



В.О. ЗАКАРЕНКО

**МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО
ТА ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ
ВИРОБНИЦТВА ТОВАРІВ**

**ХАРКІВ
2016**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський державний університет харчування та торгівлі

В. О. Захаренко

**МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ
ВИРОБНИЦТВА ТОВАРІВ**

Навчальний посібник

Харків
ХДУХТ
2016

УДК 620.2(075.8).
ББК 30.6
3-38

Рецензенти:
д-р хім. наук, проф. І. М. В'юник
канд. техн. наук, проф. М. С. Одарченко

Рекомендовано до видання вченою радою Харківського державного університету харчування та торгівлі, протокол №12 від 07. 07. 2016р.

Захаренко В.О.

3-38 Матеріалознавство та основи технології виробництва товарів : навч. посіб. / В. О. Захаренко. – Харків : ХДУХТ, 2016. – 195 с.

ISBN 978-966-405-429-1

Розглянуто загальні питання будови та формування структури кристалів і сплавів на їх основі під час твердіння. Розкрито взаємний зв'язок між будовою та властивостями матеріалів. Висвітлено механічні, електричні та фізико-хімічні властивості матеріалів і залежність цих властивостей від їх структурних характеристик. Приділено увагу особливостям будови та властивостям полімерних матеріалів.

Рекомендовано для студентів-товарознавців вищих навчальних закладів, що навчаються за спеціальністю 076 «Підприємництво, торгівля та біржова діяльність». Посібник може бути використаний для самостійної роботи студентів під час вивчення дисципліни «Матеріалознавство та основи технології виробництва товарів».

УДК 620.2(075.8).
ББК 30.6

© Захаренко В.О., 2016
© Харківський державний університет харчування та торгівлі, 2016

ISBN 978-966-405-429-1

ВСТУП

Матеріалознавство – це прикладна наука про будову та властивості матеріалів, головною метою якої є встановлення зв'язку між структурою, складом металів, сплавів та інших матеріалів та їхніми властивостями.

Виникає питання, яким чином було встановлено будову твердих тіл – металів і полімерів. Цьому може сприяти вибір приладів і методів, що дозволяють глибше розуміти природу матеріалів. Зокрема, на перших порах для вивчення будови металів використовували оптичний мікроскоп, який має роздільну здатність 10^{-7} м, тобто 0,1 мкм. Оптичний мікроскоп споряджався фотоапаратом для фотографування підготовленої для цього поверхні металу. Поверхню металу шліфують дрібнозернистим абразивом, травлять кислотою і фотографують через мікроскоп. Така процедура дає можливість побачити зернисту структуру полікристалів.

На зміну оптичним мікроскопам прийшли просвітчасті електронні мікроскопи, що дозволяють розглядати елементи субструктури, а потім растровий електронний мікроскоп, за допомогою якого стало можливим одержувати інформацію про просторову структуру поверхні металів. Але картину об'ємного просторового розміщення атомів і молекул у кристалі не можна було одержати таким шляхом – не дозволяє роздільна здатність електронного мікроскопа – $10^{-9} \dots 10^{-10}$ м, тобто в електронний мікроскоп видно тільки великі молекули (наприклад, полімерні), а атомів не видно. Яким же чином людина дізналася про особливості будови металів?

Картину просторового розташування атомів і молекул у кристалі можна одержати за допомогою приладів, принцип дії яких ґрунтується на дифракції рентгенівських променів. Справа в тому, що атоми всередині кристалів розміщуються періодично, тобто на однаковій відстані в напрямку координатної осі (X, Y, Z). А тому кристал являє собою ідеальну дифракційну решітку для рентгенівських променів. Використовуючи явище дифракції, визначають відстань між атомами в різних напрямках (X, Y, Z).

Рівняння Вульфа–Брегга для дифракції рентгенівських променів має такий вигляд:

$$2d \sin \alpha = k\lambda, \quad (1)$$

де d – відстань між атомами в різних напрямках (X, Y, Z);

α – кут відхилення рентгенівських променів від початкового напрямку;

k – порядок максимуму на дифракційній картині;

λ – довжина хвилі рентгенівських променів.

Таким чином, дифракція рентгенівських променів дозволяє визначати просторове розташування атомів кристалів, які утворюють кристалічну решітку.

Вивчення зв'язків між складом, кристалічною структурою та властивостями твердих тіл дає можливість розробити принципово нові матеріали (наприклад, аморфні метали, напівпровідники з новими властивостями) на основі модифікації хімічного складу, зовнішніх дій, які впливають на їх структуру.

Теоретичні основи матеріалознавства – це відповідні розділи фізики (фізика твердого тіла) та хімії, де використовується складний математичний апарат та розділи із квантової механіки. Традиційно ці розділи важкі для студентів-товарознавців, а також металургів, технологів і матеріалознавців. Тому основне завдання для автора полягало в тому, щоб, не зловживаючи математичним апаратом, викласти розділи твердого тіла – дефекти твердих тіл, їх електро- і теплопровідність таким чином, щоб зменшити ту відстань, яка ще існує між теорією твердого тіла й практичним матеріалознавством. У посібнику багато уваги приділено сучасним і перспективним технологіям одержання нових матеріалів. Для металів – це швидкісне охолодження, спрямована кристалізація, для напівпровідників – технології виготовлення інтегральних, гібридних і плівкових мікросхем. Також багато уваги приділено сучасним технологіям одержання неметалевих матеріалів – пластмас, кераміки, композитів.

Розділ 1. ОСОБЛИВОСТІ ПОБУДОВИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ

Тема 1. МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО – НАУКА ПРО МАТЕРІАЛИ

1.1. Історія розвитку матеріалознавства

Курс матеріалознавства складається з двох частин: I – «Металеві матеріали»; II – «Неметалеві матеріали». Незважаючи на те, що під час виробництва непродовольчих товарів використовуються різні матеріали (шкіра, тканини, пластмаси тощо) основними конструкційними матеріалами є метали. Тому основний зміст курсу стосується вивчення металевих матеріалів – металознавства.

Металознавство – це наука про взаємозв'язок електронної будови, структури металів і сплавів з їхнім складом, фізичними, хімічними, технологічними, товарознавчими й іншими властивостями.

Крім фізики твердого тіла, матеріалознавство непродовольчих товарів включає розділи хімії, електротехніки, технології пластмас, шкіри, керамічних виробів і металургії. Сам термін *матеріалознавство* з'явився порівняно недавно у зв'язку з тим, що останнім часом проблеми створення нових матеріалів і вивчення їхніх властивостей набули надзвичайно важливого значення. Однак сама наука про властивості матеріалів, власне кажучи, зародилася одночасно з цивілізацією людства. Дійсно, навіть назва ранніх цивілізацій пов'язана з матеріалами, що були в ту пору у вживанні, наприклад: кам'яний вік, бронзове століття тощо. Аж до недавнього часу між тими, хто займався практичною розробкою нових матеріалів, і тими, хто трудився, сприяючи науці про матеріали, лежала глибока прірва, що зменшувалася в міру розвитку хімії та фізики. Аж до недавнього часу (приблизно до 1930 р.) хіміки робили набагато більший внесок у науку про матеріали, ніж фізики.

Перші успіхи матеріалознавства пов'язані з вивченням хімічної природи твердих тіл, відкриттям методів очищення, розробкою рентабельних технологічних процесів з виробництва непродовольчих товарів (шкіри, алюмінію, сталі). Реальні ж успіхи в матеріалознавстві були досягнуті після розвитку сучасної атомної теорії – квантової механіки в 1930 р., яка привела до задовільного розуміння будови атомів. У підсумку була побудована теорія, що пояснювала такі явища і властивості, як електропровідність у металах, основні розходження між металами й ізоляторами, теплоємність твердих тіл і їхні оптичні властивості.

Таким чином, розвиток матеріалознавства являє собою яскравий приклад взаємозв'язку науки та техніки. Розглянемо цей аспект докладніше. Для вирішення практичних завдань, аж до недавнього часу, застосовувався майже винятково емпіричний метод: рішення шукається методом послідовних наближень. Однак за такого підходу рішення поставлених проблем розтягується часом на багато років. Так обстоювала справа в стародавності при розробці виплавки металів. Успішне застосування емпіричного методу вимагає високорозвиненої інтуїції і широкого практичного досвіду. Для вирішення простих завдань повсякденної інженерної практики цей метод, безсумнівно, є найпростішим і найбільш ефективним.

Проте деякі проблеми занадто складні, і їх не можна вирішувати за допомогою чисто емпіричних прикладів. Для таких задач повинний бути застосований більш систематизований (науковий) підхід. Припустимо, наприклад, у загальному виді проблему створення штучних шкір з пористою структурою, яка б забезпечувала її гігієнічні показники не гірше, ніж натуральна шкіра. Існує нескінченна розмаїтість розподілу пор по радіусах у штучній шкірі, що довелося б перепробувати при використанні тільки емпіричного методу. Тому спроба діяти в цьому напрямку неминуче виявилася б дуже збитковою. Методично вірніше – спочатку ознайомитися з основними закономірностями розподілу пор у натуральній шкірі, а потім розробити технологію одержання такого ж розподілу при створенні штучних шкір. При задовільному розумінні цих основних явищ праця, для створення штучних шкір з потрібними властивостями, зменшиться в багато разів. Науковий підхід володіє ще однією додатковою перевагою. Знання загальних закономірностей, вивчених у процесі рішення конкретної задачі, дуже часто може придатися для більш широкого кола питань, що були недоступні при використанні емпіричного методу. У цей же час можна констатувати, що далеко не всі технологічні проблеми можна цілком вирішити за допомогою чистої науки, оскільки її методи зв'язані із систематичним спрощенням природних процесів і явищ. Тому конкретні розрахункові задачі, що виникають при виробництві технічних продуктів і виробів, наприклад, теплостійкого сплаву, чи високочастотного транзистора, варто вирішувати традиційними інженерними методами. Найголовніше в тому, що наукові дослідження складають найважливішу ланку в тісно зв'язаному ланцюзі: дослідник, що працює в області «чистої науки», інженер, зайнятий удосконаленням технології виробництва, інженер-проектувальник. Саме в такій послідовності йде зараз розвиток промисловості. Використання переваг тісного зв'язку між чистою і прикладною науками є порівняно недавнім досягненням нашого часу. Зараз для нових наукових відкриттів характерно їх швидке практичне застосування. Розрив між відкрит-

тям природи електромагнітних хвиль і практичним застосуванням радіо склав біля тридцяти років, тоді як використання напівпровідників у промислових приладах почалося вже через кілька років після створення першого транзистора.

Перші кроки на шляху до реального розуміння властивостей матеріалів були зроблені наприкінці XIX століття. Початок йому поклала хімія. Теоретична хімія виявилася дуже корисною в практичній роботі, вона сприяла появі більш ефективних методів обробки матеріалів, відомих протягом багатьох сторіч. Наприклад, поняття явища окислювання було застосовано до виробництва сталі, щоб утворити оксиди, які легко видалити з розплавлених металів (як це робиться в бесемерівському процесі), до нього під тиском підводять відповідну кількість кисню, який з'єднується з домішками. Хімічний аналіз виявився незамінним при виборі потрібної вихідної сировини, а також для керування технологічним процесом. Кількісний аналіз дозволяє судити про те, яку кількість вилучено з металу того чи іншого елемента. Наприклад, вуглецю, у процесі виплавки сталі.

У 1866 році з'явився новий засіб дослідження: англійський геолог і піонер в галузі мікроскопії Генрі Сорбі вперше застосував оптичний мікроскоп для вивчення структури сталі. Він побачив, що на зламуванні структура поверхні є кристалічною і залежить від складу сталі і засобу її термічної обробки. Ці перші спостереження змін, що відбуваються з внутрішньою структурою металу, а також нові відомості про склад речовини, отримані за допомогою аналітичної хімії, істотно змінили уявлення про можливість проникнення в природу матеріалів.

В останній чверті XIX століття хімія і фізика уже відігравали ключову роль у розвитку багатьох сформованих на той час галузей, зв'язаних з виробництвом матеріалів. У 1886 р. фізична наука заклала основу для зовсім нової галузі виробництва алюмінію. Був розроблений економічно рентабельний метод одержання металевого алюмінію, заснований на пропущенні електричного струму через розплавлений кріоліт – фтористе з'єднання, що містить натрій і алюміній. У наступних кілька десятиліть були розроблені також важливі процеси, що дозволили одержувати високовуглецеву, кременисту і нержавіючу сталі. Але тільки в XX сторіччі, особливо в останні 50 років, хімікам і фізикам удалося зробити ряд фундаментальних відкриттів, на які спираються всі сучасні розробки нових матеріалів і технологічні схеми їхнього одержання.

Основний внесок науки в розглянуту область полягав у тому, що їй удалося установити взаємозв'язок між зовні виявленими властивостями матеріалів і їх внутрішньою будовою. Цьому сприяв великий вибір нових приладів і

методів, що дозволяють усе глибше і глибше проникати в природу матеріалів. На зміну оптичним прийшли просвітчастий електронний мікроскоп, що дозволяв розглянути елементи субструктури, а потім растровий електронний мікроскоп, за допомогою якого стало можливим одержувати інформацію про просторову структуру поверхні металів. Картину просторового розташування атомів і молекул у кристалі можна одержати за допомогою апаратури, принцип дії якої заснований на дифракції рентгенівських променів (рентгеноструктурний аналіз).

Розкриття внутрішньої структури матеріалів створило основу для розуміння твердого стану і конкретних матеріалів зокрема. Об'єднання знань отриманих теоретичним і дослідним шляхом, дозволило не тільки розробити більш ефективні методи обробки природних матеріалів, але і створити величезну кількість нових штучних матеріалів. Це синтетичні волокна і пластмаси, високо напружені і жароміцні металеві сплави, скляні волокна, використовувані як оптичні хвилеводи, магніти, виготовлені з рідкоземельних елементів, різні види високо напруженої кераміки, композити і напівпровідників, що складають основу сучасної мікроелектроніки.

Ці нові рубежі досягнуті наукою, що сформувалася на основі інтеграції різних дисциплін і одержала назву *матеріалознавство*. *Основною задачею цієї дисципліни і є встановлення взаємозв'язку між структурою матеріалів і їхніми властивостями*, а також залежності цих взаємозв'язків від методів обробки. Ці терміни вимагають деякого пояснення.

Будь-який матеріал має структуру, під якою розуміється визначене розташування, чи конфігурація складових його компонентів. Почнемо з розміщення і щільності електронів і їхньої взаємодії в кристалічних решітках. Наступний структурний рівень охоплює дуже велика кількість атомів з добре вираженими особливостями, такі як окремі зерна металу і кераміки. Агломерати цих груп утворюють мікроструктурні елементи, а ті, у свою чергу, – макроструктуру, яку можна бачити неозброєним оком.

Будь-який матеріал має також відповідні властивості, під якими розуміється характерна реакція матеріалу на зовнішні впливи. Наприклад, механічні характеристики матеріалу, включаючи межу міцності і модуль пружності, характеризують здатність матеріалу до деформації, коли до нього прикладається навантаження. Електричні властивості, такі як провідність і зворотна їй величина – електричний опір, є показниками реакції матеріалу на дію електричного поля. Твердий матеріал має багато інших властивостей, що представляють практичний інтерес, у тому числі термічні, магнітні, оптичні і хімічні.

В міру поглиблень наших знань про те, як під впливом обробки змінюється структура матеріалу, а виходить, і його властивості, учені виявляють усе більший інтерес до технології і роблять на неї усе більший вплив. Їхні відкриття дозволяють удосконалити технологічні процеси в різних галузях – від виробництва сталі до виготовлення скловолокна. Показовий у цьому змісті внесок науки в розробку способів вирощування великих монокристалів кремнію, використовуваних для виготовлення напівпровідникових інтегральних схем. Як правило, учені воліють працювати з ідеалізованими матеріалами і простими структурами і процесами. Проте, результати їхніх розробок можуть сприяти розумінню, принаймні, якісних характеристик більш складних матеріалів. До того ж теоретичну модель, засновану на параметрах ідеалізованого матеріалу, завжди можна модифікувати і пристосувати до реального, практично використовуваного матеріалу. Наприклад, перші роботи фізиків в області твердого тіла, що вивчала метали, були здебільшого присвячені дослідженню кристалічних матеріалів, тобто таких, атоми яких розташовані впорядковано й утворюють тривимірне періодичне укладання – кристалічну решітку. Припущення про упорядковане розташування атомів послужило сприятливою основою для різних теорій і допомогло пояснити деякі властивості металів.

Однак дійсна міцність матеріалів виявилася на кілька порядків менше розрахункової, отриманої на основі теоретичного вивчення твердих тіл з ідеальною кристалічною структурою. З'ясувалося, що така властивість, як міцність, істотно змінюється, коли кристалічна структура відхиляється від ідеальної.

Усвідомлення цього факту привело фізиків до розуміння природи дефектів. Вони знайшли, наприклад, що при нормальних умовах деякі місця в решітках, де повинні знаходитися атоми, залишаються вільними; що атоми можуть займати позиції, що відповідають «порожнечам» у решітках; що атоми однієї речовини можуть заміщати атом іншої речовини, і що в дійсності атоми не нерухомі, а коливаються біля свого положення рівноваги. Крім того, сувора періодичність у розташуванні атомів у кристалічних решітках може бути порушена за рахунок дислокацій, точкових дефектів, границь зерен і т.д. Згодом була розроблена теорія, що пояснювала природу структурних дефектів і їхню роль у зміні властивостей матеріалу.

Ці знання, у свою чергу, дозволили створювати матеріали з бажаними структурою і властивостями, шляхом навмисного створення дефектів. У випадку некристалічних матеріалів пророчити вплив обробки на властивості набагато сутужніше. Незначні відхилення в технологічному режимі при обробці скла чи більшості полімерів можуть привести до істотних, причому заздалегідь невідомих, змін властивостей і експлуатаційних характеристик цих матеріалів. Подіб-

но тому, як кристалізація створює основу для розуміння кристалічної структури реальних матеріалів, термодинаміка і її закони дозволяють одержати зведення про те, що ми називаємо рівноважним станом матеріалу. Термодинаміка вивчає вплив зовнішнього середовища, особливо тиску і температури, на рівноважний стан матеріалу чи будь-якої іншої системи. Закони термодинаміки встановлюють зв'язок між енергією системи і параметрами стану зовнішнього середовища. Вони описують рівноважне положення системи чи умови, при яких це положення змінюється. Рівноважний стан – це такий стан матеріалу, при якому його внутрішня енергія мінімальна при даній температурі, тиску і складі.

