, блоків) з різною структурою і/або складом. Це багатофазні матеріали, наприклад, на основі складних металевих сплавів.

До четвертої категорії належать композиційні матеріали, що містять у своєму складі компоненти з наноматеріалів. При цьому як компоненти можуть виступати наноматеріали, віднесені до першої категорії (композити з наночастинками і/або нановолокнами, вироби зі зміненим іонною імплантацією поверхневим шаром або тонкою плівкою) і другої категорії (наприклад, композити, зміцнені волокнами і/або частками з наноструктурою, матеріали з модифікованим наноструктурним поверхневим шаром або покриттям). Можна виділити також композиційні матеріали зі складним використанням наноконпонентів.

10.2 Основні типи структур наноматеріалів

Властивості наноматеріалів значною мірою визначаються характером розподілу, формою і хімічним складом кристалітів (нанорозмірних елементів), з яких вони складаються. У зв'язку з цим доцільно класифікувати структури наноматеріалів за цими ознаками (табл. 10.1).

До першої належать такі матеріали, у яких хімічний склад кристалітів і границь розділу однакові. Їх називають також однофазними. Прикладами таких матеріалів є чисті метали з нанокристалічною рівновісною структурою і шаруваті полікристалічні полімери.

До другої групи належать матеріали, у яких склад кристалітів різниться, але границі є ідентичними за своїм хімічним складом.

Третя група містить наноматеріали, у яких як кристаліти, так і границі мають різний хімічний склад.

Таблиця 10.1 – Основні типи структури наноматеріалів

Характер розподілу компонентів	Кристалічний			Матричний
	Склад кристалітів та границь однаковий	Склад кристалітів різний при однаковому складі границь	Склад кристалітів та границь різний	
Хімічний склад				Кристаліти розподілені в матриці іншого складу
Форма кристалів				
Шарувата				
Волокниста				
Рівновісна				

Четверту групу становлять наноматеріали, в яких нанорозмірні виділення (частки, волокна, шари) розподілені в матриці, що має інший хімічний склад. До цієї групи належать, зокрема, дисперсно-зміцнені матеріали.

10.3 Методи одержання наноматеріалів

Основні методи одержання наноматеріалів можна розділити на ряд технологічних груп:

- 1) методи на основі порошкової металургії;
- 2) методи, в основі яких лежить отримання аморфних структур;
- 3) поверхневі технології (створення покриттів і модифікованих шарів з наноструктурою);
- 4) методи, засновані на використанні інтенсивної пластичної деформації;

5) комплексні методи, які використовують послідовно або паралельно кілька різних технологій.

Методи порошкової металургії. Ці методи можна умовно поділити на дві групи – методи одержання нанопорошків і методи компактування з них виробів. Ряд методів може залежно від їх варіантів використовуватися і для отримання нанопорошків і для формування об'ємних виробів.

Можна виділити ряд загальних підходів, які є характерними для всіх методів одержання нанопорошків і відрізняють їх від методів одержання звичайних порошків:

- 1) висока швидкість утворення центрів зародження частинок;
- 2) мала швидкість росту частинок;
- 3) максимальна величина одержуваних частинок не більше 100 нм;
- 4) вузький діапазон розподілу частинок за розмірами;
- 5) стабільність отримання частинок заданого розмірного діапазону;
- 6) відтворюваність хімічного і фазового складу частинок;
- 7) підвищені вимоги до контролю і управління параметрами процесу одержання.

Усі групи методів одержання нанопорошків можна умовно розділити на дві групи. До першої групи можна віднести технології, засновані на хімічних процесах, а до другої – на фізичних процесах.

Методи, засновані на *хімічних процесах*, містять термічне осадження з парової фази, високоенергетичний синтез, осадження із розчинів, термічне розкладання нестабільних сполук, відновлювальні процеси.

Методи, *засновані на фізичних процесах*, більш чисельні. До них відносять групу методів фізичного осадження з парової фази, методи розпилення розплаву, механічне подрібнення.

Одержаний порошок компактують у виріб. Компактування є технологічним процесом, у результаті якого з порошку отримують готову деталь. Процес зазвичай проводять у дві стадії: формування і спікання. У ряді методів забезпечується поєднання цих стадій в одну. Для отримання об'ємних наноматеріалів з порошків переважно використовується формування за кімнатної температури з подальшим спіканням.

Контрольована кристалізація з аморфного стану є одним із способів отримання масивних наноматеріалів. Метод полягає в отриманні аморфного матеріалу, а потім його кристалізації в умовах контрольованого нагрівання.

Метод перспективний для матеріалів різноманітного призначення (магнітних, жароміцних, зносостійких тощо) і на різних основах (залізо,

нікель, кобальт, алюміній). Недолік методу полягає в тому, що отримання нанокристалічного стану тут менш імовірно, ніж мікрокристалічного.

Отримання аморфних металів можливо дробленням вихідного кристалічного тіла з отриманням аморфної структури. Цей шлях передбачає порушення регулярного розташування атомів у кристалічному тілі в результаті зовнішніх впливів на кристал і перетворення твердого кристалічного тіла на тверде аморфне.

Оскільки аморфний метал з термодинамічної точки зору є вкрай нерівноважною системою, що має велику надлишкову енергію, то його отримання, на відміну від отримання кристалічного металу, вимагає проведення нерівноважних процесів. Термодинамічно нерівноважний аморфний (і нанокристалічний) метал можна отримати з будь-якої рівноважної фази. Найбільш широко використовуються такі методи: високошвидкісне іонно-плазмове і термічне напилення матеріалу на охолоджувану рідким азотом підкладку (дозволяє отримувати шари товщиною до 5 мм); хімічне або електролітичне осадження іонів металів на підкладку; оплавлення тонких поверхневих шарів деталей лазерним променем; лазерна обробка суміші порошків у разі швидкого відведення тепла від розплаву; гартування з рідкого стану.

Типовим представником методів отримання наноматеріалів є метод *інтенсивної пластичної деформації* (ІПД) кристалічних металів. Інтенсивною називається деформація з великими (1 ... 10 або 100 ... 1000 %) ступенями і при великих (кілька гігапаскалів) прикладених тисках, а також відносно невисоких (нижче $\sim 0,4$ Тпл) значеннях температури. При цьому наноструктура виходить в об'ємній заготівлі вихідного матеріалу шляхом подрібнення зерен до нанорозмірів.

Пластична деформація відома як ефективний засіб формування структури металів, сплавів і деяких інших матеріалів. У процесі деформації підвищується щільність дислокацій, точкових дефектів і дефектів упаковки. Сукупність цих змін сприяє утворенню специфічної мікроструктури. Основні закономірності формування структури в процесі пластичної деформації визначаються поєднанням параметрів вихідного структурного стану матеріалу і конкретними умовами деформування, а також механікою процесу деформації. За інших рівних умов основна роль у формуванні структури і властивостей матеріалу належить механіці процесу деформації – якщо вона забезпечує однорідність напруженого і деформованого станів по всьому об'єму матеріалу, то процес деформації є найбільш ефективним.

В основі методу отримання субмікрокристалічних матеріалів шляхом інтенсивної пластичної деформації лежить формування сильно фрагментованої і розорієнтованої структури, що зберігає в собі залишкові ознаки рекристалізованого аморфного стану.

Ця група методів дозволяє отримувати об'ємні безпористі металеві наноматеріали. Слід, однак, відзначити, що діапазон розмірів зерен матеріалів, одержуваних розглянутими методами, як правило, становить все ж більше 100 нм. Структура, що отримується під час інтенсивної пластичної деформації, відрізняється сильною нерівноважністю через малу щільність вільних дислокацій і переважно великокутовий характер границь зерен. Тому для оброблених виробів застосовують додаткову термообробку або додаткове пластичне деформування за підвищених температур і великої міри деформації.