Матеріал, що представляє суміш двох чи більш компонентів, може складатися з двох чи більш фаз: гомогенних, фізично різних і механічно роздільних, як, скажемо, олія і вода. (У цьому змісті більшість матеріалів являють собою композити, тобто суміші). В ідеальних умовах усі фази знаходяться в рівновазі. На практиці ж ми маємо справу з умовами, далекими від ідеальних. Коли матеріал, будь то глина чи сталь, нагрівають, піддають обробці і охолоджують, він може переходити в різні не рівноважні стани. Справді, більшість використовуваних у промисловості матеріалів піддаються тривалій обробці, при якій вони проходять через не рівноважні стани, а потім у готових виробах залишаються в «метастабільному» стані.

Загартування сталі, наприклад, затримує рівноважну реакцію між атомами заліза і вуглецю й у результаті «заморожують» матеріал у такому стані, у якому він не «хотів» би залишатися. Хоча диференціальне загартування вже давно використовується у виробництві високоякісних сталей, але через недолік теоретичних знань ефективного керування процесом виробництва традиційних матеріалів і синтез нових матеріалів спочатку можна було здійснювати переважно шляхом зміни їхнього хімічного складу. Зрештою більш глибоке розуміння ідеалізованих рівноважних станів, і відхилення від них, що приводять до метастабільних станів, уможливило змінювати структурні конфігурації, шляхом керування процесом виробництва.

Різні спеціальні режими термічної обробки сталі у твердому стані дозволяють, наприклад, одержати різноманітні структурні конфігурації. До них відносяться такі метастабільні фази, як мартенсит, що відрізняється високою міцністю і твердістю. Фактично, саме завдяки широкому сортаменту сталі, який можна одержати, використовуючи різні режими теплової обробки, цей метал знаходить дуже широке застосування. Інші металеві сплави, так само як і кераміка, скло і полімери, також можна видозмінювати, якщо використовувати спеціальні методи обробки, спрямовані на додання їм потрібних властивостей.

1.2. Загальна характеристика і структурні методи дослідження матеріалів

Для більшості матеріалів як металевих, так і неметалічних характерна кристалічна будова. Це дає можливість з однієї позиції розглядати закономірності формування кристалічної структури і властивостей, що відображають природу зв'язків між атомами.

Незважаючи на те, що при виробництві непродовольчих товарів використовуються різні матеріали (кераміка, полімери, шкіра, скло) основними конструкційними матеріалами є метали. З цієї причини значна увага в посібнику приділяється вивченню металевих матеріалів – металознавству.

Створення основ металознавства по праву належить Д.К. Чернову, що установив критичні температури фазових перетворень у сталях, і їхній зв'язок з кількістю вуглецю в сталі. Величезний вплив на вивчення металів мало відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєвим. На початку ХХ століття велику роль у розвитку металознавства грали роботи М.С. Курнакова, що застосував для дослідження металів методи фізико-хімічного аналізу. Особливо інтенсивно розвивається металознавство останнім часом. Це пов'язано з потребою нових матеріалів для дослідження космосу, розвитку електроніки, атомної енергетики. Для цього знадобилося включення в число промислових матеріалів майже всіх елементів періодичної системи.

Генеральною задачею металознавства є створення сплавів із заздалегідь розрахованими властивостями стосовно до умов роботи на основі даних квантової фізики, фізики твердого тіла. Велика увага приділяється вивченню металів в екстрених умовах (при дуже низьких і дуже високих температурах і тисках). Усі метали і сплави на їхній основі прийнято поділяти на дві групи: залізо і сплави на його основі (сталь, чавун) називаються чорними металами, а інші метали (Al, Cr, Mn, Co, Ni) – кольоровими. Найбільше застосування знайшли чорні метали. На основі заліза виготовляється не менш 90...95% усіх конструктивних і інструментальних матеріалів. Широке поширення заліза і його сплавів пов'язано з великим вмістом його в земній корі, низькою вартістю, високими технологічними і механічними властивостями. Вартість кольорових металів у багато разів вище вартості заліза і його сплавів.

Усі метали і металеві сплави – тіла кристалічні; атоми розташовані в металах закономірно (мають дальній порядок) на відміну від аморфних тіл, у яких атоми розташовані хаотично (мають ближній порядок). Метали – якщо їх одержують звичайним засобом, – являють собою полікристалічні тіла, що складаються з великого числа дрібних (10^{-2} – 10^{-5} см) по-різному орієнтованих по відношенню один до одного кристалів.

У процесі кристалізації вони здобувають неправильну форму і називаються *кристаликами* чи *зернами*. Метали мають характерні властивості: високу теплопровідність й електропровідність, з підвищенням температури електричний опір чистих металів зростає, надпровідність, термоелектронну емісію. Наявність цих властивостей і характеризує металевий стан речовини.

Чисті метали мають низьку міцність, тому застосовуються порівняно рідко. Найбільше широко використовуються сплави. Хімічні елементи, що відображають сплав, називаються *компонентами*. Під структурою розуміють форму, розміри і характер взаємного розташування атомів у металах відповідних фаз чи у сплавах. *Фазою* називаються однорідні складові частини системи, що мають той самий агрегатний стан і відокремлені від складових частин поверхнями розділу.

Сукупність фаз, що знаходяться в стані рівноваги, називається *системою*.

При вивченні структури металів розрізняють макроструктуру – будова металів і сплавів, видима неозброєним оком чи при невеликому збільшенні (30...40 разів) і мікроструктуру – будова металу чи сплаву, що спостерігається за допомогою мікроскопа. Мікроструктуру досліджують на спеціальних мікрошліфах, поверхню яких шліфують, полірують, а потім піддають травленню спеціальними реактивами.

Дослідження мікрошліфів за допомогою метал мікроскопа дозволяє знайти форму, розмір і розташування зерен у металі, дефекти (поверхневі, хімічні неоднорідності). Мікроструктуру металів спостерігають також за допомогою оптичного чи електронного мікроскопів.

Дозвільна здатність оптичного мікроскопа становить 0,2 мкм. Корисне збільшення в оптичному мікроскопі досягає 2000 разів. Здатність електронних мікроскопів значно вище оптичних; використання електронних променів дає можливість розрізняти деталі розміром 0,2...0,5 нм. Найбільше поширення знайшли просвітчасті електронні мікроскопи (ПЕМ), у яких потік електронів проходить через досліджуваний об'єкт, що представляє собою тонку фольгу. Одне з найбільш важливих досягнень електронної мікроскопії – можливість прямого спостереження дефектів кристалічної структури. Високовольтний електронний мікроскоп може дозволяти побачити структури, розмір деталей яких не перевищує десятих часток нм, що приблизно відповідає діаметру атомів. Велике застосування одержали растрові електронні мікроскопи (РЕМ), у яких зображення створюється завдяки вторинній емісії електронів, випромінюваних поверхнею, на яку падає і безупинно переміщається по цій поверхні потік первинних електронів. Растрові мікроскопи дозволяють вивчати безпосередньо поверхні металу, однак він має меншу роздільну здатність (25...30 нм), чим у

ПЕМ.

В останні роки для оцінки металургійної якості металу, закономірностей процесу руйнування, впливу структурних і інших факторів на руйнування широко застосовують методи фрактографії – області знання про будову злому. Під зломом розуміють поверхню, що утвориться в результаті руйнування металу.

Вид злому визначається умовами навантаження, будовою і мікроструктурою металу, температурою і середовищем, у якій працює конструкція. Зломи вивчають на макро- і мікрорівні. Метод візуального вивчення зломів, а також за допомогою світлового мікроскопа при невеликих збільшеннях називається *фрактографією*. Для вивчення атомно-кристалічної будови застосовують рентгеноструктурний аналіз. Він заснований на дифракції рентгенівських променів з дуже малою довжиною хвилі (0,02...0,2 нм), рядами атомів у кристалічному тілі: кристалічні решітки представляють собою природні дифракційні решітки для рентгенівських променів. Для цих цілей крім рентгенівських променів використовують електрони і нейтрони, що також дають дифракційну картину при взаємодії з іонами металу у приладах електроннографів.

У металознавстві усе ширше застосовують метод рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) для вивчення розподілу домішок і спеціально введених елементів у сплавах. Метод РСМА дозволяє визначати хімічний склад мікрообластей на металографічному шліфі, при цьому досягається можливість виявити роздільно елементи структури розміром порядку мікрметрів.

Для вивчення металів і сплавів нерідко використовують фізичні методи дослідження (теплові, об'ємні, електричні, магнітні). В основу цих досліджень покладені взаємозв'язки між змінами фізичних властивостей і процесами, що відбуваються в металах і сплавах при їхній обробці чи в результаті тих чи інших впливів (термічних, механічних і ін.). Найбільше часто застосовують диференціальний термічний аналіз (побудова кривих охолодження в координатах температура-час) і дилатометричний метод, заснований на зміні об'єму при фазових перетвореннях. Одним з досягнень у техніці дослідження матеріалів останнім часом стало застосування синхронного випромінювання, що виникає в прискорювачах (таких, як синхротрон) коли заряджені частки відхиляються магнітним полем. Завдяки цій особливості синхротрон є джерелом не тільки елементарних часток, що мають високу швидкість, але і фотонів – квантів електромагнітного випромінювання. Синхротрони можна використовувати замість звичайних джерел випромінювання в спектроскопії, одному з найважливіших аналітичних методів дослідження матеріалів. Спектроскопія дозволяє вивчати характеристичні спектри випромінювання, що виникають у результаті взаємодії фотонів, що володіють відповідною енергією, з електронами досліджуваного

матеріалу. За допомогою цього методу можна проводити експерименти двох видів: засновані або на розсіюванні фотонів, або на їхньому поглинанні. Фотони можна «вибирати» з інфрачервоної, видимої, ультрафіолетової чи рентгенівської областей спектра в залежності від того, яка частина електронної структури використовується. Випромінювання синхротрона має велику інтенсивність і більш однорідну спрямованість, чим випромінювання звичайних джерел, тому чутливість систем, оснащених синхротронами, вище. Більш того, широкий частотний діапазон (від далекої інфрачервоної області до рентгенівських променів) синхротронного випромінювання дозволяє досліднику вибирати оптимальну для даного експерименту енергію фотонів. Рентгенівське випромінювання синхротрона можна використовувати не тільки для спектроскопічних досліджень, але і для одержання дифракційних картин, що відображають з високим роздільним дозволом такі деталі структури матеріалу, що раніш вивчати не вдавалося. Ці деталі незалежно від того, відносяться вони до структури в товщі матеріалу чи на його поверхні, служать джерелом інформації про міцність, електричні властивості і корозійну стійкість досліджуваного матеріалу, а також про його здатність бути каталізатором. Створення могутнього парку експериментального устаткування – це лише одна з задач, що знаходяться на шляху подальшого розвитку науки про матеріали.

Контрольні запитання

1. Що вивчає матеріалознавство?
2. Яку роль відіграють хімія та фізика в розвитку матеріалознавства?
3. Чому у звичайному стані метали мають полікристалічну (зернисту) побудову, тобто складаються з великого числа дрібних кристаликів по-різному орієнтованих по відношенню один до одного?
4. Чому чисті метали мають низьку міцність по відношенню до сплавів?
5. Які елементи макроскопічної структури кристалів ми можемо спостерігати у оптичний мікроскоп? У електронний мікроскоп?
6. Яким чином вченим вдалося встановити, що в кристалів є кристалічна решітка?

Тести

1. Чому кристали мають кристалічну решітку, а у аморфних тіл вона відсутня? Назвіть правильний варіант відповіді.

1) кристалічні тіла мають температуру плавлення, а у аморфних тіл вона відсутня – вони тільки розм'якшуються при підвищенні температури;

2) у кристалічних тіл атоми розташовані всередині кристала впорядковано, тобто на однаковій відстані один від одного вздовж вісі координат (дальній порядок), а аморфним тілам притаманний ближній порядок в розташуванні атомів, тобто однакове навколишнє оточення;

3) кристали являються анізотропними тілами, а аморфні тіла ізотропні – мають однакові властивості незалежно від напрямку визначення;

4) кристали мають полікристалічну побудову, тоді як аморфні тіла – однорідну.

2. Яким чином було встановлено, що кристали мають кристалічну решітку?

- 1) за допомогою оптичного металмікроскопа;
- 2) за допомогою просвітчастого електронного мікроскопа;
- 3) за допомогою растрового електронного мікроскопа;
- 4) використовуючи методи рентгеноструктурного аналізу.

3. Які метали відносяться до чорних?

- 1) залізо;
- 2) залізо, сталь, чавун;
- 3) залізо, чавун;
- 4) чавун, сталь.

4. Які метали відносяться до кольорових?

- 1) всі метали, крім заліза;
- 2) кольорові метали та сталь;
- 3) всі кольорові метали та їх сплави;
- 4) кольорові метали і чавун.

Тема 2. БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Кристалічна будова металів

Речовина у твердому стані може мати кристалічний чи аморфний стан. В аморфній речовині, наприклад, склі, атоми розташовані безладно, а в кристалічному за геометрично правильною схемою на визначеній відстані один від одного. Загальною властивістю металу і сплавів є їхня кристалічна будова, що характеризується відповідним закономірним розташуванням атомів у просторі. У твердих тілах (металах у тому числі) атоми прагнуть до такого розташування в просторі, щоб енергія їхньої взаємодії була мінімальною. Це обумовлено силами взаємодії між атомами: притягання, коли атоми віддаляються один від одного і відштовхування – при їхньому зближенні. З цієї причини усі тверді тіла чинять опір як деформації розтягання, так і деформації стиску, а рівноважному стану відповідає рівність сил, що діють між атомами твердого тіла. Якщо у твердих тілах розташування атомів періодично повторюється на великій відстані, тобто дотримується далекий порядок у розташуванні атомів, то такі тверді тіла називаються *кристалами*.

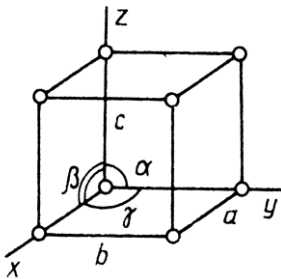


Рисунок 2.1 – Схема елементарного осередку – комірки

Порядок у просторовому розміщенні часток визначається поняттям кристалічна решітка. *Кристалічна решітка* – уявлювана просторова сітка, у вузлах якої розташовуються частки, що утворюють тверде тіло. Якщо вписати кристалічну решітку в систему координат, то по відстані між найближчими частками в кристалі і куту між осями координат можна розрахувати взаємне розташування часток у твердому тілі.

Для вивчення будови твердого тіла в кристалічних решітках виділяють елемент об'єму з мінімальної кількості часток (атомів), багаторазовим переносом (трансляцією) якого в просторі можна побудувати весь кристал. Такий елементарний об'єм, що характеризує особливості будови даного типу кристала, називається *елементарним осередком* або *коміркою* (рис. 2.1).

За формою осередку, у залежності від кутів між її гранями α , β , γ і співвідношення між величиною ребер – a , b , c , розрізняють 7 кристалічних систем, з яких найбільш проста – кубічна (рис. 2.2).

У кристалах кубічної системи практичне значення мають два різновиди: об'ємноцентрована кубічна решітка – атоми розташовуються у вершинах куба й у центрах перетинання тілесних діагоналей і гранецентрована кубічна решітка – додаткові атоми розташовуються в центрі перетинання діагоналей у

кожній грані куба. Інші осередки, як і кристалічні решітки, мають більш складну будову:

- кубічна: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b = c;$
 гексагональна: $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 120^\circ, a = b \neq c;$
 тетрагональна: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b \neq c;$
 тригональна чи ромбоедрична: $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, a = b = c;$
 ромбічна: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a \neq b \neq c;$
 моноклінна: $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ, a \neq b \neq c;$
 триклинна система: $\alpha \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ, a \neq b \neq c.$

Кристалічні решітки характеризуються наступними параметрами: періодом решітки, атомним радіусом, енергією решітки, координаційним числом, базисом.

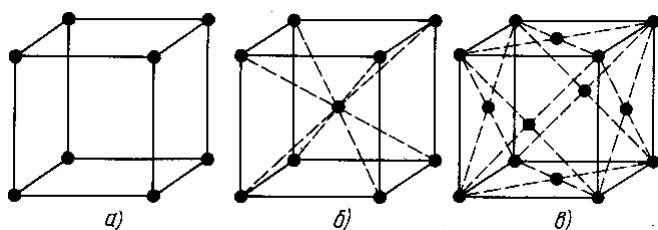


Рисунок 2.2 – Кубічні решітки: а – проста; б – об’ємноцентрована; в – гранецентрована

Періодом решітки називається відстань між центрами двох сусідніх часток (атомів, іонів) в елементарному осередку решітки. Період решітки виражається в ангстремах – Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ м}$).

Під атомним радіусом розуміють половину міжатомної відстані між центрами найближчих атомів кристалічної решітки твердого тіла при нормальній температурі й атмосферному тиску.

Енергія кристалічної решітки визначається як енергія, що виділяється при утворенні кристала з іонів, атомів чи інших часток, що утворять кристал, коли вихідний стан цих часток газоподібний. Від величини енергії решітки залежать такі властивості як температура плавлення, модуль пружності, прозорість, твердість і ін. Збільшення валентності атомів приводить до збільшення енергії решітки.

Координаційне число показує кількість атомів, що знаходяться в найбільш близькій і рівній відстані від будь-якого обраного атома в решітці.

Базисом решітки називається кількість атомів, що приходяться на один елементарний осередок решітки.

Коефіцієнт компактності решітки визначається відношенням об’єму, займаного атомами, до всього об’єму решітки.

Різні елементарні осередки мають різну щільність упакування атомів у різних площинах і по різних напрямках. Тому і властивості кристалічного тіла в різних напрямках будуть різні. Таке явище, коли властивості речовини зале-

жать від напрямку, називається *анізотропією*. Ця властивість кристалічних тіл широко використовується в техніці.