Найбільш поширені два методи ІПД: рівноканальне кутове (РКУ) пресування і крутіння під високим тиском, проте існує і ряд інших: всебічне кування, РКУ-витяжка, гвинтова екструзія тощо. Сутність цих методів полягає в багаторазовій інтенсивній пластичній деформації зсуву оброблюваних матеріалів.

Наноорієнтовані технології обробки поверхні пов'язані зі створенням на поверхні матеріалів, особливо металевих, модифікованих шарів, достатньо вивчені, відпрацьовані і широко застосовуються на практиці. Багато з таких методів або їх удосконалених варіантів можуть розглядатися як методи нанотехнології, оскільки дозволяють створювати нанорозмірні та/або наноструктурні шари на поверхні матеріалів, композиційні матеріали з наноконпонентів, а в ряді випадків і наноматеріали у вигляді нано- і мікрровиробів.

Найбільш поширеним методом створення наноструктурованих поверхонь є осадження з парової фази. Спочатку матеріал для покриття переводиться з конденсованого стану в стан пари, потім проводиться його транспортування до підкладки (матеріалу, на який наноситься покриття), де відбувається осадження матеріалу покриття з парової фази і формування покриття. Використання вакууму полегшує перехід матеріалу в парову фазу. Одним з перспективних джерел нагрівання є лазерний промінь. Процес може проводитись як у тиглі, так і без нього.

Нагрівання в тиглі лазерним випромінюванням дозволяє випаровувати широку гаму матеріалів. Цей метод може використовуватися для випаровування матеріалів з відносно невисокою температурою випаровування, яка визначається температурною та хімічною стійкістю матеріалу тигля.

Важливою умовою вибору матеріалу для тигля є відсутність хімічної взаємодії між ним і речовинами, що випаровуються, за високих температур.

Використання потужного лазерного випромінювання (імпульсного або безперервного) дозволяє уникнути більшості температурних і хімічних обмежень і усуває потребу в тиглях. Практично миттєве випаровування речовини дозволяє зберегти співвідношення хімічних компонентів у плівці, що осаджується, таким же, як і у речовині, що випаровується. До недавнього часу застосування лазерного випромінювання з цією метою стримувалося високою вартістю потужних імпульсних і безперервних лазерів і складністю юстування оптичних систем для транспортування, фокусування і наведення лазерних променів.

Контрольні запитання і завдання

1. Якими особливостями характеризуються наноструктури?
2. На які основні категорії можна розділити наноматеріали? Охарактеризуйте кожну категорію.
3. Назвіть основні методи одержання наноматеріалів.
4. Чим визначаються властивості наноматеріалів?
5. Яка класифікація наноматеріалів за формою кристалітів?
6. Яка класифікація наноматеріалів за хімічним складом кристалітів?
7. На які технологічні групи можна розділити методи одержання наноматеріалів?
8. Охарактеризуйте лазерні методи створення наноматеріалів.

11 НАНОСТРУКТУРОВАНІ СЕРЕДОВИЩА

11.1 Наноточки, нанотрубки, нановолокна

Наноточки є нанорозмірними частинками, що складаються з однорідного матеріалу, зазвичай майже сферичні або кубічні, регулярно розташовані на підкладці. Найбільший практичний інтерес становлять магнітні й напівпровідникові наноточки. Останні називаються також *квантовими точками*. Простіше кажучи, квантова точка – це напівпровідник, електричні характеристики якого залежать від його розміру та форми. Чим менше розмір кристала, тим більше відстань між енергетичними рівнями. Наприклад, під час переходу електрона на нижчий енергетичний рівень, випускається фотон; оскільки можна регулювати розмір квантової точки, то можна змінювати енергію фотона, що випускається, а отже, і колір світла, що випускається квантовою точкою. Електронні та оптичні властивості квантових точок займають проміжне положення між об'ємним напівпровідником і дискретною молекулою.

Основна перевага квантової точки полягає в можливості високоточного контролю над її розміром, це робить можливим дуже точний контроль над провідністю. Квантові точки різних розмірів можуть бути зібрані в градієнтні багатошарові наноплівки. Такі структури використовуються для виготовлення світлодіодів та напівпровідникових лазерів. Досліджуються також можливості застосування квантових точок як біомаркерів для візуалізації в медицині і кубітів для квантових обчислень.

Нанотрубки – ниткоподібні вуглецеві наночастинки з протяжними внутрішніми порожнинами, а *нановолокна* – ниткоподібні наночастинки без таких порожнин.

Вуглець є досить поширеним елементом. До 1985 року про вуглець було відомо, що він може існувати в природі в двох алотропних станах: 3D формі (структура алмазу) і шаруватій 2D формі (структура графіту). У 1985 р. Харольдом Крото і Річардом Смоли під час дослідження парів графіту, отриманих випаровуванням лазерним променем при тривалості лазерного імпульсу 5нс з поверхні обертового графітового диска, були відкриті *фулерени* – 0D форма, що складається з 60 атомів вуглецю. Це відкриття було удостоєне в 1996 р. Нобелівської премії з хімії. У 1991 р Іжіма виявив нову 1D форму вуглецю – довгасті трубчасті вуглецеві утворення, названі «нанотрубками». Основним елементом таких структур є графітова куля – поверхня, викладена правильними п'яти-, шести- і семикутниками (пентаго-

нами, гексагонами і гептагонами) з атомами вуглецю, розташованими у вершинах. У разі фулеренів така поверхня має замкнуту сферичну або сфероїдальну форму, кожен атом пов'язаний з 3 сусідами і зв'язок цей sp^2 . Під час подальших досліджень цих утворень з'ясувалося, що найбільш стабільними з виявлених сполук виявилися молекули з великим парним числом атомів, що насамперед складаються з 60 і 70 атомів – C_{60} і C_{70} (рис. 11.1).

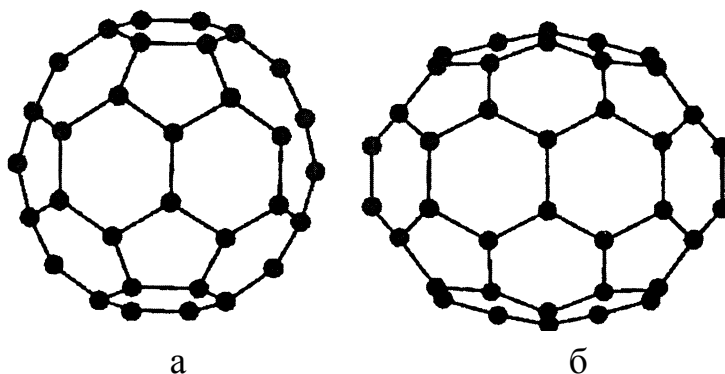


Рисунок 11.1 – Фулеренові молекули: а – C_{60} , б – C_{70}

Найбільш поширена молекула фулерену C_{60} складається з 20 гексагонів і 12 пентагонів. Її поперечний розмір становить 0,714 нм. За певних умов при кімнатній температурі молекули C_{60} можуть впорядковуватись і утворювати молекулярні кристали червоного кольору з гранецентрованою кубічною решіткою, параметр якої дорівнює 141 нм.