Площини, проведені в кристалічних решітках через вузли (атоми) називаються кристалографічними площинами. Для позначення кристалографічних площин і напрямків користуються індексами Міллера. Для того, щоб установити індекси Міллера, елементарний осередок кристала вписують у просторову систему координат. Положення якої площини в просторі визначається трьома точками. У вибраній системі координат зручно в якості трьох опорних точок взяти точки перетину заданої площини з осями координат.

Для визначення індексів кристалічної площини необхідно: установити координати точок перетинання площини з осями координат в одиницях періодів кристалічної решітки; узяти зворотні значення цих величин; привести їх до найменшого цілого, кратному кожному з отриманих чисел. Отримані значення простих цілих чисел (у круглих дужках), що не мають загального множника, є індексами Міллера площини.

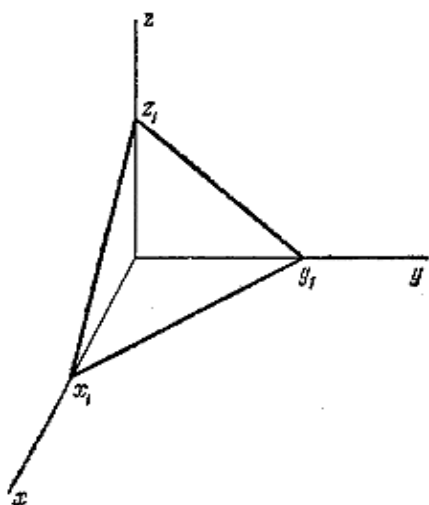


Рисунок 2.3 – Положення площини в просторі

Розглянемо індекси Міллера площини, що перетинає осі координат у точках: $x_1 = 1/2a$, $y_1 = 1a$, $z_1 = 1/3a$ (a – період решітки кристалу, рис. 2.3), зворотні значення цих чисел 2, 1, 3. Ці числа є простими. Тому індекси цієї площини будуть (2, 1, 3): два, один, три. Індекс по осі показує, на скільки рівних частин площина поділяє осьову одиницю по даній координатній осі.

Або розглянемо другий випадок. Нехай площина S перетинає вісі координат в точках A, B, C і відсікає по осям відрізки m, n, p , які виражені у відповідних одиницях ($m = OA/a$; $n = OB/b$; $p = OC/c$). Для випадку, який приведений на рис. 2.3, $m = 4$, $n = 2$, $p = 3$. Три числа – m, n, p визначають положення площини S , але для одержання її міллеровських індексів з цими числами необхідно виконати деякі перетворення. Складемо відношення оборотних величин осьових відрізків: $1/m : 1/n : 1/p$ і виразимо його через відношення трьох найменших чисел h, k, l , які і будуть міллеровськими індексами площини S . Отже:

$$h : k : l = 1/m : 1/n : 1/p.$$

Для знаходження індексів h, k, l , необхідно відношення $1/m : 1/n : 1/p$ привести до загального найменшого знаменника і відкинути його. Виконаємо необхідні розрахунки:

$$1/m : 1/n : 1/p = 1/4 : 1/2 : 1/3 = 3/12 : 6/12 : 4/12 = 3 : 6 : 4.$$

Таким чином, для цього випадку $h = 3$, $k = 6$, $l = 4$. Мілеровські індекси площин заключають в круглі дужки. Для нашого випадку площина S позначається $(3\ 6\ 4)$. Читається це позначення «три, шість, чотири».

Площина, рівнобіжна якої-небудь координатної осі, має по цій осі індекс нуль, тому що $1/\infty = 0$.

Визначення кристалографічних напрямків розглянемо за рис. 2.4. Орієнтація прямої визначається координатами двох її точок. При визначенні індексів напрямків необхідно, щоб: одна точка напрямку збігалася з початком координат (якщо пряма не проходить через початок координат, то необхідно шляхом

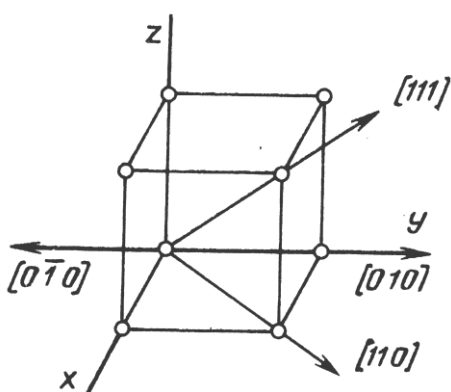


Рисунок 2.4 – Кристалографічні напрямки в кубічній решітці

рівнобіжного переносу сполучити її з початком координат чи перенести початок координат на пряму); установити координати будь-якої іншої точки, що лежить на даній прямій, в одиницях періоду решітки; привести відносини цих координат до відношення трьох найменших цілих чисел. Взявши отримані числа в квадратні дужки, одержимо індекси кристалографічного напрямку. Наприклад, індекси напрямку oa (рис. 2.4) будуть $[111]$, а осі Y $[010]$.

Для одержання індексів прямої, що проходить через l і центр грані k (рис. 2.4), необхідно перенести лінію lk паралельно самій собі так, щоб вона проходила через початок координат, і визначити нові координати точки k по формулах $x = -1/2$, $y = +1$, $z = 1/2$.

Найменші цілі числа без загального множника будуть: $-1, 2, 1$. Знак мінус в індексу l стає над індексом. Тоді індекси напрямку lk будуть $[121]$.

У кубічних решітках індекси напрямку, перпендикулярного площині $(h\ k\ l)$, мають ті ж індекси, тобто $[h\ k\ l]$. Перевірте це за рис. 2.4.

У кубічних решітках індекси напрямку, перпендикулярного площині $(h\ k\ l)$, мають ті ж індекси, тобто $[h\ k\ l]$. Перевірте це за рис. 2.4.

2.2. Класифікація кристалів за типами сил зв'язку

Класифікація кристалів за кристалічними системами дає уявлення про геометричні характеристики кристала, але не торкається питання про природу сил, що утримують атоми (молекули чи іони) у визначених місцях один щодо одного – у вузлах кристалічних решіток.

Для розуміння властивостей матеріалів і уміння керувати ними необхідно розібратися в тім, які сили утримують частки речовини у твердих тілах (у кристалах). Зв'язок між частками в кристалах має електромагнітну природу, але виявляється він в різних кристалах по-різному. Тип зв'язку сильно впливає на механічні властивості матеріалу. У першу чергу на те, як виявляє себе матеріал при дії зовнішнього навантаження: чи буде він деформуватися в процесі збільшення навантаження, чи зруйнується крихко.

А тому можна зробити класифікацію кристалів за іншою ознакою, а саме: у залежності від фізичної природи сил, що діють між частками кристала. Тоді ми одержимо чотири типи кристалів (і кристалічних решіток): іонні, ковалентні (атомні), металеві і молекулярні. Класифікація кристалів, заснована на типах сил зв'язку, дозволяє зробити деякі узагальнення щодо властивостей і поведіння кристалів, чого не можна зробити, розглядаючи тільки геометрію решіток.

2.2.1. Іонні кристали

У вузлах кристалічних решіток іонних кристалів знаходяться іони. Іони розташовуються так, що сили кулонівського притягання між іонами протилежного знака більші, ніж сили відштовхування між іонами одного знака. Таким чином, іонний зв'язок обумовлений, в основному, електростатичною взаємодією протилежно заряджених іонів. Іонний зв'язок є типовим для неорганічних сполук. Сили електростатичного притягання і відштовхування між іонами мають сферичну симетрію. Тому іони різних знаків будуть поводитися подібно твердим кулям, що притягаються одна до одної. Для превалювання сил притягання над силами відштовхування потрібно, щоб при утворенні іонного кристала найближчими сусідами іона були б іони протилежного знака, причому іони протилежного знака повинні стикатися (це відповідає більш щільному упакуванню). Зіткнення іонів протилежного знака варто розуміти умовно в тому змісті, що сили притягання між цими іонами превалюють над силами відштовхування тільки в тому випадку, коли відстань між центрами іонів більше деякої рівноважної відстані r_0 , рівної сумі іонних радіусів. Найменша зміна міжіонної відстані у бік її зменшення від r_0 викликає виникнення сил відштовхування електронних оболонок що дозволяє в першому наближенні розглядати іони як тверді шари. Із моделі дотичних шарів легко обчислити для даної температури суму іонних радіусів як відстань між центрами іонів протилежного знаку, а із співставлення цих даних для ряду кристалів можливо визначити і іонний радіус кожного іона. Із зміною температури змінюються розміри кристалу, отже, змінюється іонний радіус.

Такі кристали (наприклад, NaCl), складаються з рівномірно заряджених іонів (Na^+ , Cl^-), що утворюються в результаті переходу електронів від атомів даного типу (Na) до атомів іншого типу (Cl). Відстань між центрами іонів у кристалі визначається зрівноважуванням сил притягання між аніонами і катіонами і сил відштовхування їхніх електронних оболонок. На рис. 2.5 показано розташування вузлів решітки NaCl; чорні кружки позначають Na^+ , а білі – Cl^- .

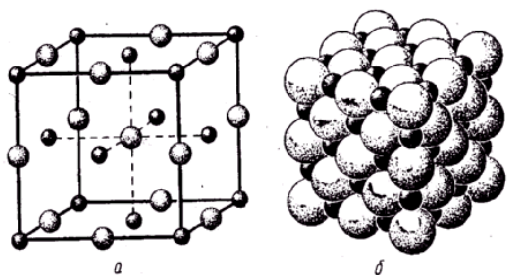


Рисунок 2.5 – Схема розташування іонів у кристалі NaCl

Із рисунка видно, центральний іон хлору має шість навколишніх сусідів (іони натрію), з якими він з'єднаний пунктиром. Число іонів протилежного знаку, що складає найближче оточення даного іона в кристалі, називається *координаційним числом (K)*. Значення координаційного числа визначається величиною відношення радіусів іонів протилежного знаку. Чим ближче це відношення до

одиниці, тим більше K.

«Вибір» типу решітки іонних кристалів визначається співвідношенням іонних радіусів. Кристали хлористого натрію мають структуру простих кубічних решіток, унаслідок того, що розміри іона хлору (1,81 Å) майже вдвічі перевищують розміри іона натрію (0,98 Å); при такому співвідношенні іонних радіусів у центрі кубічного осередку хлористого натрію вільний простір виявляється не достатнім для розміщення ще одного іона. Кристали з іонним зв'язком крихкі.

Іонні кристали володіють малою електропровідністю при низьких температурах, хорошою іонною провідністю при високих температурах і сильним інфрачервоним поглинанням.

В іонних кристалах однакової структури сили взаємодії між позитивними і негативними іонами тим більші, чим більше їх валентність і чим менше сума їх радіусів. А чим більша сила взаємодії між іонами, тим вище твердість, температура плавлення кристалу і тим менше його розчинність.

2.2.2. Кристали з ковалентним типом зв'язку (атомні кристали)

Ковалентний зв'язок виникає між двома атомами за рахунок утворення загальної пари валентних електронів по одному від кожного атома. Розуміння природи ковалентного хімічного зв'язку між атомами може бути досягнуте за допомогою квантово-механічних уявлень, які враховують хвильові властивості

електронів.

Виходячи з цих уявлень в основі виникнення ковалентного зв'язку лежить *обмінна* взаємодія чи обмінний ефект (атом як би обмінюється електронами, що відповідають за їхній зв'язок), обумовлені обміном атомів електронами. Сили такої взаємодії називаються *обмінними силами*, а їхня енергія – *обмінною енергією*. Обмінні сили виникають при зближенні атомів чи інших тотожних часток (протонів чи нейтронів у ядрі атома) і перекритті їхніх електронних оболонок, що супроводжується істотним перерозподілом електронної щільності (щільності хвильової функції електронів) і зміною енергії системи. При цьому відбувається збільшення щільності хвильової функції в просторі між ядрами атомів, він буде більше, чим повинно б вийти при простому додаванні двох електронних хмар ізольованих атомів. У цей же час на невеликій відстані від ядер поза цим простором щільність електронної хмари стає менше, ніж в ізольованому атомі.

Поява стану з підвищеною щільністю електронної хмари в міжядерному просторі викликає зменшення енергії системи і приводить до виникнення сил притягання між ядрами. В атомних кристалах атоми, що знаходяться у вузлах

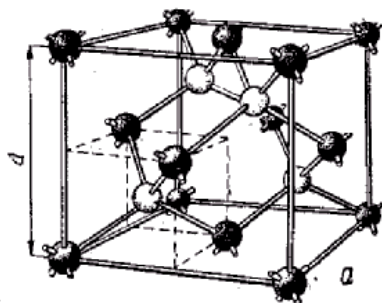


Рисунок 2.6 – Кристалічна решітка алмазу

кристалічних решіток, під впливом ковалентного зв'язку, установлюються на визначених відстанях один від одного, утворюючи відповідні просторові конфігурації. Типовим кристалом з таким зв'язком є алмаз, що складається з атомів вуглецю. Атом вуглецю має чотири валентних електрони, він може утворювати чотири ковалентних зв'язки із сусідніми атомами, розташованими у вершинах тетраедра (рис. 2.6). Таку ж структуру мають кристали кремнію, германію, олова (сірого) – рис. 2.7б.

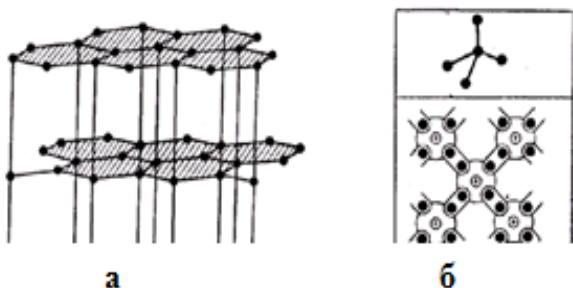


Рисунок 2.7 – Кристалічна решітка графіту

кристали кремнію, германію, олова (сірого) – рис. 2.7б. Решітка графіту (рис. 2.7а) також складається з атомів вуглецю. Але сили, що утримують ці атоми у вузлах, не є тільки ковалентними. Структура графіту являє типовий приклад шаруватих решіток. Шари утворені рядами рівнобіжних плоских сіток, що складаються з атомів вуглецю, розташованих у вершинах правильних шестикутників. Усередині шару атоми вуглецю зв'язані ковалентним

зв'язком, тоді як самі шари зв'язані між собою слабкими силами Ван-дер-Ваальса, що обумовлює легке ковзання графіту в площинах, рівнобіжних шарам.

Обмінна взаємодія виникає й між іншими частками – протонами або нейтронами, коли вони зближаються до відстаней, що забезпечують перекриття хвильових функцій цих часток. Цей процес відбувається в ядрі. Графіт і алмаз мають дві атомні решітки з вуглецю. Структура графіту являє собою типовий приклад шаруватої решітки. Шар утворений рядом паралельних плоских сіток, що складаються з атомів вуглецю, розташованих у вершинах правильних шестикутників з довжиною сторони 1,42 А. У середині шари атома вуглецю зв'язані ковалентним зв'язком. Певно, шари зв'язані слабкими вандерваальсовими силами – цим пояснюється надзвичайно легке ковзання графіту в площині паралельних шарів. Наявність різних видів зв'язків у решітці графіту призводить до позитивного сполучення його властивостей – він має дуже низьку твердість і досить високу температуру плавлення, близько 4000°C.

Алмаз і графіт – дві різні кристалічні форми того самого хімічного елемента – вуглецю, але структура цих кристалів різна, тому й фізичні властивості їх різні. Алмаз є самим твердим матеріалом, графіт настільки м'який, що ним можна писати на папері; алмаз прозорий, а графіт чорний; алмаз – гарний діелектрик, а графіт проводить електричний струм.

Міцність ковалентного зв'язку залежить від ступеня перекриття орбіт валентних електронів. Тому властивості тіл з ковалентним зв'язком можуть сильно розрізнитися. Характерними властивостями для тіл з таким зв'язком є мала щільність, висока крихкість, висока твердість. Матеріали з ковалентним зв'язком знаходять широке застосування: на базі їх створюються напівпровідникові матеріали, сполуки – карбіди, нітриди, які є найважливішими зміцнюючими фазами у високоміцних металевих сплавах. Ковалентний тип зв'язку є досить важливим у полімерних матеріалах. Наявність різних видів зв'язків у решітці графіту веде до різного сполучення його властивостей – він має дуже низьку твердість (за рахунок ковзання в площинах, рівнобіжних шарам з ковалентним зв'язком) і дуже високу температуру плавлення – близько 4000°C. Алмаз є самим твердим матеріалом, графіт же настільки м'який, що ним можна писати на папері, алмаз – прозорий, а графіт – чорний, алмаз – гарний діелектрик, а графіт проводить електричний струм.

Зіставлення фізичних властивостей алмазу і графіту показує наскільки велика роль структури кристалу при визначенні його властивостей.

Міцність ковалентного зв'язку залежить від ступеня перекриття орбіт валентних електронів. Тому властивості тіл з ковалентним зв'язком можуть силь-

но розрізнятися. Характерними властивостями для тіл з таким зв'язком є мала щільність, висока крихкість, у ряді випадків – висока твердість, висока температура плавлення і мала летючість. Матеріали з ковалентним зв'язком знаходять широке застосування: на базі їх створюються напівпровідникові матеріали, з'єднання – карбіди, нітриди, що є найважливішими зміцнюючими фазами у високоміцних металевих сплавах. Ковалентний тип зв'язку є дуже важливим у полімерних матеріалів.

Здатність тієї самої речовини кристалізуватися в різних кристалічних структурах, як це показано на прикладі алмаза і графіту, називається *поліморфізмом*. Явище поліморфізму дуже широко поширено. У порівняно невеликому інтервалі температур і тиску більше половини хімічних елементів виявляють поліморфізм. Яскравим прикладом поліморфізму може служити олово, що існує в двох модифікаціях, що дуже розрізняються за своїми властивостями: β -олово – звичайне металеве біле олово, стійке при температурі вище 13°C і α -олово – сіре олово, стійке при температурі нижче 13°C . Біле олово є типовим металом. У кристалів білого олова атоми утримуються у вузлах кристалічних решіток силами металевого зв'язку. У сірому ж олові (структура типу алмаза) – ковалентний зв'язок; воно має напівпровідникові властивості. Перехід з β -фази в α -фазу (поліморфне перетворення) супроводжується тепловим ефектом, збільшенням питомого об'єму на 25% і фактичним руйнуванням виробу, тому що сіре олово дуже тендітне і легко розсипається в порошок. При поліморфному перетворенні міняється форма і тип кристалічних решіток. Це явище називається *перекристалізацією*.