Фулерени відрізняються незвичайною кристалографічною симетрією і унікальними властивостями. Усі ковалентні зв'язки у них насичені, тому окремі молекули між собою можуть взаємодіяти тільки за допомогою слабких сил Ван-дер-Ваальса. Однак останніх вистачає, щоб побудувати з сферичних молекул кристалічні структури. Такі матеріали називаються фулеритом. Стабільні молекули характеризуються ланцюговими конфігураціями, що формуються з п'яти- і шестичленних кілець. У більшості випадків у них вуглецеві атоми мають три просторові зв'язки (подібно до фрагментів решітки алмазу). Довжина і кути між зв'язками також характерні для структури алмазу.

Вуглецеві нанотрубки є протяжними структурами, що складаються зі згорнутих в одношарову (ОСНТ) або багатшарову (БСНТ) трубку графітових шарів. Відомий найменший діаметр нанотрубки – 0,714 нм, що є діаметром молекули фулерену C_{60} . Відстань між шарами практично завжди становить 0,34 нм, що відповідає відстані між шарами в графіті. Довжина

таких утворень досягає десятків мікрметрів і на кілька порядків перевищує їх діаметр. Нанотрубки можуть бути відкритими або закінчуватися напівсферами, що нагадують половину молекули фулерену.

Одностінну нанотрубку можна уявити, як згорнутий у рулон шар графіту. Як показано на рис. 11.2, шар графіту може бути згорнутий по-різному, у результаті чого можливі нанотрубки з різною орієнтацією вуглецевих шестикутних кілець щодо осі нанотрубки. Два граничних випадки позначають як зигзагоподібні нанотрубки і креслоподібні нанотрубки.

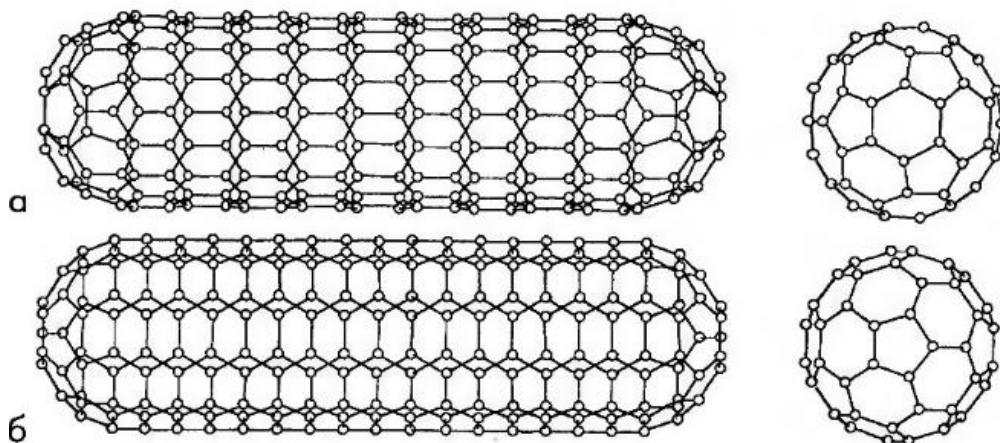


Рисунок 11.2 – Ідеалізовані моделі одношарових нанотрубок з зигзагоподібною (а) і крісельною (б) орієнтаціями.

На практиці більшість нанотрубок не має таких високосиметричних форм, тобто в них гексагони закручуються по спіралі навколо осі труби. Ці структури називають хіральними.

Багатошарові нанотрубки відрізняються від одношарових значно більш широким розмаїттям форм і конфігурацій. Різноманітність структур проявляється як в поздовжньому, так і в поперечному напрямку. Можливі різновиди поперечної структури багатошарових нанотрубок подані на рис. 11.3.

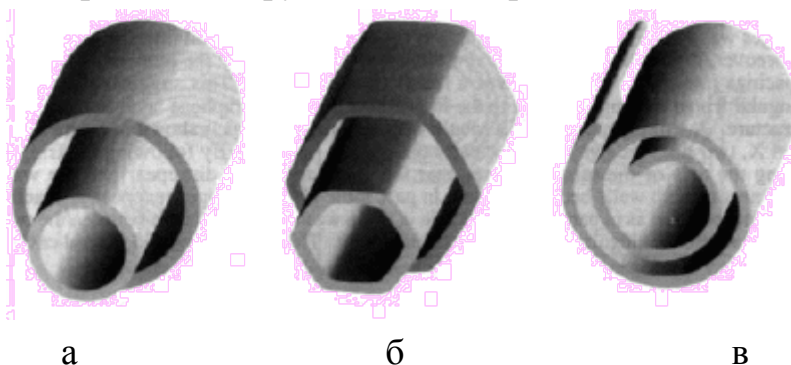


Рисунок 11.3 – Моделі поперечних структур багатошарових нанотрубок а – «матрьошка»; б – шестигранна призма; в – сувій

Структура типу «матрьошки» (рис. 11.3, а) є сукупністю коаксіально вкладених одна в одну одношарових циліндричних нанотрубок. Інший різновид цієї структури, показаний на рис. 11.3, б є сукупністю вкладених одна в одну коаксіальних призм. Нарешті, остання з наведених структур (рис. 11.3, в) нагадує сувій. Для всіх наведених структур характерно значення відстані між сусідніми графітовими шарами, близьке до величини 0,34 нм, що відповідає відстані між сусідніми площинами кристалічного графіту. Реалізація тієї чи іншої структури в конкретній експериментальній ситуації залежить від умов синтезу нанотрубок.

Дослідження багатошарових нанотрубок показали, що відстані між шарами можуть змінюватися від стандартної величини 0,34 нм до подвоєного значення 0,68 нм. Це вказує на наявність дефектів у нанотрубках, коли один з шарів частково відсутній.

Інший тип дефектів пов'язаний з впровадженням у поверхню, що складається переважно з гексагонів, деякої кількості пентагонів або гептагонів. Наявність таких дефектів у структурі нанотрубок призводить до порушення їх циліндричної форми. Отже, подібні дефекти викликають появу вигнутих і спіралеподібних нанотрубок, причому наявність спіралей з постійним кроком свідчить про більш-менш регулярне розташування дефектів на поверхні нанотрубки. Було встановлено що крісельні труби можуть з'єднуватися з трубами зигзаг за допомогою *ліктьового з'єднання*, що включає пентагон з зовнішньої сторони ліктя і гептагон із його внутрішньої сторони.

Циліндричні невивгнуті нанотрубки утворюються з повторюваних вуглецевих шестикутників. Якщо вуглецевий шестикутник замінити, наприклад, на п'ятикутник, семикутник або на два таких дефекти, як показано на рис. 11.4, нанотрубка зігнеться. З різних сторін щодо вигину орієнтація вуглецевих шестикутників виявляється різною. Але зі зміною орієнтації шестикутників щодо осі нанотрубки змінюється її електронний спектр, положення рівня Фермі, ширина оптичної щілини тощо. Зокрема, для наведеного на рис. 11.4 випадку, ліворуч щодо вигину нанотрубка має бути металевою, а праворуч – напівпровідниковою. Отже, ця вигнута нанотрубка має бути молекулярним гетеропереходом метал-напівпровідником.

Отримують вуглецеві нанотрубки як з металевим типом провідності, так й із заданою забороненою зоною. Набір нанотрубок із заданим внутрішнім діаметром може слугувати основою для створення молекулярних сит високої селективності і газопроникності.

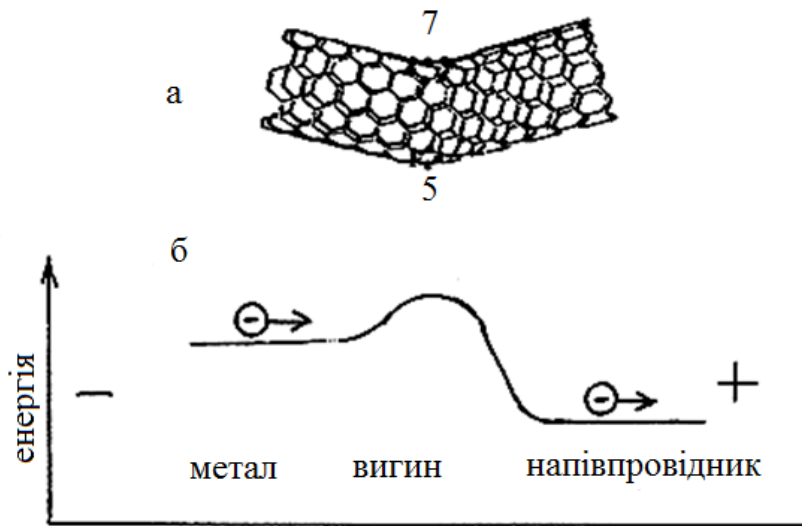


Рисунок 11.4 – Вплив дефекту семикутник-п'ятикутник на геометрію нанотрубки (а) і енергію рухомих електронів (б)

Вуглецеві нановолокна різноманітні за структурою і морфологією. У них атомні шари можуть розташовуватися під кутом до осі волокна (структури «ялинкової» будови або типу «стопки лампових абажурів») (рис. 11.5). Однак і тут у більшості випадків ці шари є атомними сітками зі зчленованих шестикутників.

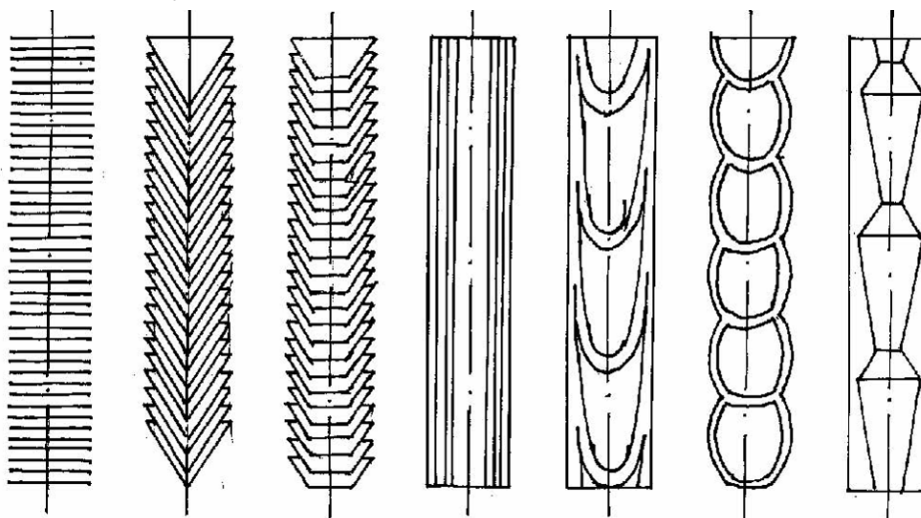


Рисунок 11.5 – Схематичне розташування вуглецевих шарів у нановолокна різної морфології

Найбільш очевидне застосування наноматеріалів в електроніці. Мікросхеми, побудовані на наноматеріалах, найбільш ефективно використовують електроенергію, практично не виділяючи тепла. Це зараз одна з головних проблем, оскільки сучасні мікросхеми через свої невеликі розміри складно охолоджувати. Завдяки нановолокнам можна будувати мініатюрні надвисо-

копродуктивні чипи для різного призначення. Композиційні матеріали з використанням вуглецевих нанотрубок та нановолокон матимуть дуже важливе значення як захисні екрани від випромінювання та інших важливих конструкційних матеріалів відповідального призначення.

11.2 Наноструктуровані плівки та покриття

Способи отримання конденсованих наноструктурних матеріалів досить різноманітні, проте всі вони засновані на механізмі інтенсивної дисипації енергії, узагальненої в трьох стадіях формування. На першій стадії йде процес зародкоутворення, який через відсутність відповідних термодинамічних умов не переходить у повномасштабну кристалізацію. Друга стадія є формуванням навколо нанокристалічних зародків аморфних кластерів, які об'єднуються потім у міжкристалітну фазу (третя стадія), з утворенням дисипативної наноструктури. Наявність такого термодинамічно метастабільного стану значно ускладнює прогнозоване моделювання структурно-фазового стану конденсатів, проте відкриває абсолютно нові можливості з отримання матеріалів з унікальними функціональними властивостями.

Для формування нанокристалічних плівок, покриттів необхідно навчитися управляти розміром і кристалографічною орієнтацією зерен у зростаючій плівці. Це можна досягти таким шляхом:

- іонним бомбардуванням під час осадження покриттів;
- впровадженням додаткових елементів в основний матеріал, обмежуючи зростання розмірів зерен;
- осадженням багат шарових плівок з шарами нанометрової товщини;
- формуванням нанокомпозитних покриттів.

Іонне бомбардування призводить до зменшення розмірів кристалітів, ущільнення кордонів зерен, формування радіаційних дефектів (пар Френкеля та інших точкових дефектів), появи стискаючих напружень.

Процес змішування полягає в додаванні одного або декількох елементів до основного матеріалу з одним елементом. Введення легуючого елемента перешкоджає росту зерен основної фази покриття.

Головні параметри, які можуть використовуватися, щоб контролювати структуру плівки, є температура підкладки T_s , енергія E_{bi} , доставлена зростаючій плівці бомбардуючими її іонами, а також кількість і тип доданих елементів.

Інші фактори, однак, також грають істотну роль у формуванні нанокристалічних плівок:

- взаємна змішуваність або незмішуваність елементів плівки,
- здатність елементів формувати тверді розчини або інтерметалідні з'єднання,
- ентальпія формування сплаву ΔH_f (негативна або позитивна).

Багатошарові покриття з наноструктурою. Ефективним способом управління розміром кристалітів у напрямку зростання покриття виявився спосіб отримання багатошарових наноструктур. Багатошарову будову в покриттях отримують періодичним осадженням індивідуальних тонких шарів заданої товщини різних тугоплавких сполук. При цьому в структурі наноматеріалу збільшується частка міжфазних поверхонь розділу щодо загального обсягу границь розділу, які суттєво впливають на властивості багатошарового покриття. Межі зерен є перешкодами на шляху поширення дислокацій і тріщин, що і передбачає підвищення твердості покриттів.

Нанокompозитні покриття є новою генерацією матеріалів. Їх властивості визначаються розміром і формою зерен і топологією границь навколо зерен. Це головні причини, чому нанокompозитні покриття показують поліпшені властивості і дуже часто зовсім несподівані нові унікальні фізичні і функціональні властивості.

Серед двох основних типів твердих конденсованих наноматеріалів – багатошарових і композитних – останні показують більш високий приріст твердості порівняно з масивним станом.

Нанокompозитні покриття можуть бути розділені відповідно до трьох основних критеріїв: 1 – твердість; 2 – фазовий склад; 3 – розмірність окремих фаз нанокompозиту.

I. Класифікація за твердістю:

- а) тверді покриття з $H \leq 40$ ГПа;
- б) супертверді покриття з $H = 40 \dots 80$ ГПа;
- в) ультратверді покриття з $H \geq 80$ ГПа.

II. Класифікація за фазами:

- а) дві тверді фази;
- б) одна тверда й одна м'яка фаза.

III. Класифікація згідно з розмірністю фаз:

- а) 2D – двомірні покриття: надрешітчасті покриття;
- б) 3D – тривимірні покриття: одношарові нанокompозитні покриття.