Ковалентний хімічний зв'язок дуже міцний, тому атомні кристали відрізняються високою температурою плавлення, великою твердістю і малою летючістю.

2.2.3. Металевий тип зв'язку

У металах, аналогічно ковалентним кристалам, у вузлах просторових решіток розміщаються зовсім однакові частки. Природно припустити, що між іонами металу не можуть виникнути сили взаємодії, що забезпечують іонний зв'язок. Не можна також пояснити утворення металевого стану з погляду ковалентного зв'язку, при якому атом зв'язаний з кожним зі своїх сусідів загальною парою валентних електронів з антипаралельними спінами; для встановлення таких зв'язків у металів не дістає валентних електронів.

Які ж сили утримують атоми в кристалічних решітках металів? При конденсації пари металу в рідкий чи твердий стан його атоми зближаються насті-

льки близько, що хвильові функції валентних електронів істотно перекриваються, унаслідок чого валентні електрони можуть переходити вільно від одного атома до іншого і можуть досить вільно переміщатися по всьому об'єму металу. Таким чином, валентні електрони в металі не можна вважати зв'язаними з одним чи декількома іонами металу, вони є загальними для всього об'єму металу. Тому електрони металу прийнято називати «колективізованими». Для позначення сукупності вільних валентних електронів усередині металевого кристала вживається термін: електронна хмара чи *електронний газ*. Електронна хмара є загальною для всього кристала, воно володіє «цементуючою» дією, зв'язуючи в міцну систему позитивно заряджені іони металу (без наявності «цементуючої» дії електронного газу однойменно заряджені іони металу повинні були б видалитися один від одного під дією кулонівських сил відштовхування). Під впливом двох протилежних сил – «стягуючої» дії «колективізованих» електронів і сил відштовхування між іонами – останні розташовуються на деякій рівноважній відстані один від одного, що відповідає мінімуму потенційної енергії системи. Наявність незайнятих енергетичних рівнів валентних електронів у металевих кристалах обумовлює їх високу електро- і теплопровідність, високу здатність відбивати світлові промені (металевий блиск).

Завдяки сферичному розподілу заряду іонів кристала виникає можливість максимальної щільності упакування їх у металевих кристалах. Наявність «електронного газу» і сферичної симетрії заряду іонів обумовлює і таку важливу властивість, як пластичність металів.

Металевий зв'язок ненаправлений тому, що кожний атом намагається притягнути до себе якомога більше сусідніх атомів. Наслідком цього є високе координаційне число і велика компактність кристалічних структур металів, яка притаманна кристалічним структурам з ГЦК і ГПУ.

Гранецентрировану кубічну решітку (ГЦК) мають метали: Ni, Ag, Cu, Au, Fe_γ, Pt, Al і Pb. Гексагональну щільноупаковану решітку (ГПУ) мають багато металів, але атоми із сферичною симетрією мають лише Mg і Co. Це пояснюється наявністю у більшості металів деякої долі ковалентного зв'язку. В цьому випадку, крім металевої взаємодії, у напрямку, в якому витягнутий атом, виникає ковалентна взаємодія.

Виникненням долі ковалентних зв'язків і несферичної симетрії атомів пояснюється також утворення кристалічних структур ОЦК. Така структура не володіє великою густиною упакування.

Кристалічну структуру ОЦК мають Fe_α, Cr, Mo, W, V, Ta, Ti_β, Nb, Zr_β та ін. Багатьом металам притаманне явище *поліморфізму*, вони можуть кристалізуватися в різних α-, β-, γ-модифікаціях, стійких у різних інтервалах темпера-

тур.

Енергія металевого зв'язку трохи менше, в порівнянні з ковалентними кристалами. А тому вони мають більш низькі температури плавлення, випаровування, модуль пружності, але більш високий температурний коефіцієнт лінійного розширення.

Атомний радіус металу значно більше його іонного радіуса в будь-якій сполуці. Наприклад, радіус іона Na, в NaCl дорівнює 0,98 А, а його атомний радіус у кристалі металевого натрію 1,84 А. Це говорить про те, що однойменно заряджені іони металу в металевому кристалі не можуть зближатися так само тісно, як різнойменні іони в іонних сполуках.

Під впливом двох протилежних сил – «стягуючої» дії «колективізованих» електронів і сил відштовхування між іонами (останні розташовуються на деякій рівноважній відстані один від одного), що відповідає мінімуму потенціальної енергії системи.

2.2.4. Молекулярні кристали

У вузлах кристалічних решіток знаходяться стійкі молекули, що зберігають індивідуальність не тільки в газоподібному, але й у рідкій і твердій фазах (CO_2 , H_2O , H_2 , N_2). Молекули утримуються у вузлах решітки досить слабкими вандерваальсовими силами, природа яких зводиться до взаємодії між молекулярними диполями.

Звичайно розрізняють три види взаємодії молекул, зв'язаних силами Ван-дер-Ваальса: орієнтаційне, індукційне чи поляризаційне і дисперсійне. Перше виникає між полярними молекулами, що є електричними диполями, другий тип взаємодії виникає при поляризації молекул (наприклад, при наближенні полярної молекули), тобто при зсуві центрів ваги негативних і позитивних зарядів. І нарешті, третій тип взаємодії виникає між нейтральними молекулами; вважається, що в кожен окремий момент часу система протон-електрон володіє миттєвим дипольним моментом, рівним добутку заряду електрона на радіус його орбіти.

Узагалі, у молекулярних кристалах можуть одночасно виявлятися всі три види взаємодії. Велика частка енергії взаємодії приходить на орієнтаційний і дисперсійний ефекти і менша – на індукційний.

Геометрія молекулярних кристалів може бути дуже складною, тому що вона повинна відповідати принципу щільного упакування молекул, форма яких може бути найрізноманітнішою. Частки, що знаходяться у вузлах кристалічних решіток, не можна уподібнити кулям чи сплюсненим сферам, як це робиться

для іонних, ковалентних і металевих кристалів.

Вандерваальсові сили завжди слабкі, тому молекулярні сили чітко виявляються лише в тих випадках, коли вони виникають між нейтральними атомами чи молекулами.

Молекулярний зв'язок легко руйнується тепловим рухом, унаслідок чого молекулярні кристали плавляться при дуже низькій температурі (гелій, водень, азот) і легко випаровуються (сухий лід – твердий вуглекислий газ). Багато органічних сполук утворюють молекулярні кристали, а також полімери.

Обмінна взаємодія виникає й між іншими частками – протонами або нейтронами, коли вони зближаються до відстаней, що забезпечують перекриття хвильових функцій цих часток. Цей процес відбувається в ядрі. Графіт і алмаз мають дві атомні решітки з вуглецю. Структура графіту являє собою типовий приклад шаруватої решітки. Шар утворений рядом паралельних плоских сіток, що складаються з атомів вуглецю, розташованих у вершинах правильних шестикутників з довжиною сторони 1,42 А. У середині шари атома вуглецю зв'язані ковалентним зв'язком. Певно, шари зв'язані слабкими вандерваальсовими силами – цим пояснюється надзвичайно легке ковзання графіту в площині паралельних шарів. Наявність різних видів зв'язків у решітці графіту призводить до позитивного сполучення його властивостей – він має дуже низьку твердість і досить високу температуру плавлення – близько 4000°C. Алмаз і графіт – дві різні кристалічні форми того самого хімічного елемента - вуглецю, але структура цих кристалів різна, тому й фізичні властивості їх різні. Алмаз є самим твердим матеріалом, графіт настільки м'який, що ним можна писати на папері; алмаз прозорий, а графіт чорний; алмаз – гарний діелектрик, а графіт проводить електричний струм.

Міцність ковалентного зв'язку залежить від ступеня перекриття орбіт валентних електронів. Тому властивості тіл з ковалентним зв'язком можуть сильно розрізнятися. Характерними властивостями для тіл з таким зв'язком є мала щільність, висока крихкість, висока твердість. Матеріали з ковалентним зв'язком знаходять широке застосування: на базі їх створюються напівпровідникові матеріали, сполуки – карбіди, нітриди, які є найважливішими зміцнюючими фазами у високоміцних металевих сплавах. Ковалентний тип зв'язку є досить важливим у полімерних матеріалах.

Розрізняють три види взаємодії молекул, зв'язаних силами Ван-дер-Ваальса:

1. Якщо молекули даної речовини є електричними диполями, то сили електростатичної взаємодії між ними будуть прагнути розташувати молекули в певному порядку, якому відповідає мінімум потенційної енергії системи. Такий

тип взаємодії полярних молекул, що залежить від їхньої орієнтації, називають орієнтаційним. Тепловий рух молекул прагне порушити впорядковане розташування молекул, тому енергія орієнтаційної взаємодії зменшується з підвищенням температури.

2. Неполлярні молекули деяких речовин у концентрованому стані володіють високою поляризованістю (концентрація електронів в атомі перестає мати сферичну симетрію). Під впливом зовнішнього електричного поля (наприклад, при наближенні полярної молекули) у таких молекул виникає наведений (індукований) електричний момент. При зближенні такі індуковані диполі будуть взаємодіяти один з одним аналогічно взаємодії сусідських диполів. Таку взаємодію називають індукційною. Енергія індукційної взаємодії не залежить від температури.

3. Можливий інший вид взаємодії між нейтральними молекулами, яка одержала назву дисперсійної. Пояснимо механізм виникнення дисперсійних сил на прикладі взаємодії двох атомів водню, коли вони перебувають досить близько один до одного, але відстань між атомами значно більша тієї, при якій перекриваються електронні хмари й виникають обмінні сили. Атом водню тільки в середньому є електрично нейтральним. У кожний же окремий момент часу система протон-електрон має миттєвий дипольний момент, що дорівнює добутку заряду електрона на радіус його орбіти. Якщо у двох близько розташованих атомах водню електрони рухаються синхронно й миттєві значення їхніх дипольних моментів збігаються по напрямку, то між цими нейтральними атомами виникає сила притягання, якщо ж миттєві дипольні моменти атомів протилежні, то вони будуть відштовхуватися. Енергетично більш вигідною є конфігурація, що відповідає виникненню сил притягання.

Взагалі, у молекулярних кристалах можуть одночасно проявлятися всі три види взаємодії. Більша частка енергії взаємодії відводиться на орієнтаційний і дисперсійний ефекти, а менша – на індукційний. Сили Ван-дер-Ваальса є більш короткодійними, ніж кулонівські сили.

Кулонівські сили пропорційні r^{-2} , а Ван-дер-Ваальсові r^{-7} . Геометрія молекулярних кристалів може бути дуже складною, тому що вона повинна відповідати принципу щільного впакування молекул, форма яких може бути найрізноманітнішою. Частки, що знаходяться у вузлах кристалічної решітки, не можна порівняти з кулею або сплюсненим сферичним тілом, як це робиться для іонних, ковалентних і металевих кристалів. Ван-дер-Ваальсові сили завжди слабкі, тому молекулярні зв'язки чітко проявляються лише в тих випадках, коли вони виникають між нейтральними атомами або молекулами. Молекулярний зв'язок легко руйнується тепловим рухом, унаслідок чого молекулярні криста-

ли плавляться при дуже низькій температурі (гелій, водень, азот) і легко випаровуються (сухий лід – твердий вуглекислотний газ). Багато органічних сполук утворюють молекулярні кристали, а також полімери.

Класифікація по типах зв'язку дуже умовна. Багато тіл важко віднести до того чи іншого класу кристалів за типом зв'язку. Проте наближена класифікація кристалів по типах зв'язків корисна, хоча б у тім змісті, що знання переважного типу зв'язку, дозволяє оцінити енергію зв'язку кристала.

Під енергією зв'язку розуміється енергія, необхідна для роз'єднання твердого тіла на окремі частки; у залежності від типу кристала: ковалентні і металеві кристали потрібно розділити на атоми, іонні – на іони, молекулярні – на молекули.

У таблиці 2.1 приводиться класифікація кристалів за типами зв'язків із вказівкою енергії зв'язку.

Таблиця 2.1 – Енергія зв'язку кристалів в залежності від типу зв'язку часток в кристалічній решітці

| Тип кристала | Приклад | Енергія зв'язку, ккал/моль |
|----------------------|-----------------|----------------------------|
| Іонний | Na Cl | 180 |
| Ковалентний зв'язок | Алмаз | ~170 |
| Металевий зв'язок | Na | 26 |
| | Fe | 94 |
| Молекулярний зв'язок | CH ₄ | 2,4 |

Більш детальний розгляд питання про природу сил зв'язку в кристалах дозволяє зробити висновок про те, що область прояву ковалентного зв'язку не обмежується тільки атомними кристалами, а поширюється на іонні і металеві кристали. Виявляється, всі іонні кристали мають відповідну частку ковалентності; у металевих кристалах роль ковалентних зв'язків теж значна. Це вказує на умовний характер розподілу кристалів по типах зв'язку, і що всі сили, що утримують частки у вузлах кристалічних решіток мають загальну природу – електромагнітну. Встановлені залежності фізичних властивостей кристалів від їхньої будови і характеру зв'язку – важка, але дуже важлива задача, рішення якої дозволяє створювати кристали з заздалегідь заданими властивостями.

Контрольні запитання

1. Яке явище називається анізотропією кристалічних тіл? Що воно характеризує?

2. Що таке індекси Міллера?
3. Для чого використовують індекси Міллера?
4. Яку класифікацію мають кристали за типом зв'язку?
5. Які сили обумовлюють ковалентний зв'язок атомів у кристалах?
6. Які сили обумовлюють металевий зв'язок атомів у кристалах?

Тести

1. Які індекси Міллера має площина кристалічної решітки рівнобіжна якій-небудь координатній осі?

- 1) має по цій осі індекс Міллера 0;
- 2) має по цій осі індекс Міллера 1;
- 3) має по цій осі індекс Міллера 010;
- 4) має по цій осі індекс Міллера 100.

2. Енергія якого зв'язку між атомами кристалів має найбільшу величину?

- 1) молекулярного зв'язку;
- 2) металевого зв'язку;
- 3) ковалентного зв'язку;
- 4) іонного зв'язку.

3. Поясніть причину виникнення ковалентних сил між атомами:

- 1) ковалентний зв'язок обумовлений електронами, що обертаються навколо ядра атома на першій орбіті;
- 2) ковалентний зв'язок обумовлений ядрами атомів;
- 3) ковалентний зв'язок обумовлений електронами, що обертаються на валентній орбіті;
- 4) атоми обмінюються валентними електронами із сусідніми атомами, виникають обмінні сили, як і і обумовлюють ковалентний зв'язок атомів.

4. Які сили обумовлюють металевий зв'язок атомів у кристалах?

- 1) металевий зв'язок обумовлений електронами, що обертаються навколо ядра атома на першій орбіті;
- 2) металевий зв'язок обумовлений ядрами атомів;
- 3) металевий зв'язок обумовлений електронами, що обертаються на валентній орбіті;
- 4) при конденсації пари металу в рідкий чи твердий стан його атоми зближуються, хвильові функції валентних електронів істотно перекриваються, унаслідок чого валентні електрони можуть переходити вільно від одного атома до іншого, тобто переміщатися по всьому об'єму металу.

Тема 3. ДЕФЕКТИ КРИСТАЛІВ

3.1. Дефекти будови кристалічних тіл

Викладені раніше міркування про будову кристалів, суворо кажучи, відносяться тільки до ідеальних кристалів. Усякий же реальний кристал не має такої досконалої структури і має ряд порушень ідеальної просторової решітки, які називаються дефектами в кристалах. Ці дефекти впливають на властивості матеріалу. По убуванню такими дефектами є: *об'ємні, поверхневі, лінійні і точкові*.

Об'ємні дефекти мають значну довжину у всіх напрямках. Прикладами таких дефектів є усадочні, газові раковини, тріщини, що утворилися на різних етапах технологічного процесу виробництва злитків, виливків чи при подальшій обробці цих напівфабрикатів. Зниження міцності при наявності таких дефектів очевидно.

Поверхневі дефекти. Значне порушення порядку розташування атомів спостерігається в місцях стику зерен, що зрослись між собою при кристалізації. Границя між зернами являє собою тонку, в порівнянні з розміром зерна, поверхневу зону з максимальним порушенням порядку в розташуванні атомів (усередині зерен дотримується відносний порядок у розташуванні атомів). Порушення порядку в прикордонних зонах зерен звичайно збільшується скупченням у цих ділянках різного роду сторонніх включень. Однак і усередині зерен ніколи не спостерігається ідеальна будова кристалічних решіток – там існують дефекти, розмірний чинник яких на порядок нижче (точкові, лінійні дефекти).

Точкові дефекти. При кристалізації окремі вузли решіток можуть бути не зайняті атомами, чи окремі атоми можуть виявитися між вузлами решітки, тобто там де їх взагалі не повинно бути. Ці дефекти називаються відповідно *вакансіями* і *дислокованими атомами*. Решітка біля таких дефектів на відстані

одного-двох періодів знаходиться в пружно деформованому стані. Такі дефекти із-за малих розмірів називаються *точковими*. Схема розташування атомів у кристалічних решітках при наявності точкових дефектів представлена на рис. 3.1а, б. Атомні дефекти проявляються у вигляді вакантних вузлів (рис. 3.1а) або у вигляді зміщення атома із вузла у проміжок між вузлами (рис. 3.1б).

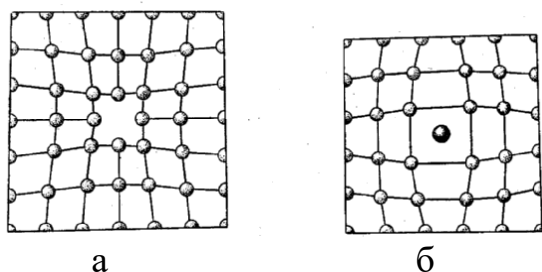


Рисунок 3.1 – Точкові дефекти кристалів

Точкові дефекти викликаються також сторонніми атомами, кількість

яких навіть у технічно чистих металах дуже велика. Особливо багато таких атомів в олові. Ці атоми упродовжуються у решітку і займають місце «свого» атома, що також спричиняє деформацію решітки.

Точкові дефекти не закріплені у відповідних місцях решітки, а переміщуються в результаті процесів дифузії.

Дифузія – це переміщення атомів, обумовлене їхнім тепловим рухом у рідкій чи твердій фазі, на відстані періоду решітки. Дифузія обумовлена двома основними чинниками: переривчастістю матерії (атомною структурою кристалів) і тепловим рухом часток (атоми беруть участь у коливальному русі біля свого положення рівноваги). Середня тепла енергія коливних атомів у залежності від температури складає 0,025...0,2 еВ. Для того, щоб дифузія стала можливою, потрібна флуктуація енергії окремих атомів, тобто її значення повинно відхилитися від середньої величини.

Якщо система складається з різнорідних атомів, що характерно для сплавів, то має місце *гетеродифузія*: коефіцієнт дифузії оцінюється за формулою:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right), \quad (3.1)$$

де D_0 – передекспоненціальний множник, значення якого визначаються типом кристалічної решітки металу;

R – газова стала;

Q – енергія активації процесу, тобто енергія, необхідна для того, щоб здійснити перехід атома з одного положення в сусіднє;

T – температура.

Унаслідок флуктуацій теплових коливань окремі атоми чи іони можуть зриватися зі своїх місць у вузлах кристалічних решіток, переходити в місця між вузлами і переміщатися усередині кристала. Такий процес «подорожі» власних атомів по кристалі на відміну від гетеродифузії, де переміщуються атоми домішкової речовини, називається *самодифузією*. Можливі три механізми дифузії у твердих тілах: 1) переміщення вакансій; 2) рух атомів впровадження; 3) взаємний обмін місцями між атомами. Уже сама назва перших двох механізмів говорить про те, що вони зв'язані з атомними дефектами решіток і неможливі були б в ідеальному кристалі. Третій механізм дифузії можливий і в бездефектному кристалі, але з енергетичної сторони він менш ймовірний, тому що зв'язаний з одночасним переміщенням двох чи більш атомів.

У більшості випадків у кристалі переважає дифузія за рахунок вакансій. Виключення з цього правила складає група сплавів, названих твердими розчинами впровадження (атоми малого розміру знаходяться між вузлами основного кристала): у цих сплавах переважає другий механізм.

Процес дифузії вакансій у твердих тілах можна представити в такий спосіб: атом на поверхні твердого тіла може випаруватися з решітки (механізмом сублімації), залишаючи вакансію. Через якийсь час на це місце переходить атом з більш глибокого шару. На місце, що звільнилося, переходить сусідній атом, завдяки чому вакансія дифундує усередині кристала. Кристал як би розчиняє порожнечу.

Джерелами вакансій є вільні поверхні кристала: границя зерен, тріщини і пори усередині кристала. Ці ж місця є місцями стоку вакансій, якщо кількість вакансій у кристалі виявляється більше їхньої рівноважної концентрації.

Гетеродифузія також залежить від різних факторів. Значно легше дифундують (мігрують) атоми з малими розмірами, що містяться в порах решітки. Особливо полегшена гетеродифузія в решітці типу о.ц.к. (об'ємно центрована кубічна), що має багато тісно розташованих порожнеч. Також легко мігрують чужорідні атоми по границях зерен: через сильне викривлення решітки і наявності порожнеч. Найбільше важко, тобто процес вимагає витрат значної енергії, протікає перехід чужорідних атомів з одного вузла решітки в інший вузол. Для цього потрібно ще і видалення з вузла решітки атома основного металу.

Вакансії і атоми між вузлами при зустрічі взаємно знищуються. Однак така рекомбінація дефектів відбувається рідко через малу концентрацію атомів між вузлами. При зустрічі вакансій може відбуватися їхнє скупчення, а також переродження їх в інші дефекти – у субмікроскопічні тріщини і лінійні дефекти (дислокації). Стік вакансій до існуючих тріщин і пор приводить до збільшення розмірів останніх. У цьому випадку, мабуть, має місце значне зменшення міцності металу, тобто точкові дефекти впливають на міцність металів.

У висновку відзначимо, що в реальних кристалах вакансії постійно зароджуються і зникають під дією теплових флуктуацій. По формулі Больцмана рівноважна концентрація вакансій у кристалі при температурі T визначається по формулі:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3.2)$$

де n_0 – число атомів в одиниці об'єму кристала;

k – стала Больцмана;

E – енергія утворення вакансій.

Для більшості кристалів енергія утворення вакансій приблизно дорівнює 1 еВ (електрон-вольт), при кімнатній температурі $kT \approx 0,025$ еВ, отже, $n/n_0 \approx 10^{-14}$. При підвищенні температури відносна концентрація вакансій швидко зростає: при $T = 600$ К вона досягає 10^{-5} , а при 900 К – 10^{-2} .

Аналогічні міркування можна зробити щодо концентрації атомів упрова-

дження, з урахуванням того, що енергія утворення впроваджень значно більше (порядку 3...5 еВ). Хоча відносна концентрація атомних дефектів може бути невеликою, але зміни фізичних властивостей кристала, викликані ними, можуть бути величезними. Атомні дефекти можуть впливати на механічні, електричні, магнітні й оптичні властивості кристала: тисячні частки атомного відсотка деяких домішок до чистих напівпровідникових кристалів змінюють їхні електричні властивості в $10^5 \dots 10^6$ разів.

Таким чином, точкові дефекти роблять локальні зміни міжатомних відстаней, тим самим спотворюючи кристалічні решітки. При цьому враховується опір решіток подальшому зсуву атомів, що сприяє деякому зміцненню кристалів і підвищує їх електричний опір.

Лінійні дефекти – дислокації. Питання міцності і пластичності металів і багато інших проблем металознавства знаходять своє пояснення при використанні теорії дислокацій. Найпростіші види дислокацій є *крайова* і *гвинтова дислокація*. Якщо одна з атомних площин обривається усередині кристала, то місце обриву її утворить крайову дислокацію (рис. 3.2а, б, в).

При гвинтовій дислокації немає обриву усередині кристала якої-небудь з

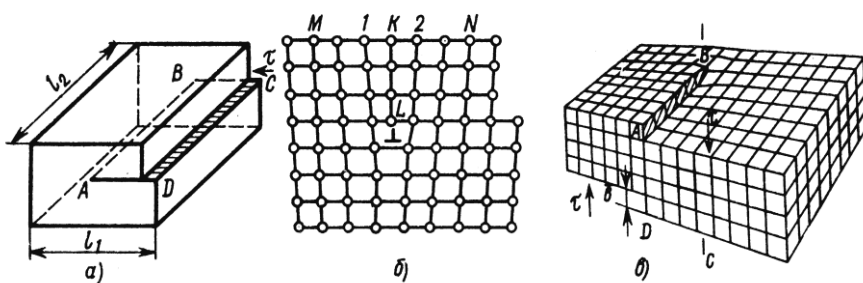


Рисунок 3.2 – Утворення крайової дислокації: АВ під час зсуву (а), екстраплощина KL (б), гвинтова дислокація (в)

атомних площин, але самі атомні площини являють собою систему, подібну до гвинтових сходів. Власне кажучи, це одна атомна площина, закручена по гвинтовій лінії (рис. 3.2в). Якщо обхо-

дити по цій площині навколо осі гвинтової дислокації, то з кожним обертом будемо підвищуватися чи опускатися на один крок гвинта, який рівний відстані між площинами кристала. Гвинтові дислокації відіграють важливу роль при росту кристалів. Як і у випадку крайової дислокації невеликі перекручування решітки мають місце поблизу осі дислокації. Область поблизу осі дислокації радіусом у декілька міжатомних відстаней, у яких перекручування решітки значні, називається *ядром дислокації*.

Будь-яка конкретна дислокація може бути представлена як сполучення крайової і гвинтової дислокацій. Дислокації можуть утворюватися при кристалізації. Наприклад, якщо при рості двох кристалів назустріч один одному у одного з них утворилась площина KL, яка не одержала розвитку через весь кри-

тал, то в результаті їх поєднання (зрощування) утвориться новий єдиний кристал з не повністю заповненою атомною площиною. Таку неповну атомну площину називають *екстраплощиною*. Найбільші перекручування в розташуванні атомів мають місце поблизу нижнього краю екстраплощини. Ці перекручування вліво і вправо від краю екстраплощини малі (простираються на декілька періодів решітки; вдовж краю екстраплощини ці перекручування простираються через весь кристал і в залежності від розмірів кристалу можуть бути дуже великими (тисячі періодів решітки).

Теорія дислокації була вперше застосована в середині 30-х р. ХХ століття для пояснення розбіжностей між теоретичною і практичною міцністю металів. Крім того, її використання дозволило пояснити природу міцності і пластичності металів. Існування дислокацій спочатку було передбачене теоретично, а

за тим вони були виявлені за допомогою електронного мікроскопа завдяки супутнім деформаціям чи перекручуванням кристалічних ґрат. З приведених на рис. 3.3 схем видно, що атоми над крайовою дислокацією випробовують тиск, а нижні атоми – розтягання. При проходженні пучка електронів через таке викривлення решітки відбувається дифракція.

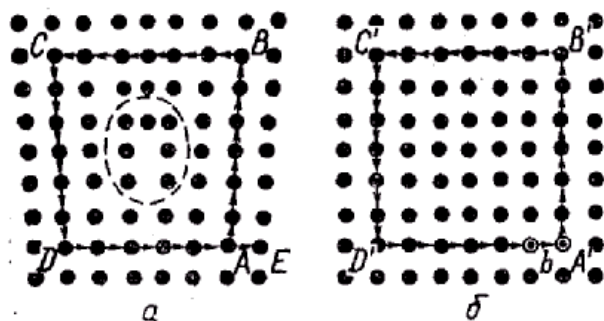


Рисунок 3.3 – Схема визначення вектора Бюргерса для крайової дислокації: а – схема площини решітки реального кристала; б – схема площини решітки кристала без дефектів

Дислокації виявляються також за допомогою травлення хі-

мічними реактивами. Поблизу лінії дислокації атоми зміщені із своїх місць і кристалічна решітка викривлена, що викликає утворення поля напруги: вище лінії дислокації решітка стиснута, а нижче розтягнута. Енергія перекручування кристалічних решіток характеризується за допомогою вектора Бюргерса. Вектор Бюргерса може бути отриманий, якщо, переходячи від вузла до вузла, обвести замкнутий контур у реальному кристалі, уклавши дислокацію усередину контуру (рис. 3.3а, б). Ділянка ВС буде складатися з 6 відрізків, а ділянка ДА – з 5. Різниця $BC - DA = b$, де b є величина вектора Бюргерса.

Вектор Бюргерса крайової дислокації дорівнює міжатомній відстані і перпендикулярний лінії дислокації. У випадку гвинтової дислокації він складає ту ж величину, але рівнобіжний лінії дислокації (рис. 3.4). Із рис. 3.4 слідує, що вектор, який з'єднує кінцеву точку з початковою при обході навколо лінії гвинтової дислокації – це вектор EF (вектор Бюргерса). Обвівши контуром кілька

дислокацій, що зливаються чи перехрещуються в одній зоні, одержимо вектор Бюргерса, що відповідає сумі векторів Бюргерса кожної дислокації.

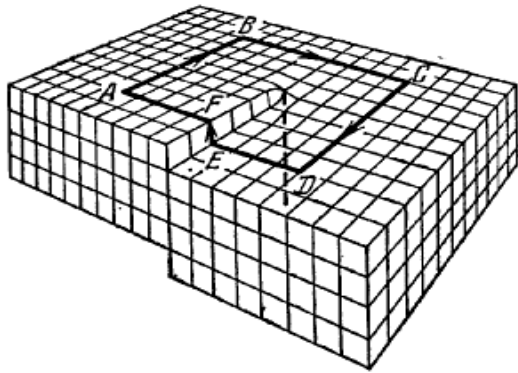


Рисунок 3.4 – Схема підрахунку вектора Бюргерса для гвинтової дислокації

Дислокації і їх рух можна спостерігати за допомогою електронного мікроскопа, інший метод заснований на травленні кристалу спеціальними реагентами. У місцях виходу дислокацій на поверхню кристалу руйнування його відбувається більш інтенсивно, а тому виникають ямки травлення, які роблять дислокації видимими. Вектор Бюргерса характеризує властивості дислокації, насамперед її здатність до переміщення.

Дислокації утворюються вже при кристалізації металів, а також у ході пластичної деформації і фазових перетворень. Щільність дислокацій може досягати великої величини. Під щільністю дислокацій розуміють сумарну довжину дислокацій $\sum e$, що приходить на одиницю об'єму V кристала:

$$\rho = \sum e / V, \text{ см}^{-2}. \quad (3.3)$$

Для обпалених металів щільність дислокацій складає величину $10^6 \dots 10^8 \text{ см}^{-2}$, після холодної деформації вона збільшується до $10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Щільність дислокацій може бути визначена експериментально при великих збільшеннях підрахунком числа виходів дислокацій на одиницю площі, попередньо протравленого металевого шліфа, а також при вивченні на просвіт структури тонких плівок в електричному мікроскопі.

Найважливішою властивістю дислокацій є їхня легка рухливість і активна взаємодія між собою і будь-якими іншими дефектами решіток. Для руху дислокацій досить створити напругу зрушення порядку $0,1 \text{ кг/мм}^2$. Уже під впливом такої напруги дислокація буде переміщатися в кристалі, поки не зустрінє якунебудь перешкоду, якою може бути границя зерен, інша дислокація, атом впровадження і т.ін.

При зустрічі з перешкодою дислокація викривляється, обгинає перешкоду, утворює дислокаційну петлю, що розширюється, потім відокремлюється й утворює окрему дислокацію. Таким чином, при взаємодії дислокацій, що рухаються, з перешкодами відбувається зростання числа дислокацій (їхнє розмноження).

При пластичних деформаціях щільність дислокацій зростає в тисячі, а

іноді й у мільйони разів. Крім того, у процесі пластичної деформації дислокації, розташовані в різних площинах, перетинаються одна з одною. Систему дислокацій, що пронизують площину ковзання, називають «лісом» дислокацій. У результаті перетинання дислокацій на них утворюються пороги, що у більшості випадків утрудняють рух дислокацій. Тому деформуюча сила, у міру розвитку деформацій, повинна збільшуватися.

Приведені елементарні відомості про дислокації дозволяють розуміти поведінку металу під навантаженням: механізм пластичної деформації і руйнування.

3.2. Теоретична і фактична тривкість кристалів

Використання теорії дислокацій дозволило пояснити велику розбіжність між теоретичною і фактичною тривкістю кристалічних тіл. Тривкість ідеального (бездефектного) кристала можна розрахувати як силу, необхідну для того, щоб відірвати атоми один від одного, переборюючи сили міжатомного зчеплення. Тобто ідеальна тривкість кристала повинна визначатися добутком величини сил міжатомного зв'язку на кількість атомів, що приходяться на одиницю площі відповідного перетину кристала. Тривкість же реальних кристалів на зрушення звичайно на три-чотири порядків нижче розрахункової ідеальної міцності. Так, теоретична тривкість заліза складає близько 13000 МПа, а фактична – усього 250 МПа. Це не можна пояснити зменшенням робочої площі поперечного переріза зразка за рахунок пор, каверн і мікротріщин, а пояснюється тим, що деформація відбувається не шляхом одночасного зсуву цілих атомних площин, а за рахунок поступового переміщення дислокацій. Для переміщення дислокацій потрібно значно менше зусиль, чим для твердого зсуву однієї частини кристала щодо іншої в площині зрушення. При русі дислокації уздовж напрямку зрушення через весь кристал відбувається зсув верхньої і нижньої його частин на одну міжатомну відстань. У результаті переміщення дислокація виходить на поверхню кристала і зникає. На поверхні залишається сходинка ковзання. Чим легше переміщаються дислокації, тим нижче тривкість матеріалу, тим легше йде пластична деформація.

Таким чином, причиною низької тривкості реальних металів є наявність у структурі матеріалу дислокацій і інших недосконаlostей кристалічної будови. Одержання без дислокаційних кристалів приводить до різкого підвищення опору пластичній деформації, тобто до підвищення міцності матеріалів.

З іншого боку, відомо, що в ряді випадків кристали з великим числом дефектів мають більш високу тривкість, чим кристали з меншою кількістю дефек-

тів. Сталь, наприклад, являє собою залізо з домішкою вуглецю й іншими присадками, володіє значно більш високими механічними властивостями, чим чисте залізо.

Розібратися в двоякому впливі дефектів кристалічних решіток на тривкість кристала дозволила дислокаційна теорія пластичної деформації. У цій теорії важливу роль грає рухливість дислокацій. При обмеженій щільності дислокацій і інших перекручувань кристалічних решіток, рухливість дислокацій висока, процес зрушення відбувається легко. З ростом щільності дислокації, крім рівнобіжних дислокацій виникають дислокації в різних площинах і напрямках. Дислокації впливають одна на одну, заважають одна одній переміщатися, що вимагає збільшення прикладеного навантаження для продовження деформації. У результаті метал збільшує свою тривкість.

Зміцненню сприяють і інші недосконалості кристалічної будови, які також гальмують рух дислокацій. До них відносяться атоми розчинених у металі домішок і легуючих елементів, границі зерен чи блоків і т.д.

Таким чином, зменшення тривкості кристала при збільшенні концентрації дефектів має місце до визначеної межі, тому що дефекти решіток утрудняють рух дислокацій, а це вже є зміцнюючим фактором. У практиці створення найбільш тривких матеріалів металознавці йдуть не по шляху одержання бездефектних кристалів, а по шляху створення однорідних матеріалів з оптимальною щільністю дислокацій і інших дефектів. Це досягається комбінацією таких технологічних операцій, як легування (уведення невеликої кількості домішок, що сильно взаємодіють з дислокаціями й утрудняють їм рух), загартування (створюється дрібнозерниста структура; границі зерен дуже труднопрохідна для дислокацій), наклеп (прокатка, волочіння, розтягання), що викликає підвищення кількості дислокацій при деформації; дислокації фактично переплітаються при взаємодії між собою, їхній рух утрудняється, міцність металу зростає. Найбільше зміцнення металу досягається при щільності дислокацій порядку 10^{12} – 10^{13} см⁻² (початкова щільність має величину 10^2 – 10^3 см⁻²).