11.3 Наноккомпозитні матеріали

Композиційні матеріали, що є гетерогенними системами, які містять принаймні одну фазу з розміром структурного елемента менше 100 нм, називаються *наноккомпозитними матеріалами*. В основу створення наноккомпозитів покладене об'єднання в одному матеріалі кращих властивостей складових його компонентів, спрямованих на поліпшення його фізико-механічних, хімічних, магнітних, високотемпературних властивостей, на стабілізацію наноструктури під час отримання наноккомпозиту, а також у процесі його експлуатації. У сучасних наноккомпозитах матриця є нанокристалічною, а друга фаза може бути різної дисперсності і морфології (рис. 11.6).

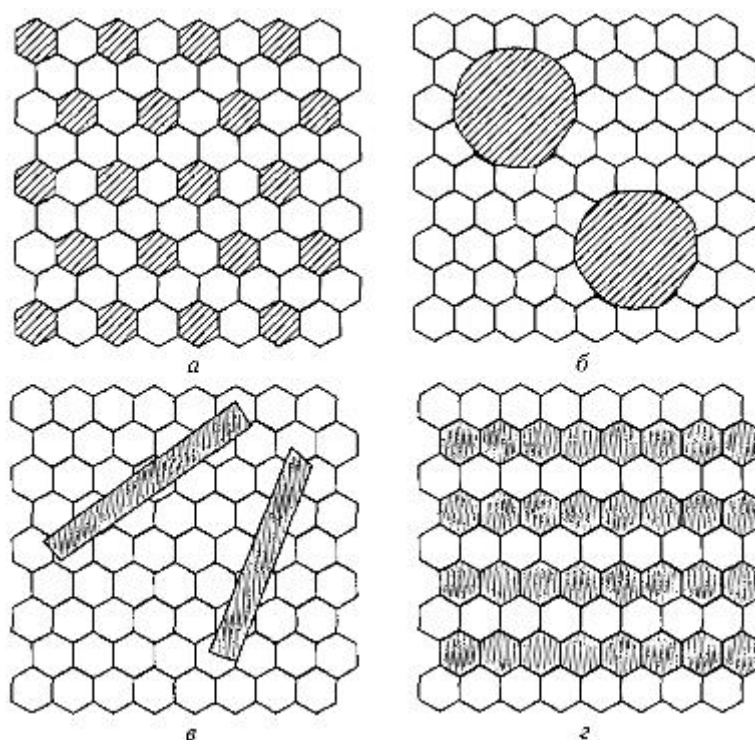


Рисунок 11.6 – Типи наноккомпозитів: а – нано-нано; б – нано-мікро; в – нано-наноуси; г– нано-наношар

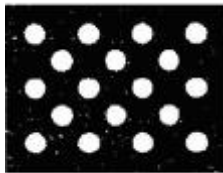
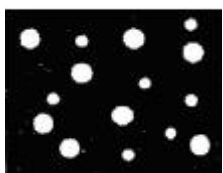


Властивості композиційних матеріалів не можуть перевершувати властивостей окремих його фаз або міжфазних шарів. Для отримання *полімерних наноккомпозитів* як другу фазу використовують наночастинки, при цьому необхідно враховувати розміри і топологію поверхні цих частинок. Як органічний компонент використовують багато сполук (полістирол, поліімід, поліамід, полібутадієн і поліметилметакрилат) і залежно від умов реакції і змісту компонентів отримують матеріали з різною надмолекулярною організацією.

Наноккомпозити на основі кераміки та полімерів поєднують якості складових компонентів: гнучкість, пружність, перероблюваність полімерів і характерні для стекл твердість, стійкість до зношування, високий показник світлозаломлення. Завдяки цьому поліпшуються багато властивостей матеріалів порівняно з вихідними компонентами.

Магнітні властивості полімерних наноккомпозитів, що містять частинки заліза (~ 20 нм), які мають оксидні поверхневі плівки, впливали на відносно високе значення коерцитивної сили (20800 А/м).

Формально *нанопористі матеріали* можна розглядати як наноккомпозитні, у яких пори відіграють роль другої фази, випадково чи закономірно розподіленої в матриці (табл. 11.1).

Таблиця 11.1 – Основні типи нанопористих матеріалів

Нанопористі матеріали	Упорядковані	Неупорядковані
З некрізними порожнинами		
З наскрізними порожнинами		

З точки зору основного матеріалу або технології, що використовуються у виробництві нанопористих матеріалів, їх можна розділити на такі: керамічні, металеві, напівпровідникові, полімерні і біологічні.

Маючи в загальному випадку довільну форму і розміри, пори можуть бути локалізовані як всередині елементів структури твердого тіла (наприклад, усередині кристалітів, фрагментів, блоків, осередків або гранул), так і по їх границях, залежно від передісторії речовини, її енергетичного балансу і структури. При цьому розрізняють хаотичне і впорядковане розташування пір. У багатьох матеріалах (наприклад, у конденсатах, анізотропних, композиційних та інших, підданих орієнтованим впливам матеріалах) може спостерігатися виражена переважна орієнтація в розташуванні пір.

Важливою характеристикою пористих тіл також є проникність для газових і рідких середовищ. Нанопористі матеріали можуть використовуватися в селективних молекулярних ситах і фільтрах (К – наночастинки каталізатора; А і В – вихідні реагенти; А + В – синтезований продукт) (рис. 11.7).

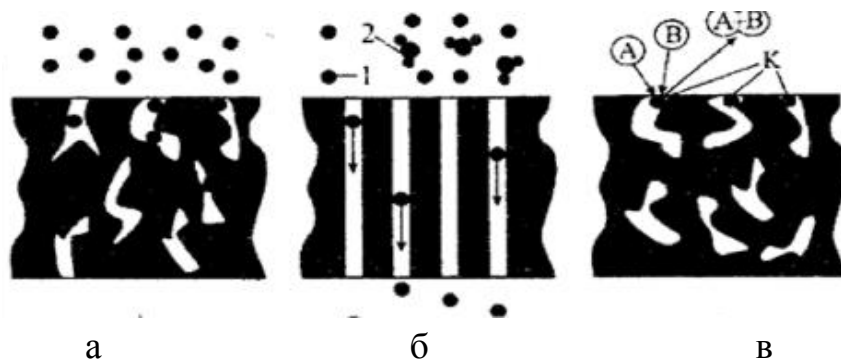


Рисунок 11.7 – Три основних види взаємодії нанопористих матеріалів з навколишнім середовищем: а – адсорбція; б – фільтрація, поділ сумішей; в – каталіз; 1 – маленькі молекули; 2 – великі молекули

Пористі проникні матеріали широко застосовуються як фільтри для механічного очищення рідин і газів, їх сушіння і підігріву, для виборчої фільтрації, розділення і збагачення газів, для аерації рідин, порошкоподібних матеріалів і проведення реакцій у киплячому шарі, для дозування і рівномірного розподілу рідини або газу, для випарного охолодження високотемпературних конструкцій, як регенераторів сумішей, пилоуловлювачів, зволожувачів, опріснювачів, ядерних мембранних фільтрів тощо.

Пористі матеріали застосовуються в протигазах, системах автономного життєзабезпечення на підводних човнах і населених космічних станціях, можуть використовуватися у фільтрах для тонкої очистки повітря і води від забруднень (зокрема від хімічних і бактеріологічних отруйних речовин).

У хімічній, металургійній та біотехнологічній промисловості одним з найбільш популярних типів використовуваних нанопористих матеріалів є цеоліти – алюмосилікати, які отримують з особливих глин. Після спеціальної термообробки в них створюються пори з розмірами приблизно 0,1...10 нм, які утворюють тривимірну структуру з наскрізними каналами. Розмір пор залежить від числа атомів кисню в циклічних структурах, які утворюють цеоліти, що дозволяє легко «налаштувати» матеріал на поглинання певних молекул або поділ їх сумішей у мембранних фільтрах.