Подальше підвищення щільності дислокацій викликає різке зменшення міцності металу. Це можна пояснити як утрату стійкості решіткою через внесення в неї занадто великої кількості енергії, пов'язаної з дислокаціями.

3.3. Рідкі кристали

Рідкі кристали за своєю структурою і за своїми властивостями займають проміжний стан: мають плинність, як звичайні рідини, і в той же час їхні оптичні властивості різко схожі на властивості твердих кристалів.

У твердих кристалах спостерігається далекий порядок за всіма трьома напрямками, у звичайних (аморфних) рідинах далекий порядок відсутній, а в рідких кристалах має місце однойменний далекий порядок, тобто в одному напрямку. Основна умова для існування рідкокристалічного стану полягає в тому, що молекули повинні мати не сферичну, а витягнуту форму в одному напрямку чи помітно пласку (форму плоских пластин). У цьому випадку атоми у молекулах розташовуються в основному або уздовж відповідної лінії, або у виділеній площині.

Чим же рідкий кристал відрізняється від рідини й звичайного кристала й чим схожий на них? Подібно звичайної рідини, рідкий кристал має плинність і приймає форму посудини, у якій він поміщений. Цим він відрізняється від відомих усім кристалів. Однак, незважаючи на цю властивість, що поєднує його з рідиною, він має властивість, характерним для кристалів. Це упорядкування в просторі молекул, що утворюють кристал. Правда, це впорядкування не таке повне, як у звичайних кристалах, але, проте, воно істотно впливає на властивості рідких кристалів, чим і відрізняє їх від звичайних рідин.

Неповне просторове впорядкування молекул, що утворюють рідкий кристал, проявляється в тім, що в рідких кристалах немає повного порядку в просторовому розташуванні центрів ваги молекул, хоча частковий порядок може бути. Це означає, що в них немає твердої кристалічної ґрати. Тому рідкі кристали, подібно звичайним рідинам, мають властивість плинності.

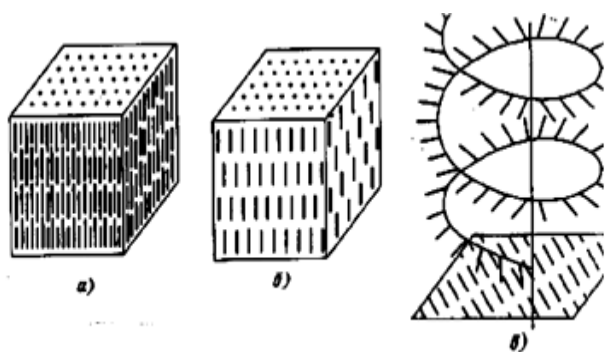


Рисунок 3.5 – Типи структур рідких кристалів

Несферичність форми молекул можна охарактеризувати вектором одиничної довжини e , що або паралельний осі молекули, або перпендикулярний до її площини. За структурою рідкі кристали розділяють на три класи: а) нематичні; б) смектичні; в) холестеричні (рис. 3.5а, б, в).

Рідким кристалом називають рідину, що складається з таких молекул, які не тільки утримуються в середньому на деякій відстані a одна від одної, але і мають вектори e , рівнобіжні відповідній осі L . У деяких рідких кристалів сильне підвищення температури викликає руйнування порядку орієнтації молекул, коли їхній хаотичний поступальний й обертальний рух стає переважним, і рідкий кристал перетворюється в звичайну рідину. Рідкі кристали, що утворюються при зміні температури, називаються *термотропними*. Рідкі кристали, що

утворюються при розчиненні органічної речовини в якому-небудь розчиннику, називаються *лиотропними*.

Таким чином, у рідині, що складається з несферичних молекул, при помірних температурах і густинах речовини з'являється особливий напрямок – вісь L . Уздовж цієї осі орієнтуються (у середньому) молекули – стрижні перпендикулярно до неї – молекули – диски.

Наявність у рідкому середовищі і кристалічній решітці виділеної вісі додає матеріалам особливі оптичні властивості. Ці вісі, які називаються оптичними, і обумовлюють подібність між рідким і твердим кристалом. Значна цікавість до рідких кристалів і пов'язана якраз саме з тим, що в них є можливість ефективно управляти світловими променями, змінюючи їхню інтенсивність, колір і напрямки, завдяки існуванню оптичних осей, впливати на орієнтацію яких у рідині набагато легше, ніж у твердому тілі.

Незважаючи на те, що в кристалах першого класу молекули вибудовані в ланцюжки, і напрямок переважної орієнтації молекул є оптичною віссю рідкого кристала, спостерігається досить сильна зміна напрямку оптичної вісі в просторі від точки до точки, чи, іншими словами, деформація орієнтації одиничного вектора L . Такі лінійні орієнтаційні дефекти (нитки), частково видні в мікроскоп.

Як усякий дефект, такі нитки енергетично не вигідні для співтовариства молекул. Але існуванню нематика без таких ниток заважають сторонні причини: нитки можуть зачепитися на домішкових твердих частках, зовнішніх поверхнях і т.п. Може виявитися і так, що нитки зачепляться одна за одну, утворивши мережу, і будуть заважати одна одній зникнути.

Деякі рідкі кристали схожі по своїй будові на мильні плівки і тому називаються *сметичними*, чи просто сметиками (від грецького «сметма» – «мило»).

Розчинене у воді мило утворить сметичні рідкі кристали. Молекула мила має форму палички (довжина 30–40 А, поперечник – 4 А) і мають властивості електричного диполя. Той кінець молекули, на якому з'являється негативний заряд, обтяжує до молекул води. Це і є причиною упорядкованої орієнтації молекул мила стосовно води. Мильний розчин складається з великого числа двойних шарів молекул мила (стопка моношарів), орієнтованих однаково (перпендикулярно моношару), які вільно переміщуються уздовж нього: при цьому центри мас молекул знаходяться на одній і тій же площині. У такий спосіб сметик має кристалічну решітку, періодичну в одному напрямку – уздовж осі молекули – палички, що є оптичною віссю цього рідкого кристалу.

Молекули, з яких складаються нематика, мають площини симетрії, але є

довгасті молекули, що не мають ні однієї площини симетрії. Такі молекули називаються хіральними. Вони мають найбільш складну структуру: молекули розміщуються по просторовій спіралі.

Молекули холестерика (від назви речовини холестерину) можна розташувати паралельно один одному (як нематик) у тонкому шарі, але в сусідньому шарі хіральні молекули повинні бути повернені на деякий малий кут: енергія цього стану виявляється меншою, ніж при однорідній орієнтації осі L. У стопці таких нематичних моно шарів вісь L повертається поступово від шару до шару, утворюючи в просторі правий чи лівий гвинт.

Крок гвинта холестериків можна легко змінювати, змішуючи холестерики з гвинтами протилежних знаків, але з тим самим кроком. Якщо кількість правих і лівих молекул однакова, то, власне кажучи, це вже не холестерик, а нематик, тому що дана суміш – система з дзеркальною симетрією.

Лінійно поляризоване світло, що попадає на холестерик з великим кроком гвинта уздовж осі останнього, поляризується в будь-якій точці холестерика паралельно оптичній осі L у даній точці, тобто холестерик є оптично активною речовиною з питомим обертанням порядку 10^5 град/см.

Рідкі кристали існують у відповідному інтервалі температур, різному для різних речовин. Для деяких речовин область існування рідкокристалевому стану обмежена температурним інтервалом усього в 8°C , але зустрічаються і такі з'єднання, для яких температурний інтервал області існування досить широкий – $100\text{--}120^\circ\text{C}$. Деякі речовини володіють декількома рідкокристалевими фазами. При нагріванні вони перетворюються в звичайну рідину, а при охолодженні – у тверді кристали.

Рідкі кристали, володіючи упорядкованою орієнтацією молекул в одному з напрямків, володіють і анізотропією фізичних властивостей. Анізотропія рідких кристалів охоплює широкий ряд властивостей: в'язкість, поверхневий натяг, електропровідність, магнітні і діелектричні властивості, швидкість росту, показник заломлення (подвійне заломлення). При всіх цих, в них зберігається властивість текучості, в'язкість речовини в рідкокристалевому стані мало відрізняється від його в'язкості в аморфно рідкому стані.

Уже в перші роки були з'ясовані багато дивних властивостей рідких кристалів. Так, деякі види рідких кристалів мали незвичайно високу оптичну активність.

Оптичною активністю називають здатність деяких речовин обертати площини поляризації минаючого через них світла. Це означає, що лінійно поляризоване світло, поширюючись у таких середовищах, змінює орієнтацію площини поляризації. Причому кут повороту площини поляризації прямо про-

порційний шляху, пройденому світлом.

Іншою важливою обставиною є те, що провідність у рідких кристалах носить іонний характер. Це означає, що відповідальними за перенос електричного струму в РК є не електрони, як у металах, а набагато більше масивні частки. Це позитивно й негативно заряджені фрагменти молекул (або самі молекули), що віддали або захопили надлишковий електрон. Із цієї причини електропровідність рідких кристалів сильно залежить від кількості й хімічної природи домішок, що втримуються в них. Зокрема, електропровідність нематика можна цілеспрямовано змінювати, додаючи в нього контрольована кількість іонних добавок, у якості яких можуть виступати деякої солі. Зі сказаного зрозуміло, що струм у рідкому кристалі являє собою спрямований рух іонів у системі орієнтованих паличок-молекул. Якщо іони уявити собі у вигляді кульок, то властивість нематика мати провідність уздовж директори в рази більше, що, представляється зовсім природним і зрозумілим. Дійсно, при русі кульок уздовж директори вони випробовують менше перешкод від молекул-паличок, чим при русі поперек молекул-паличок. У результаті чого й варто очікувати, що поздовжня провідність буде перевершувати поперечну провідність. Більше того, обговорювана модель кульок-іонів у системі орієнтованих паличок-молекул з необхідністю приводить до наступного важливого висновку. Рухаючись під дією електричного струму поперек напрямку директори (ми вважаємо, що поле прикладене поперек директори), іони, зіштовхуючись із молекулами-паличками, будуть прагнути розгорнути їх уздовж напрямку руху іонів, тобто уздовж напрямку електричного струму. Ми доходимо висновку, що електричний струм у рідкому кристалі повинен приводити до переорієнтації директори.

Експеримент підтверджує висновки розглянутої вище простої механічної моделі проходження струму в рідкому кристалі. Однак у багатьох випадках ситуація виявляється не такою простою, як може здатися на перший погляд.

Часто постійна напруга, прикладена до шару нематика, викликає в результаті виниклого струму неоднорідну зміну орієнтації молекул, а періодичне в просторі збурювання орієнтації директори. Справа тут у тому, що, говорячи про вплив, що орієнтує молекули нематика, іонів носіїв струму, ми поки що зневажали тим, що іони будуть втягувати у свій рух також і молекули нематика. У результаті такого залучення проходження струму в рідкому кристалі може супроводжуватися гідродинамічними потоками, внаслідок чого може встановитися періодичне в просторі розподіл швидкостей плинину рідкого кристала. Внаслідок зв'язку, що обговорювалося в попередньому розділі, потоків рідкого кристала з орієнтацією директори в шарі нематика виникне періодичне збурювання розподілу директори. Більш детально на цьому цікавому й важливому в

додатку рідких кристалів явищі ми зупинимося нижче, розповідаючи про електрооптику нематиків.

Виникнення дипольного моменту в молекулі несиметричної форми – типове явище й пов'язане воно з тим, що розташування «центра ваги» негативного електричного заряду електронів у молекулі може бути трохи зміщене відносно «центра ваги» позитивних зарядів атомних ядер молекули. Це відносний зсув негативних і позитивних зарядів відносно один одного й приводить до виникнення електричного дипольного моменту молекули. При цьому в цілому молекула залишається нейтральною, тому що величина негативного заряду електронів у точності дорівнює позитивному заряду ядер. Величина дипольного моменту дорівнює добутку заряду одного зі знаків на величину їхнього відносного зсуву. Спрямовано дипольний момент уздовж напрямку зсуву від негативного заряду до позитивного. Для грушеподібної молекули напрямок дипольного моменту по симетричних міркуваннях повинне збігатися з віссю обертання, для банановидної молекули – спрямовано поперек довгої осі.

Розглядаючи рідкий кристал таких молекул, легко зрозуміти, що без впливу на нього зовнішніх впливів дипольний момент обсягу рідкого кристала, дорівнює нулю. Це пов'язане з тим, що напрямок директори в рідкому кристалі задається орієнтацією довгих осей молекул, кількість же молекул, дипольний момент яких спрямований по директорі в ту й іншу сторону – для грушеподібних молекул, або для банановидних молекул – поперек напрямку директори в ту й іншу сторону, однаково. У результаті дипольний момент будь-якого макроскопічного обсягу рідкого кристала дорівнює нулю, тому що він дорівнює сумі дипольних моментів окремих молекул.

Так, однак, справа заключається лише в неспотвореному зразку. Варто шляхом зовнішнього впливу, наприклад механічного, спотворити, скажемо, зігнути його, як молекули почнуть вибудовуватися, і розподіл напрямків дипольних моментів окремих молекул уздовж директори для грушеподібних молекул і поперек директори для банановидних буде нерівно ймовірним. Це означає, що виникає переважний напрямок орієнтації дипольних моментів окремих молекул і, як наслідок, з'являється макроскопічний дипольний момент в обсязі рідкого кристалу. Причиною такого вибудовування є сферичні фактори, тобто фактори, що забезпечують впакування молекул. Упакуванню молекул саме й відповідає таке вибудовування молекул, при якому їхні дипольні моменти «дивляться» переважно в одну сторону.

З макроскопічної точки зору розглянутий ефект проявляється у виникненні в шарі рідкого кристала електричного поля при деформації. Як видно з рисунка 3.5, це пов'язане з тим, що при вибудовуванні диполів на одній повер-

хні деформованого кристала виявляється надлишок зарядів одного, а на протилежній поверхні – іншого знака. Таким чином, наявність або відсутність флексоелектричного ефекту несе інформацію про форму молекул і її дипольний момент. Для молекул-паличок такий ефект відсутній. Для тільки що розглянутих форм молекул ефект є. Однак, як уже, напевно, помітили найуважніші читачі, для грушеподібних і банановидних молекул для спостереження виникнення електричного поля в шарі треба викликати в ньому різні деформації. Грушеподібні молекули дають ефект при поперечному вигині, а банановидні – при позадвжньому вигині рідкого кристала

Передбачений теоретично флексоелектричний ефект незабаром був виявлений експериментально. Причому на експерименті можна було користуватися як прямим, так і зворотним ефектом. Це означає, що можна не тільки шляхом деформації РК індукувати у ньому електричне поле й макроскопічний дипольний момент (прямий ефект), але й, прикладаючи до зразка зовнішнє електричне поле, викликати деформацію орієнтації директора в рідкому кристалі.

Багато речовин у рідкокристалічному стані мають дуже важливу якість: деякі їхні властивості різко змінюються при порівняно незначній зміні зовнішніх умов (температура, довжина хвилі світла, що опромінює, електричне і магнітне поле і т.ін.). Це явище дає можливість керувати їх властивостями шляхом слабких впливів і робить рідкі кристали незамінними матеріалами для виготовлення особливо чутливих індикаторів. Наведемо кілька прикладів.

На основі рідких кристалів розроблений перетворювач інфрачервоного зображення у видиме. Основним елементом цього перетворювача є плівка рідкого кристала, нанесена на тонку чорну мембрану. Мембрана поглинає інфрачервоне випромінювання і передає тепло шару рідкого кристала. Колір рідкокристалічної плівки (у відбитому світлі) залежить від температури, тому при висвітленні плівки білим кольором з'являється видиме зображення ділянок плівки, опромінених інфрачервоним світлом. Простота і мала вартість описаного рідкокристалічного перетворювача в порівнянні зі складними і дорогими електронно-оптичними перетворювачами інфрачервоного випромінювання основні достоїнства цих пристроїв.

Нематичні хіотропні кристали використовуються при готуванні поляроїдів. Якщо такий рідкий кристал діхроїчної речовини помістити між двома попередньо натертими в одному напрямку прозорими системами, то виходить монокристалічна нематична плівка. Розчинник поступово випаровується, і між стеклами залишається тонкий шар орієнтованих діхроїчних кристалів – поляроїдів.

Деякі рідкі кристали дуже чутливі до присутності парів різних хімічних

речовин: при наявності в повітрі мізерно малої концентрації цих речовин (порядку $10^{-4}\%$) структура рідкого кристала змінюється, що супроводжується зміною його кольору.

Багато речовин біологічного походження мають рідкокристалічну структуру, що вказує на важливу роль рідких кристалів у процесах обміну живого організму. Дезоксирибонуклеїнова кислота, що несе код спадкоємної інформації, має рідкокристалічну структуру. Мозок представляє собою складну рідкокристалічну структуру. Поширеність рідкокристалічного стану в живих тканинах обумовлена його високою чутливістю до навколишнього середовища, гнучкістю структури і достатньою стійкістю до зовнішніх впливів. Сполучення упорядкованості і рухливості, настільки характерне для рідкокристалічних фаз, у той же час є і невідомою властивістю біологічних структур. Найбільш ефективним прикладом у цьому плані служать біологічні мембрани. Властивість мембран має багато загального з властивостями моношарів амфіфільних молекул, що знаходяться на поверхні води, а також із властивостями смектичних рідких кристалів.

Мембрана, наприклад, може здійснювати виборче транспортування іонів тільки у відповідному температурному інтервалі рідкокристалічної фази. При підвищенні температури вона плавиться і втрачає цілісність, а при зниженні – кристалізується і утрачає виборчу проникність.

Рідкокристалічним станом володіють такі фізіологічно важливі розчини, як слина і жовч, їхні фазові перетворення можуть служити причиною захворювань. Зокрема, переходом речовини з рідкокристалічного в твердий стан пояснюється жовчнокам'яна хвороба й атеросклероз (виділення твердих мікрокристалів холестерину в кровоносних судинах).

Органічні матеріали усе ширше впроваджуються в сучасну мікро- і оптоелектроніку. Досить згадати фото- і електронорезистори, застосовувані в літографічному процесі, лазери на органічних барвниках, полімерні сегнетоелектричні плівки.