Контрольні запитання і завдання

1. У чому полягають особливості наноточок?
2. Охарактеризуйте методи утворення наноточок.
3. Як створюють металеві нанопроволоки за допомогою вуглецевих нанотрубок?
4. У яких умовах формуються нанокристалічні плівки?
5. Що таке наноконпозиційний матеріал?
6. У чому полягає відмінність металевого наноконпозита від полімерного?

Глосарій фахових термінів

А

Абляція (абляция, ablation) – процес віднесення речовини з поверхні твердого тіла під впливом випромінювань і потоку гарячого газу, що оточує.

Абляція лазерна (англ. Laser ablation) – метод видалення речовини з поверхні лазерним імпульсом.

Абсорбція (абсорбция, absorption) – поглинання однієї речовини іншою в усьому об'ємі сорбенту.

Абразив (абразив, abrasive) – матеріал, що складається з твердих дрібних часток, що використовуються у зв'язаному або вільному вигляді для механічної обробки виробів.

Автозбирання – процес конструювання наноматеріалів за принципом «знизу – вгору», заснований на механосинтезі і виконується з використанням деякої автоматизованої системи (наприклад, СТМ) за заданою програмою.

Адгезія (адгезия, adhesion) – зчеплення, злипання різнорідних тіл, що знаходяться у контакті.

Адсорбція (адсорбция, adsorption) – зміна концентрації речовини на границі розділу фаз. Адсорбція відбувається на будь-яких міжфазних поверхнях, і адсорбуватися можуть будь-які речовини.

Азотування (азотирование, nitriding) – насичення поверхні металу азотом.

Алотропія (алотропия, allotropic) – це можливість існування хімічного елемента у вигляді двох або кількох простих речовин, відмінних за властивостями. Такі речовини називають алотропічними формами або модифікаціями.

Альсифер (альсифер, Alsifer) – сплави системи Fe – Al – Si, що характеризуються великою магнітною проникністю.

Анізотропія (анизотропия, anisotropy) – різниця властивостей залежно від напрямку випробувань.

Атом (атом, atom) – хімічно неподільна електронейтральна частка речовини, що складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів. Атом – найменша частка хімічного елемента, що є носієм його властивостей.

Аустеніт (аустенит, austenite) – твердий розчин вуглецю у γ -залізі.

Б

Ближній порядок (ближний порядок, short-range order) – узгодженість у розташуванні сусідніх частинок у речовині, тобто структурний порядок, спостережуваний (на відміну від дальнього порядку) на малих відстанях,

порівняних з розмірами самих частинок. Характерний для рідин, квазікристалів і аморфних тіл.

Бронза (бронза, bronze) – сплав міді з будь-якими елементами, крім цинку.

В

Вакансія (вакансія, vacancy) – відсутність частки (атома або іона) у вузлі кристалічної решітки.

Витривалість (выносливость, endurance) – здатність металу чинити опір втомі.

Відмова (отказ, failure) – це порушення працездатності машини, викликана ушкодженнями матеріалу внаслідок деформації, зношування, корозії, руйнування.

Відпуск (отпуск, tempering) – термічна обробка, унаслідок якої в попередньо загартованих сплавах відбуваються фазові перетворення, які наближають структуру до рівноважної.

Вуглецеві нанотрубки (углеродные нанотрубки, carbon nanotubes) – протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох сантиметрів; складаються з однієї або декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових площин і закінчуються зазвичай напівсферичною головкою.

В'язкість ударна (вязкость ударная, impact strength) – здатність матеріалу чинити опір руйнуванню під час динамічних навантажень.

Г

Гартування (закалка, quenching, hardening) – термічна обробка, яка складається з нагрівання металу вище температури перетворень з подальшим швидким охолодженням для одержання структурно нестійкого стану сплаву.

Границя витривалості (предел выносливости, fatigue limit) – найбільше значення максимального напруження циклу, під дією якого не виникає втомного руйнування зразка після достатньо великої або заданої кількості циклів навантаження.

Границя міцності (предел прочности, tensile strength) – максимальне напруження, яке витримує стандартний зразок під час розтягування.

Границя текучості (предел текучести, yield point) – напруження, якому відповідає залишкова деформація 0,2 % або на діаграмі розтягування є майданчик текучості.

Границя пружності (предел упругости, elastic limit) – напруження, при якому пластична деформація досягає заданого малого значення, що

встановлюється умовами, як правило 0,05 %.

Графеновий (графітовий) лист (графеновый лист, graphene layer) – гексагональна сітка графітової структури. Основу такої сітки становлять шестикутники, у вершинах кутів яких розташовані атоми вуглецю.

Д

Дальній порядок (дальний порядок, long range order) – характерна для кристалів суворя повторюваність у всіх напрямках одного і того ж структурного елемента (атома, молекули, групи атомів або молекул тощо) протягом сотень і тисяч періодів кристалічної решітки (на відміну від аморфних тіл).

Дендрит (дендрит, dendrite) – деревоподібний кристал.

Деформація (деформация, deformation) – зміна форми та розмірів тіла під дією зовнішнього зусилля. Кількісною характеристикою деформації є ступінь деформації.

Деформація гаряча (деформация горячая, hot deformation) – деформація, що проводиться за температури вище температури рекристалізації.

Деформація пластична (деформация пластическая, plastic deformation) – деформація, яка після зняття навантаження залишається і призводить до зміни форми та властивостей деформованого матеріалу.

Деформація пружна (деформация упругая, elastic deformation) – деформація, вплив якої на форму, властивості та структуру тіла повністю зникає після усунення дії зовнішніх сил. Це оборотна деформація.

Деформація холодна (деформация холодная, cold deformation) – деформація, що проводиться за температури нижче температури рекристалізації.

Дислокація (дислокация, dislocation) – край недобудованої на півплощини у кристалі.

Дисоціація (диссоциация, dissociation) – процес розчинення, розпаду, розкладання.

Діаграма стану (диаграмма состояния, constitutional diagram) – це графічне зображення залежності структури сплавів цієї системи від концентрації компонентів та температури.

Довговічність (долговечность, service life) – здатність виробу працювати протягом тривалого часу без видимої зміни розмірів і властивостей і характеризує властивість виробу пручатися поступовій відмові.

Домен (домен, domain) – область кристала розміром 10^{-6} ... 10^{-4} м, де магнітні моменти атомів орієнтовані паралельно певному кристалографічному напрямку.

Допуск (допуск, tolerance) – різниця між найбільшим та найменшим значенням граничних значень (розмірів, масової долі, маси). Задається на геометричні розміри деталей, механічні, фізичні та хімічні властивості.

Е

Евтектика (эвтектика, eutectic) – дрібнодисперсна механічна суміш двох фаз, яка кристалізується з рідини за постійної температури.

Евтектоїд (эвтектоид, eutectoid) – дрібнодисперсна механічна суміш двох фаз, яка кристалізується з твердого розчину за постійної температури.

Ж

Жароміцність (жаропрочность, high-temperature strength, hot strength) – здатність металу зберігати міцність за високих температур.

Жаростійкість (жаростойкость, scale resistance) – здатність металу чинити опір газовій корозії.

З

Загартовуваність (закаливаемость, hardening capacity) – здатність сплаву зміцнюватися шляхом гартування.

Зерно (зерно, grain) – кристалик металу, що має неправильну зовнішню форму.

Зносостійкість (износостойкость, wear resistance) – здатність матеріалу чинити опір зношуванню та тертю.