Нематичні рідкі кристали сьогодні не мають конкурентів серед інших електро-оптичних матеріалів з погляду енергетичних витрат на їхню комутацію. Оптичними властивостями рідкого кристалу можна керувати безпосередньо з мікросхем, використовуючи потужність у діапазоні мікровоат. Це пряма наслідок структурних особливостей рідких кристалів.

Перше своє застосування рідкі кристали знайшли в дисплеях для калькуляторів і в електронних годинниках, а потім їх стали використовувати в моніторах для портативних комп'ютерів. Сьогодні, у результаті прогресу в цій області, починають одержувати все більше поширення LCD-дисплеї для настільних

комп'ютерів.

В індикаторі годинників, калькуляторів, електронних перекладачів, у рідкокристалічному плоскому телевізійному екрані чи дисплеї комп'ютера здійснюється один і той же основний процес; завдяки великій анізотропії діелектричної проникності досить слабке електричне поле створює помітний обертальний момент, що діє на директору (такий момент в ізотропній рідині не виникає). Через малу в'язкість цей момент приводить до переорієнтації директори (оптичної осі), чого б не сталося у твердій речовині. І нарешті, цей поворот приводить до зміни оптичних властивостей рідкого кристала завдяки анізотропії його оптичних властивостей. Висока чутливість кроку спіральної структури холестеричних рідких кристалів до температури використовується в медичній діагностиці для вимірювання температури, тобто як градусник. Біле світло, дифрагуючи на цій структурі, розташовується в спектр, і по райдужним кольорам можна визначити локальні зміни температури поверхні тіла. Цей же метод використовується в техніці неруйнівного контролю поверхні різних предметів, що нагріваються. Таким чином, тут використовується особливості модульованої (спіральної) структури дзеркально асиметричної фази рідких кристалів.

Особливо варто підкреслити можливості створення анізотропних оптичних елементів, а також піро- і п'єзодатчиків і нелінійних оптичних матеріалів на основі гребнеобразних рідкокристалічних полімерів, що сполучають у собі структурну організацію рідких кристалів і механічні властивості полімерних матеріалів.

Контрольні запитання

1. Як класифікуються дефекти кристалічних тіл за розмірами?
2. Яку роль дислокації відіграють для пояснення розбіжності між теоретичною та фактичною тривкістю кристалів?
3. Яку роль відіграє вектор Бюргера при поясненні перекручувань кристалічної решітки?
4. Що являється причиною низької тривкості реальних кристалів?
5. В чому полягає двоякий вплив дефектів кристалічної решітки на тривкість кристалів?
6. Як поділяються за структурою рідкі кристали?
7. Що таке рідкі кристали? Чим вони відрізняються від рідини та кристалів за своєю структурою?

Тести

1. Які дефекти кристалів являються лінійними?

- 1) вакансії;
- 2) дислокації;
- 3) тріщини;
- 4) дислоковані атоми.

2. Які основні властивості рідких кристалів, що дозволяють широко їх використовувати на практиці?

- 1) різко змінюють свої властивості при порівняно незначній зміні зовнішніх умов;
- 2) мають малі витрати на їх виготовлення;
- 3) широко розповсюджені в природі;
- 4) не міняють свої властивості при зміні зовнішньої температури та тиску.

3. Які кристали називають рідкими?

- 1) рідину, що складається з молекул, які утримуються в середньому на деякій відстані а одна від одної, а також мають вектори e , рівнобіжні відповідній осі L ;
- 2) рідину, що складається з молекул, які утримуються в середньому на деякій відстані одна від одної;
- 3) рідину, яка має дальній порядок у розташуванні молекул в одному напрямку (L) і ближній порядок в розташуванні молекул у двох інших;
- 4) рідину, у якої спостерігається дальній порядок у розташуванні молекул у трьох напрямках.

4. Чи є рідкими кристалами такі речовини?

- 1) мозок людини, мило для прання, дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК);
- 2) жовч, слина, полімери;
- 3) мозок людини, метали, полімери;
- 4) мило для прання, слина, полімери.

5. В чому полягає двоякий вплив дефектів кристалічної решітки на тривкість кристалів?

- 1) дислокації зменшують тривкість (міцність) кристалів;
- 2) дислокації збільшують тривкість кристалів;
- 3) існує оптимальна густина дислокацій при якій тривкість матеріалів оптимальна;
- 4) чим більша густина дислокацій, тим менше тривкість кристалів.

Тема 4. КРИСТАЛІЗАЦІЯ. ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПРИБЕРДІННІ МАТЕРІАЛІВ

4.1. Кристалізація металів

Самостійна кристалізація. Перехід металів з рідкого у твердий стан при визначеній температурі називається кристалізацією. Процес кристалізації складається з двох одночасно ідучих процесів – зародження і росту кристалів.

Кристали можуть зароджуватися мимовільно (самостійна кристалізація) чи росту на наявних готових центрах кристалізації (несамостійна кристалізація).

Довгий час вважалося, що процес кристалізації пов'язаний зі зменшенням енергії системи, тому що при цьому виділяється теплота. Легко бачити, що цей принцип не завжди може пояснити причину явища. Зокрема, не можна пояснити ендотермічні реакції, що йдуть не з виділенням, а з поглинанням теплоти. Правильне тлумачення цьому явищу можна дати, тільки ґрунтуючись на другому законі термодинаміки, відповідно до якого всяка система прагне до мінімального значення вільної енергії, що в ізотермічних умовах може бути перетворена в роботу (у літературі її називають термодинамічним потенціалом, потенціалом Гіббса). Таким чином, стабільність системи при відповідній температурі і тиску визначається значенням термодинамічного потенціалу (вільною енергією) ΔG , що убуває в мимовільно плинних процесах:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.1)$$

де ΔH – зміна ентальпії (тепломісткості системи);

ΔS – зміна ентропії системи при перетворенні;

T – абсолютна температура;

ΔH показує зміну енергії системи при перетворенні (тепловий ефект перетворення);

ΔG показує працездатність системи, тобто дорівнює роботі процесу за винятком роботи проти зовнішнього тиску.

Рівняння (4.1) відбиває той факт, що не вся енергія системи може бути перетворення в роботу; частина її, рівна $T\Delta S$, не використовується; ця зв'язана енергія пропорційна зміні ентропії ΔS у процесі перетворення. Ентропія характеризує упорядкованість у розташуванні атомів при кристалізації:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (4.2)$$

де Q – теплота.

Умовою принципової можливості процесу є нерівність $\Delta G < 0$. Він реалізується, поки система не досягне рівноваги: $\Delta G = 0$.

Самостійна кристалізація обумовлена прагненням речовини мати більш стійкий стан, який характеризується зменшенням термодинамічного потенціалу. З підвищенням температури термодинамічний потенціал речовини як у твердому так і в рідкому станах зменшуються, що показано на рис. 4.1.

Температура, при якій термодинамічні потенціали речовини у твердому і рідкому стані рівні, називається рівноважною температурою кристалізації T_S .

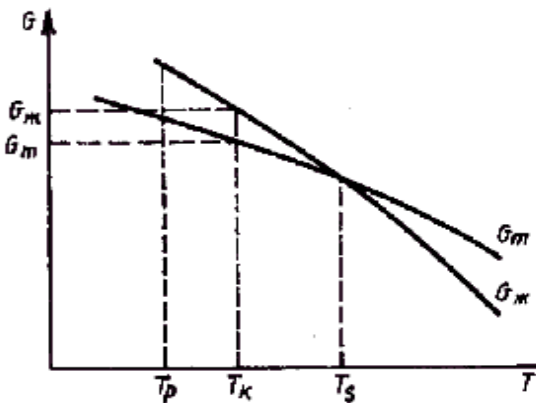


Рисунок 4.1 – Зміна термодинамічного потенціалу металу в рідкому $G_{ж}$ і твердому $G_{т}$ станах залежно від температури

Кристалізація відбувається в тому випадку, якщо термодинамічний потенціал речовини у твердому стані буде менше термодинамічного потенціалу речовини в рідкому стані, тобто при переохолодженні рідкого металу до температур нижче рівноважної T_S .

Плавлення – процес, зворотний кристалізації, відбувається при температурі вище рівноважної, тобто при перегріві.

Оскільки рідкий метал із властивим йому ближнім порядком у розташуванні атомів володіє більшою внутрішньою енергією, чим твердий зі структурою далекого порядку, при кристалізації виділяється теплота. Її значення залежить від сил міжатомного зв'язку – для різних металів змінюється від 2500 Дж/моль (Na, K тощо) до 20000 Дж/моль (W тощо).

Різниця між теоретичною і фактичною температурою кристалізації називається ступенем переохолодження: $\Delta T = T_S - T_n$. Чим більше ступінь переохолодження ΔT , тим більше різниця термодинамічних потенціалів ΔG , тим інтенсивніше буде йти кристалізація.

Ступінь переохолодження залежить від природи металу. Вона збільшується з підвищенням чистоти металу і ростом швидкості охолодження. Звичайно ступінь переохолодження металів при кристалізації у виробничих умовах коливається від 10 до 30°C; при великих швидкостях охолодження може досягати сотень градусів. Ступінь перегріву при плавленні металів, як правило, не перевищує декількох градусів.

Несамостійна кристалізація. У реальних умовах процеси кристалізації значною мірою залежать від наявних готових центрів кристалізації. Такими центрами, як правило, є тугоплавкі частки неметалічних включень, оксидів, ме-

талевих з'єднань, утворених домішками. До початку кристалізації центри знаходяться в рідкому металі у виді твердих включень. При кристалізації атоми металу відкладаються на поверхні домішок, як на готовому зародку. Така кристалізація називається несамостійною чи гетерогенною. При несамостійній кристалізації роль зародків можуть грати і стінки форми.

Наявність готових центрів кристалізації приводить до зменшення розміру кристалів при затвердінні. Ефект здрібнювання структури значно збільшується при дотриманні структурної і розмірної відповідності (розбіжності в міжатомних розмірах не повинні перевищувати 5–7%) домішкової фази з основним металом, що сприяє сполученню їхніх кристалічних решіток.

У рідкому металі можуть бути присутніми і розчинені домішки, що також викликає здрібнювання структури. Здрібнювання структури сприяє поліпшенню механічних властивостей металу. На практиці для здрібнювання структури металів і сплавів широко застосовують технологічну операцію, яка називається модифікуванням. Вона складається у введенні в рідкий сплав перед розливанням спеціальних добавок (модифікаторів) – від тисячних до десятих часток відсотка. Як модифікатори використовують ПАВ (наприклад, бор у сталі, натрій в алюмінії і його сплавах) і елементи, що утворюють тугоплавкі тонко дисперсні частки (титан, цирконій в алюмінії і його сплавах; алюміній, титан у сталі).

4.2. Механізм процесу кристалізації

Процес кристалізації складається з двох процесів: зародження центрів кристалізації і росту кристалів з цих центрів. При температурах, близьких до температури твердіння, у рідкому металі утворюються невеликі угруповання атомів, у яких атоми упаковані також, як у твердих кристалах. З них утворюються зародки чи центри кристалізації. Зі збільшенням ступеня переохолодження зростає число центрів кристалізації, що утворюються в одиницю часу.

Навколо центрів кристалізації, що утворилися, починають рости кристали. Одночасно в рідкій фазі утворюються нові центри кристалізації. Збільшення загальної маси затверділого металу відбувається як за рахунок виникнення нових центрів кристалізації, так і за рахунок росту існуючих. Сумарна швидкість кристалізації залежить від ходу обох процесів. Вона визначається швидкістю зародження центрів кристалізації (ШЗ) і швидкістю росту кристалів з цих центрів (ШР). Величини ШЗ і ШР залежать від ступеня переохолодження. При рівноважній температурі $\Delta T = 0$ і ШЗ = 0, ШР = 0 (відсутнє переохолодження). Зі збільшенням ΔT росте термодинамічний потенціал і при гарній рухливості атомів (дифузії) ШЗ і ШР ростуть і досягають максимуму. Наступне зменшення

ШЗ і ШР пояснюється зниженням рухливості атомів при спаді температури. При малих значеннях коефіцієнта дифузії утруднена перебудова атомів рідини в кристалічні решітки твердого тіла. При дуже сильному переохолодженні, точніше при великій швидкості охолодження СЗ і СР знову дорівнюють нулю і рідина не кристалізується, а перетворюється в аморфне тіло. Такі аморфні метали володіють багатьма корисними властивостями (висока пластичність, температура плавлення і т.д.), що використовується в сучасних технологіях.

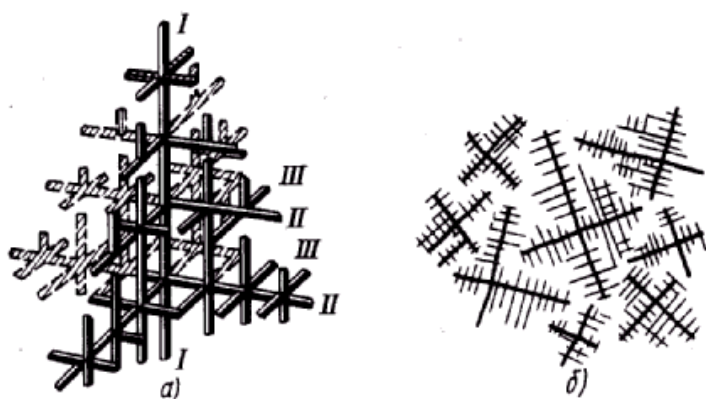


Рисунок 4.2 – Схема дендритного кристала (а) і росту дендритів (б)

При кристалізації реальних злитків і виливків важливу роль грає напрямок відводу тепла. Кристалізація починається від стінок форми. У напрямку відводу тепла, тобто перпендикулярно до стінки форми кристал росте швидше, ніж в інших напрямках. Установлено також, що максимальна швидкість росту кристалів спостерігається

по таких площинах і напрямку, що мають найбільшу щільність упаковки атомів. У результаті виростають довгі гілки, що називаються осями першого порядку. Одночасно на їхніх ребрах відбувається зародження і ріст перпендикулярних їм осей другого порядку, потім третього і т.д.

У результаті утвориться розгалужений деревоподібний кристал, називаний *дендритом* (рис. 4.2а, б).

Дендрити ростуть доти, поки не стикнуться один з одним. Після цього остаточно заповнюється міжосний простір, і дендрити перетворюються в повноважні кристали з неправильним зовнішнім огранюванням. Такі утворення називаються зернами і кристаликами, а кристал, утворений з них – *полікристалом*.

4.3. Одержання монокристалів

Велике наукове і практичне значення мають монокристали, тому що мають мінімальні структурні недосконалості (відсутня зерниста структура). Одержання монокристалів дозволяє вивчати властивості металів, виключивши вплив границь зерен і інших недосконалостей. Практично ідеальне розташування атомів у кристалічних решітках наближає їхню міцність до теоретичної. Монокристали можна одержати, якщо створити спеціальні умови для росту кристала; кристал повинен рости тільки з одного центра кристалізації. З цієї

причини монокристали вирощують тільки в лабораторних умовах визначеного діаметра і довжини (у виді «вусів» – діаметр значно менший від довжини кристала). Існує кілька методів для вирощування монокристалів, найважливішими з яких є методи Бріджмена і Чохральського.

Метод Бріджмена полягає в наступному (рис. 4.3а): метал, поміщений у тигель з конічним дном 3, нагрівається у вертикальній трубчастій печі 1 до температури на 50–100°C вище температури його плавлення. Потім тигель з розплавом металом 2 повільно віддаляється з печі. Охолодження настає в першу чергу у вершині конуса, де і з'являються перші центри кристалізації. Монокристал 4 виростає з того зародка, у якого напрямок переважного росту збігається з напрямком переміщення тигля. При цьому ріст інших зародків придушується. Для безупинного росту монокристала необхідно висувати тигель з печі зі швидкістю, що не перевищує швидкість кристалізації даного металу.

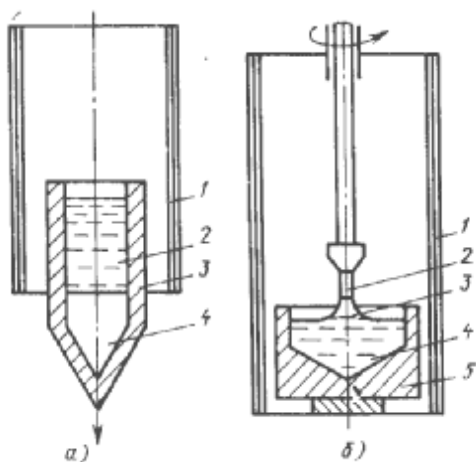


Рисунок 4.3 – Схема установок для вирощування монокристалів

Монокристал 4 виростає з того зародка, у якого напрямок переважного росту збігається з напрямком переміщення тигля. При цьому ріст інших зародків придушується. Для безупинного росту монокристала необхідно висувати тигель з печі зі швидкістю, що не перевищує швидкість кристалізації даного металу.

Метод Чохральського (рис. 4.3б) складається у витягуванні монокристала з розплаву. Для цього використовується готовий зародок – невеликий

зразок, вирізаний з монокристала по можливості без структурних дефектів. Зародок вводиться в поверхневий шар рідкого металу, що має температуру ледве вищу за температуру плавлення. Площина зародку, що стикається з поверхнею розплаву, повинна мати кристалографічну орієнтацію, що бажано одержати в зростаючому монокристалі для забезпечення тих чи інших властивостей. Зародок витримують у рідкому металі для оплавлення і встановлення рівноваги в системі рідина–кристал. Потім зародок повільно, зі швидкістю, яка не перевищує швидкість кристалізації (1–2 мм/хв) видаляють з розплаву. Рідкий метал, що тягнеться за зародком, в області більш низьких температур над поверхнею ванни кристалізується, успадковуючи структуру зародку. Для одержання симетричної форми зростаючого монокристала і рівномірного розподілу домішок у ньому ванна з розплавом обертається зі швидкістю до 100 об/хв, а назустріч їй з меншою швидкістю обертається монокристал.