І

Інструмент (инструмент, tool) – предмет, пристрій або машина, що використовується для впливу на об'єкт з метою його вимірювання, зміни або дослідження.

Інтерференційна картина (интерференционная картина, the interference pattern) – регулярне чергування областей зниженої та підвищеної інтенсивності світла, що виникає внаслідок накладення когерентних світлових пучків, тобто в умовах постійної (або такої, що регулярно змінюється) різниці фаз між ними.

К

Квантова проволока (квантовая проволока, quantum wire) – фрагмент провідника або напівпровідника, обмежений з двох просторових вимірів і містить електрони провідності. Проволока має бути настільки малою в перерізі, щоб були істотні квантові ефекти.

Квантова точка (квантовая точка, quantum dot) – фрагмент провідника або напівпровідника, обмежений по всіх трьох просторових вимірах і містить

електрони провідності. Точка має бути настільки малою, щоб були істотні квантові ефекти.

Конструкційна міцність (конструкционная прочность, structural strength) – це комплекс механічних властивостей, які забезпечують надійну та тривалу роботу матеріалу в умовах експлуатації. Це комплексна характеристика, що складається з критеріїв міцності, надійності та довговічності.

Компонент (компонент, component) – хімічний елемент, що входить до складу сплаву.

Кластер (кластер, cluster) – система кінцевого числа пов'язаних атомів або молекул. Кластери відрізняються від мікроскопічних малих частинок тим, що параметри малих мікроскопічних частинок є монотонними функціями числа атомів, тоді як параметри кластерів мають екстремуми при деяких магнічних числах атомів у них.

Кристал (кристалл, crystal) – тверде тіло з упорядкованою внутрішньою будовою, що має вигляд багатогранника з природними плоскими гранями: упорядкованість будови полягає у певній повторюваності у просторі елементів кристала (атомів, молекул, іонів), що зумовлює виникнення кристалічної решітки.

Кристалізація вторинна (вторичная кристаллизация, secondary crystallization) – утворення нових кристалів у твердій кристалічній речовині.

Кристалізація первинна (первичная кристаллизация, primary crystallization) – перехід металу з рідкого або пароподібного стану у твердий з утворенням кристалічної структури.

Критичний розмір зародка (критический зародыш кристалла, critical nuclear of a crystal) – мінімальний розмір зародка, здатного до росту за даних температурних умов.

Л

Латунь (латунь, brass) – сплав міді з цинком.

Лінза (линза, lens) – деталь з оптично прозорого однорідного матеріалу, обмежена двома полірованими заломлювальними поверхнями обертання, наприклад, сферичними або плоскою і сферичною.

М

Магнітострикція (магнитострикция, magnetostriction) — зміна розмірів феромагнетика під час його намагнічування.

Матеріал конструкційний (structural material) – матеріал, з якого виготовляють деталі машин, механізмів, конструкцій, приладів, що працюють в умовах механічних навантажень.

Матеріал композиційний (материал композиционный, composite material) – матеріал, до складу якого надходять компоненти, що значно відрізняються за властивостями, не розчиняються один в одному і відокремлюються у матеріалі межею розподілу.

Мартенсит (мартенсит, martensite) – пересичений твердий розчин вуглецю в α -залізі.

Міцність (прочность, strength) – здатність матеріалу чинити опір деформації та руйнуванню.

Механічні властивості (механические свойства, mechanical property) – характеристики, що визначають поведінку металу (або іншого матеріалу) під впливом докладених до нього зовнішніх механічних навантажень.

Механічні напруження (механические напряжения, stress, tension) – міра внутрішніх сил, здатних до опору зовнішнім навантаженням.

Мода (мода, mode) – одна із можливих траєкторій, за якою може розповсюджуватися світло в оптоволокну.

Н

Наклеп (наклеп, cold working) – зміцнення металу внаслідок деформації.

Надійність (надежность, reliability) – здатність виробу працювати короткочасно поза розрахунковою ситуацією без руйнування й характеризує опір раптовій відмові.

Наноккомпозит (наноккомпозитный материал, nanocomposite material) – матеріал з мікро- і макроскопічними розмірами, побудований з окремих нанооб'єктів.

Нанокристалічний матеріал (нанокристаллический материал, nanocrystalline material) – полікристалічний матеріал з розмірами окремих кристалітів (зерен) менше 100 нм.

Нітроцементация (нитроцементация, carbonitriding) – насичення поверхні сталі одночасно вуглецем і азотом.

Нормалізація (нормализация, normalizing) – термічна обробка, яка складається з нагрівання металу вище температури перетворень із наступним охолодженням у повітрі.

О

Оптичні матеріали (оптические материалы, optical materials) – матеріали, що пропускають електромагнітне випромінювання в ультрафіолетових, видимих й інфрачервоній частинах спектра. До оптичних матеріалів належать неорганічне скло, органічне скло та оптичні кристали.

П

Пластичність (пластичность, ductility) – здатність матеріалу деформуватися без руйнування.

Пермалой (пермаллой, Permalloy) – сплави системи Fe – Ni, що містять 45...83 % нікелю та характеризуються великою магнітною проникністю.

Повернення (возврат, recovery) – процеси, що підвищують досконалість наклепаного металу, при яких форма та розмір зерен не змінюються.

Полігонізація (полигонизация, polygonization) – утворення в деформованому металі ділянок, відділених малокутовими границями.

Поліморфізм (полиморфизм, polymorphism) – здатність речовини у твердому стані за різних температур (або тиску) утворювати різні типи кристалічних структур.

Р

Рекристалізація (рекристаллизация, recrystallization) – процес утворення та зростання зерен з меншою кількістю дефектів будови. Унаслідок рекристалізації утворюються зовсім нові зерна рівноважної форми.

С

Самоорганізація (самоорганизация, self-organization) – встановлення в дисипативному нерівноважному середовищі просторових структур (узагалі кажучи, що еволюціонують у часі), параметри яких визначаються властивостями самого середовища і слабо залежать від просторової структури джерела нерівноваги (енергії, маси тощо), початкового стану середовища і умов на кордонах.

Система (система, system) – сукупність речовин, елементів або хімічних сполук, у які можливі ті чи інші перетворення.

Сплав (сплав, alloy) – матеріал, який складається з двох або більше компонентів, металів або металів з неметалами, і має металічні властивості.

Сталь (сталь, steel) – сплав заліза з вуглецем, що містить до 2,14 % вуглецю.

Т

Твердість (твёрдость, hardness) – здатність матеріалу чинити опір впровадженню в його поверхню іншого, більш твердого тіла, яке називають індентором.

Тигель (тигель, crucible) – посудина для нагрівання, висушування, спалювання, відпалу або плавлення різноманітних матеріалів.

Термічна обробка (термическая обработка, heat treatment) – технологічні процеси, які пов'язані з нагріванням та охолодженням металевих виробів з метою зміни їх структури та властивостей.

Ф

Фаза (фаза, phase) – однорідна частина системи, відокремлена від інших границею розділу.

Ферит (ферит, ferrite) – твердий розчин вуглецю в α -залізі.

Фулерен (фуллерен, Fullerene) – молекулярне з'єднання, що належить класу алотропних форм вуглецю і є опуклими замкнутими багатогранниками, складеними з парного числа трьохкоординуваних атомів вуглецю.

Фулерит (фуллерит, fullerite) – кристал з великих молекул вуглецю C_n – фулеренів.

Х

Хіміко-термічна обробка (ХТО) (химико-термическая обработка, thermochemical treatment) – обробка, яка поєднує термічний та хімічний вплив на метали та сплави з метою зміни хімічного складу, структури та властивостей поверхневого шару.

Холодноламкість (хладноломкость, cold brittleness) – здатність матеріалу зберігати пластичність за низьких температур.

Ц

Цементит (цементит, cementite) – хімічна сполука Fe_3C .

Цементація (цементация, carburizing) – насичення поверхні виробу вуглецем.

Ч

Чавун (чугун, cast iron, pig iron) – сплав заліза з вуглецем, що містить більше 2,14 % вуглецю.

Ш

Шліфування (шлифование, grinding) – процес обробки матеріалів за допомогою абразивного інструменту, ріжучим елементом якого є зерна.

Шихта (шихта, charge) – суміш матеріалів (руди, шлаку, коксу, вугілля тощо), що їх переробляють у металургійних, хімічних та інших агрегатах.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн. 6. Основы лазерного термоупрочнения сплавов: учебн. пособие для вузов/ А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов; под ред. А.Г. Григорьянца. – М.: Высшая школа, 1988. – 159 с.
2. Упрочнение и легирование деталей машин лучом лазера / В.С. Коваленко, Л.Ф. Головкин, В.С. Черненко. – К.: Техника, 1990. – 192 с.
3. Материаловедение / Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др.; под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
4. Казановский Д.М. Радиотехнические материалы / Д.М. Казановский, С.А. Яманов. – М.: Высшая школа, 1972. – 308 с.
5. Пасынков В.В. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – М.: Высшая школа, 1986. – 359 с.
6. Лахтин Ю.М. Материаловедение / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1990. – 528с.
7. Семушкин О.Г. Механические испытания металлов / О.Г. Семушкин. – М.: Высшая школа, 1972. – 156 с.
8. Тимощук Л.Т. Механические испытания металлов / Л.Т. Тимощук. – М.: Металлургия, 1971. – 248 с.
9. Богородицкий Н.П. Электротехнические материалы / Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев – Л.: Энергоатомиздат, 1977. – 304 с.
10. Киреев В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975 – 775 с.
11. Савровский Д.С. Конструкционные материалы и их обработка / Д.С. Савровский, В.Г. Головня. – М.: Высшая школа, 1976. – 328 с.
12. Кондратюк С.Е. Матеріалознавство та обробка металів: навч. посібник / С.Е. Кондратюк, М.В. Кіндрачук, В.О. Степаненко та ін. – К.: Виктория, 2000 – 254 с.
13. Материалы в приборостроении и автоматике: справочник / под ред. Ю.М. Пятина. – М.: Машиностроение, 1982. – 528 с.
14. Справочник конструктора оптико-механических приборов / под редакцией Панова В.М. – М.: Машиностроение, 2000. – 742с.
15. Справочник технолога-оптика / под редакцией М.А. Окатова; Политехника. – Санкт-Петербург, 2004. – 679 с.
16. Кристаллические материалы для фотоники / Коллективная монография; под ред. В.М. Пузикова. – Харьков: НТК «Институт монокристаллов», 2008. – 376 с.

17. ГОСТ 9012-59 (ИСО 410-19882, ИСО 6506-81). Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю.

18. ГОСТ 9013-59 (ИСО 6508-86). Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу.

19. ГОСТ 2999-75. Металлы. Метод измерения твердости по Виккерсу.

20. ГОСТ 9450-76. Метод измерения микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.

21. ГОСТ 1497-87. Металлы. Метод испытаний на растяжение.

22. ГОСТ 9454-78. Металлы. Метод испытаний на ударный изгиб при пониженной, комнатной и повышенной температурах.

23. ГОСТ 10243-75. Сталь. Методы испытаний и оценки макроструктуры.

24. ГОСТ 380-2005. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки.

25. ГОСТ 1050-88. Сталь углеродистая качественная. Марки.

26. ГОСТ 5657-69. Сталь. Методы испытания на прокаливаемость.

27. ГОСТ 14113-78. Сплавы алюминиевые антифрикционные. Марки.

28. ГОСТ 26719-85. Материалы антифрикционные на основе меди. Марки.

29. ГОСТ 26802-86. Материалы антифрикционные на основе железа. Марки.

30. ГОСТ 4784-97. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки.

31. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия.

32. ДСТУ 2825-94. Розрахунки та випробування на міцність. Терміни та визначення основних понять.

33. ДСТУ 2824-94 Розрахунки та випробування на міцність. Види і методи механічних випробувань. Терміни та визначення.

34. ДСТУ 3715-98. Метали. Види поверхонь руйнування (зломів). Терміни та визначення.

35. ДСТУ 2651-94. Сталі вуглецеві звичайної якості. Марки.

36. ДСТУ 3054-95. Чавун і сталь. Методи аналізу. Терміни та визначення.

37. ДСТУ 2439-94. Хімічні елементи та речовини прості. Терміни та визначення. Основні поняття. Умовні позначення.

38. ДСТУ 3002-95. Розрахунки та випробування на міцність. Методи випробувань на втому матеріалів високочастотним осьовим навантаженням.

39. Прикладная оптика / под ред. А.С. Дубовика. – М.: Машиностроение, 2002. – 470 с.

40. Погарев Г.В. Юстировка оптических приборов / Г.В. Погарев. – М.:

Машиностроение, 2002. – 320 с.

41. Справочник конструктора оптико-механических приборов / М.Я. Кругер и др. – М.: Машиностроение, 1967. – 760 с.

42. Сулим В.А. Производство оптических деталей / В.А. Сулим. – М.: Высшая школа, 1975. – 316с.

43. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

44. Рагуля А.В. Консолидированные наноструктурные материалы / А.В. Рагуля, В.В. Скороход. – К: Наукова думка, 2007. – 374 с.

45. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.

46. Пул Ч. Нанотехнологии: пер. с англ. / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.

47. ГОСТ 13240-78 Заготовки из оптического стекла. Технические условия.

48. ГОСТ 14887-80 Клеи оптические. Типы.

49. ГОСТ 15130-86 Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия.

50. ГОСТ 13659-78 Стекло оптическое бесцветное. Физико-химические характеристики. Основные параметры.

51. ГОСТ 2.412-81. ЕСКД Правила выполнения чертежей и схем оптических изделий.

52. ГОСТ 23136-93 Материалы оптические. Параметры.

53. ГОСТ 3514-94 Стекло оптическое бесцветное. Технические условия.

ДОДАТОК А

Ряд напруг металів

Рівняння електродного процесу	Стандартний потенціал φ° при 25°C, В	Рівняння електродного процесу	Стандартний потенціал φ° при 25°C, В
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3.045	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0.277
$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	-2.925	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.250
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2.924	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0.136
$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	-2.923	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2.866	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0.037
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2.714	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2.363	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	+0.215
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1.633	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0.377
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1.630	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0.520
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1.179	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	+0.789
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0.913	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0.799
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0.763	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0.850
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0.744	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	+1.188
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.440	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1.498
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0.403	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1.692

ДЛЯ ПОДАТОК

Навчальне видання

АФАНАСЬЄВА Ольга Валентинівна

ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ОПТОЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ
Частина перша

Навчальний посібник

Відповідальний випусковий Ю.П. Мачехін

Редактор О.В. Янова

Комп'ютерна верстка Г.М. Голоднікова

План 2019 (перше півріччя), поз. 5.

Підп. до друку 02.01.19. Формат 60x84 1/16. Спосіб друку – ризографія.

Умов. друк. арк. 9.8. Облік.-вид. арк. 8,5. Тираж 50 прим.

Зам. № 1-5. Ціна договірна.

ХНУРЕ, Україна, 61166, Харків, просп. Науки, 14

Віддруковано в редакційно-видавничому відділі ХНУРЕ
61166, Харків, просп. Науки, 14