Діаметр зростаючого монокристала («вуса») залежить від швидкості вирощування і температури розплаву. Сучасна технологія дозволяє вирощувати

кристали кремнію діаметром 150 мм, а в найближчому майбутньому, можливо, вдасться одержати кристали діаметром до 200 мм. Виростити кристали великих діаметрів дуже важко, тому що виникаючі в розплаві теплові потоки приводять до утворення порушень у структурі кристала. Потоки в розплаві створюються за рахунок наявності в ньому градієнтів температури і щільності. Щоб сповільнити рух рідини, дослідники намагаються впливати на тигель з розплавом магнітним полем. Крім того, оскільки гравітаційне поле є однією з причин виникнення потоків у розплаві, привабливою представляється ідея вирощувати кристали на борті космічних станцій. Дуже перспективне вирощування монокристалів у космосі, де вдало сполучаються глибокий вакуум і невагомість. Космічний вакуум до 10^{-13} Па, практично недосяжний у земних умовах, сприяє значному очищенню від домішок. Унаслідок того, що в невагомості сили гравітації мізерно малі, у розплавах практично не виникає конвекція, що у земних умовах викликає нестабільність параметрів росту кристалів. Відсутність конвекції не виключає утворення мікро порушень, викликаних іншими причинами. Однак монокристали, вирощені в космосі, досконаліше за структурою, розподілу легуючих добавок (домішок) і кращі за властивостями, значно більші за розмірами.

4.4. Природа властивостей ниткоподібних кристалів і можливості їх використання

Знайомлячись з особливостями вирощування монокристалів-ниток, було встановлено, що на відміну від звичайних кристалів, що містять безліч дислокацій і інших дефектів, вони мають лише одну гвинтову дислокацію. У них довершена поверхня, на якій при збільшеннях в 40 000 разів не виявлено порушень поверхні. У звичайних же кристалів найбільша кількість дефектів знаходиться на поверхні, унаслідок чого саме звідти починається утворення тріщин при руйнуванні. Також і за вмістом розчинених домішок нитки відрізняються високою чистотою. Так, наприклад, у вусиках міді, отриманих методом відновлення її солей, навіть при допомозі високочутливого спектрального аналізу не вдалося виявити слідів домішок, зазвичай присутніх в міді.

Відсутність дефектів в решітці ниткоподібних кристалів пояснюється не тільки умовами вирощування, але і їх малими розмірами. З тієї ж причини дуже мала вірогідність попадання у вус однієї з недосконалостей будови кристалічної решітки.

У результаті ми приходимо до переконання, що будова кристалічних решіток ниткоподібних кристалів дуже близька до ідеальної. На основі

такого уявлення можна пояснити більшість досліджених властивостей вусів.

Висока міцність, обумовлена необхідністю одночасного порушення зв'язків у всіх атомів уздовж площин ковзань, оскільки відсутні дислокації і дефекти – концентратори напруги. Останні могли б стати джерелами дислокацій під час самої деформації.

Незвично велика пружна деформація вусиків пояснюється відсутністю легкорухливих дислокацій, що викликають в звичайних кристалах зсув по площинах ковзання вже при дуже невеликій нарузі.

Оскільки значення міцності і пружної деформації у ниткоподібних кристалів опинилися близькі до величин, розрахованих теоретично для ідеальних ґрат, то це з'явилося, у свою чергу, ще одним підтвердженням досконалості кристалічної будови вусів.

Зниження міцності ниток, що спостерігається, із збільшенням їх товщини, яке відбувається при нарощуванні нових шарів навколо основного вуса, що виріс по механізму гвинтової дислокації, можна пояснити збільшеною вірогідністю утворення дефектів структури.

Особливості переходу заліза у вусиках з одного в інший кристалічний стан також пояснюються досконалістю будови. Перетворення запізнюються, оскільки немає дефектів, які, як давно доведено, сприяють подібного роду переходам. З тих же позицій можна пояснити відновлення прямолінійної форми зігнутих мідних вусів при їх високотемпературному нагріві. При вигині за межею пружності пластична деформація, мабуть, відбувається за рахунок введення в кристал з боку поверхні лінійних дислокацій, завдяки дії високої напруги. При високотемпературному нагріві рухливість атомів, що збільшилася, дозволяє дислокаціям здійснити зворотний рух – вийти з кристала. З цим повертається початкова прямолінійна форма нитки. У кристалах же звичайних розмірів наявні дефекти структури створюють перешкоду на шляху зворотного руху дислокацій – блокують їх. Тому форма таких кристалів нагрівом не відновлюється. Проте далеко не всі властивості «вусиків» так вдало пояснюються з позиції їх ідеальної будови. Вже зараз виникли серйозні суперечності в уявленнях про природу ниткоподібних кристалів. Так, деякі рентгенографічні дослідження не підтверджують наявності гвинтової дислокації по осі вуса. Тим самим ставиться під сумнів розглянутий механізм їх зростання. Ті ж сумніви викликає той факт, що були знайдені нитки, товщина яких була більша, ніж розмір зерна підкладки, з якого вони вирости.

Великий розкид значень міцності, що отримують для вусиків одних і тих же розмірів, примушує припускати про наявність в їх будові дефектів. Відхилення міцності в ту або іншу сторону, за інших рівних умов, може бути приписане тільки впливу змін у вмісті дефектів. Про те ж свідчить вплив умов зростання на міцність.

Великий сумнів відносно ідеальної будови викликає появу ліній зрушень при випробуванні на розтягування вусів міді і срібла, про що ми вже говорили. Вони свідчать про зсуви, які здійснюються рухом дислокацій. Незрозумілі перешкоди що виникали при розповсюдженні смуг по довжині «вусів».

У зв'язку зі сказаним виникли припущення, що нитки мають діслокації, але вони утворюють стійку сітку, взаємно блокуючи один одного (роблячи один одного нерухомими). Ця точка зору, у свою чергу, сумнівна, оскільки у разі утворення сітки дислокацій стають незрозумілі причини її збереження при високих температурах, коли дислокації набувають велику рухливість.

Припускають наявність у вусиках до цих пір невідомих причин, що перешкоджають збільшенню в них кількості дислокацій.

Існування суперечностей свідчить не про слабкість науки, а говорить про глибше проникнення в природу металу. Розкриття їх з'явиться подальшим кроком на шляху його пізнання. Але вже при сучасних знаннях про вуса і способи їх отримання можна знайти їм застосування.

Широкі можливості відкриваються для вирішення ряду питань в області фізики металів при використанні ниткоподібних кристалів. Вони можуть замінити в деяких дослідах монокристали, оскільки отримання ниток у ряді випадків виявляється значно простішим за виготовлення монокристалів. Їх можна використовувати для експериментів, що вимагають кристалів з відомою орієнтацією кристалічної решітки.

Вигідне використання «вусиків» при вивченні магнітних властивостей заліза, оскільки їх вісь співпадає з напрямом найбільш легкого намагнічення. Завдяки малим розмірам вони містять малу кількість ділянок (так званих «доменів»), що відрізняються один від одного у відсутність зовнішнього магнітного поля напрямом мимовільної намагніченості. Це спрощує вивчення переміщення їх меж при зміні напрямку зовнішнього магнітного поля.

Якщо «вуса» вільні від дислокацій, то вони можуть бути дуже корисні при вивченні різних процесів в металах: дифузії, розпаду твердих розчинів

і інших, які сильно залежать від недосконалості кристалічної будови. У зв'язку з довершеною поверхнею «вусів» багато цікавого можуть дати також спостереження поверхневих процесів, таких, як адсорбція, каталіз, випаровування, залежних від будови поверхні і її шорсткості.

Абсолютно незвичайними можуть бути результати дослідження фізичних і хімічних властивостей «вусів» в стані пружної деформації. Великі пружні деформації, при яких атоми виходять з вузлів кристалічної решітки ниткоподібних кристалів, означають величезні зміни в її будові. Це не може не відбитися в різкому ступені на властивостях кристалів.

В області техніки «вуса» можуть отримати застосування поки лише у вигляді мініатюрних пружин і різного роду підвісок в приладобудуванні. Нікчемно малі розміри цих кристалів є основною перешкодою для їх швидкого розповсюдження в техніці. Трудність полягає в тому, що при збільшенні розмірів (були отримані нитки завдовжки в декілька сантиметрів і товщиною 0,25 мм) міцність їх знижується. Вже при товщині, більшій 25 мк, вусики заліза по міцності не відрізняються від звичайного технічного заліза. Погіршення властивості відбувається також і при збільшенні довжини ниток. Істотним недоліком ниткоподібних кристалів з погляду можливості практичного використання їх надміцності є також порівняно невисокий рівень опору пружним деформаціям. Для вусиків, які до теперішнього часу вдалося виростити, модулі пружності оказались того ж порядку, що і у звичайних технічних металів. Так, для ниток заліза модуль нормальної пружності встановлений в межах 18 500–30 000 кг/мм², а для звичайних монокристалів заліза він рівний, в середньому, 22 300 кг/мм².

Близькість пружних властивостей ниткоподібних кристалів і технічних металів пояснюється тим, що ці властивості визначаються величиною сил міжатомного зв'язку. Сила ж зв'язку визначається природою атомів, яка як в ґратах з ідеально правильним розміщенням атомів в просторі, так і в недосконалих ґратах реальних кристалів залишається однією і тією ж. Тому пружні властивості мало залежать від структури сплавів і невеликих змін їх складів, тоді як величина опору пластичній деформації може змінюватися багато разів (у 2–3 рази) залежно від структури (в результаті термічної обробки).

Порівняльний низький опір вусів пружним деформаціям означає, що деталі конструкцій, виготовлені з матеріалів з такими властивостями, під дією дуже великих навантажень не руйнуватимуться і не зазнають залишкової деформації, але піддатися великим пружним змінам розмірів. В ре-

зультаті цього конструкції можуть вийти з ладу. Наприклад, лопатка турбіни не руйнуватиметься, а під дією відцентрових сил так пружно витягнеться, що зникне зазор між нею і корпусом. Відбудеться зачіпання лопатки за корпус і поломка.

У зв'язку з таким недоліком виникає нагальна необхідність освоїти методику отримання ниткоподібних кристалів металів, що володіють значно вищим рівнем пружних властивостей, чим залізо. Такими металами є, наприклад, берилій, молібден, вольфрам. Їх модуль пружності в півтора-двічі вище, ніж у заліза і його сплавів. У вольфраму він дорівнює 40 000 – 42 000 кг/мм². З появою ниткоподібних кристалів цілком безумовно намітився шлях ідеальної. Поява перших мікроскопічних грудочок таких металів свідчить про реальність цього шляху. Недалеко той час, коли надміцні метали з подібною будовою і властивостями виготовлятимуться в кількості, достатній для їх широкого застосування.

4.5. Будова та властивості сплавів

Чисті метали застосовують в основному в електротехнічній промисловості і приладобудуванні. Для виготовлення машин і конструкцій чисті метали практично не застосовують. Це пояснюється тим, що вони дорогі і значно поступаються сплавам за механічними, хімічними, технологічними і іншими властивостями.

Сплавом називається складна речовина, отримана сплавленням двох або декількох простих речовин-компонентів. Основою металевих сплавів є метали. Як компоненти сплавів використовуються не тільки метали, але і металоїди, наприклад вуглець, кремній, бор, азот. Отримання сплаву в простому випадку полягає в розплавленні двох або декількох компонентів в тиглі або спеціальній плавильній печі, витримці при заданій температурі і охолодженні.

Сплав забезпечується за рахунок фізико-хімічної взаємодії компонентів при твердінні. Проте характер взаємодії компонентів в сплавах може істотно відрізнятися. Деякі метали в рідкому стані взагалі не взаємодіють і «розшаровуються» відповідно до величини щільності. У цьому випадку штучним шляхом можна отримати псевдосплав, структура якого після твердіння складатиметься з механічної суміші частинок компонентів А і В. Сплавлення подібних компонентів забезпечується інтенсивним перемішуванням рідких компонентів або спеченням їх порошків, заздалегідь спресованих в прес-формі.

У сплавах елементи можуть різно взаємодіяти між собою, утворюю-

чи різні по хімічному складу, типу зв'язку і будові кристалічні фази. Ці кристали залежно від атомо-кристалічної структури прийнято ділити на два основні види: *тверді розчини і хімічні з'єднання*. Твердими розчинами називають кристали, в яких зберігається кристалічна решітка одного елементу-розчинника. У хімічних з'єднаннях утворюється *новий тип кристалічної решітки*, що відрізняється від ґрат елементів, його створюючих.

Якщо компоненти А і Б взаємно розчинні в рідкому стані і нерозчинні в твердому стані, то після їх охолодження утворюється сплав, структура якого складається з механічної суміші зерен компонентів А і Б. На відміну від псевдосплавів в структурі даного сплаву разом з крупними зернами спостерігається суміш дрібнодисперсних частинок А і Б.

Компоненти сплаву можуть утворювати хімічні сполуки різного типу з якісним перетворенням кристалічних решіток А і Б в нові ґрати.

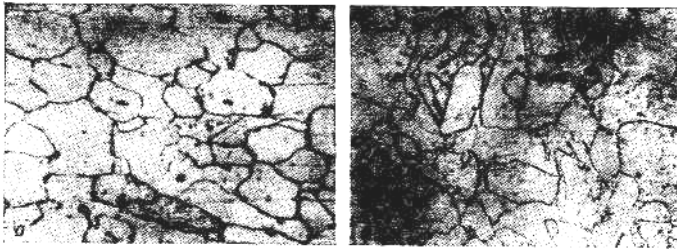


Рисунок 4.4 – Мікроструктури твердих розчинів: а – аустеніта; б – фериту

структура такого однофазного сплава складається із зерен хімічної сполуки типу А_т Б_п. Фазою називається однорідна частина системи, що має однаковий склад, кристалічну структуру, властивості і яка відокремлена від решти частин системи

ми поверхнею розділу.

Багато компонентів розчинні не тільки в рідкому, але і в твердому стані. У цьому випадку також утворюється однофазний сплав із зернистою полікристалічною будовою. Атоми одного з компонентів розміщуються в кристалічній решітці іншого компоненту. При цьому виходить структура однорідного твердого розчину (рис. 4.4а, б).

Таким чином, крім класифікації кристалів по видах зв'язку використовують класифікацію за типами кристалічної решітки. Така класифікація дозволяє прогнозувати характер зміни властивостей сплаву у функції складу. Такі розчини є кристалічними фазами змінного складу. Атоми розчиненого елементу В розміщуються в кристалічній решітці розчинника – елементу А, або заміщаючи атоми у вузлах решіток, або упроваджуючись в міжвузловини-пори.

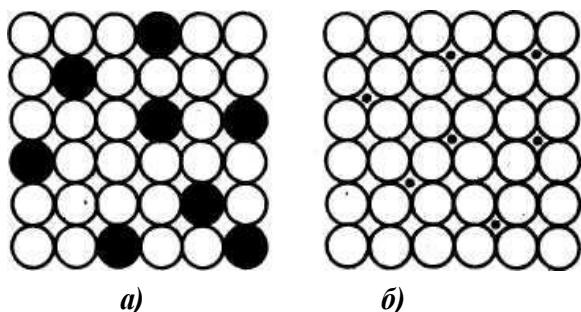


Рисунок 4.5 – Атомно-кристалічна структура твердого розчину: а – твердий розчин заміщення; б – твердий розчин впровадження

У першому випадку кристали називають твердими розчинами заміщення, у другому – твердими розчинами впровадження (рис. 4.5а, б). Кількість заміщених атомів, так само як і кількість упроваджених, може змінюватися в широких межах, що і

приводить до змінної розчинності твердих розчинів. Розчинність може бути необмеженою для твердих розчинів заміщення і обмеженою для тих і інших.

Тверді розчини позначаються буквами грецького алфавіту: α , β , γ і т.ін. або А (В), де А – розчинник, В – розчинений елемент.

Тверді розчини заміщення. Заміщення атомів розчинника А атомами розчиненого елементу В можливо, якщо атомні радіуси відрізняються не більш, ніж на 15%. Цю умову називають *розмірний чинник*. Інакше внутрішня напруга, викликана деформацією кристалічної решітки, перешкоджатиме розчиненню і обмежуватиме процентний вміст компонента В у решітках А. Чим більше відсотковий вміст компонента В у сплаві, тим більше вакансій в кристалічній решітці займають атоми компонента В.

У твердих розчинах атоми розчиненої речовини, як правило, розподіляються в ґратах розчинника статистично. Навколо атома розчиненої речовини виникають місцеві спотворення просторових решіток. Ці спотворення приводять до зміни властивостей і до зміни середнього періоду ґрат. Розчинення елементів з меншим атомним радіусом, чим атомний радіус розчинника, викликає зменшення середнього періоду ґрат, а з великим радіусом – збільшення.

Утворення твердих розчинів завжди супроводжується збільшенням електричного опору і зменшенням температурного коефіцієнта електричного опору; тверді розчини зазвичай менш пластичні і завжди твердіші і міцніші, чим чисті метали.

Розчинність елементів в твердому стані зменшується при збільшенні від-

мінності в атомних радіусах сплавлених елементів і їх валентності.

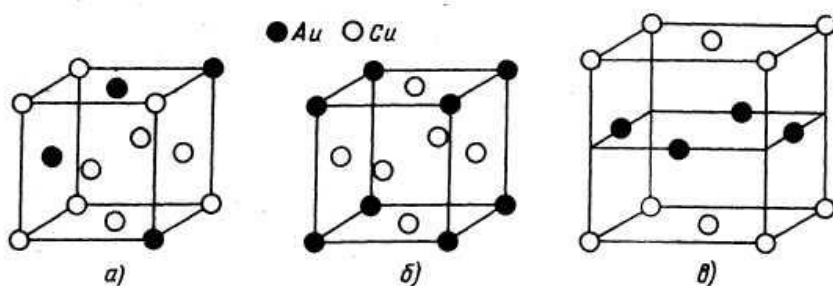
При утворенні твердих розчинів заміщення можлива і необмежена розчинність елементів в твердому стані, тобто коли при будь-якому кількісному співвідношенні елементів, що сплаваються, всі різні атоми розміщуються у вузлах загальних просторових решіток. Необмежена розчинність спостерігається при дотриманні розмірного чинника і якщо елементи мають однаковий тип кристалічної решітки. Необмежена розчинність в твердому стані спостерігається в сплавах міді із золотом, міді з нікелем, германію з кремнієм. У поліморфних металах зустрічається необмежена розчинність в межах однієї модифікації просторових решіток. Наприклад, Fe_{α} дає необмежений ряд твердих розчинів з хромом (ОЦК решітки), а Fe_{γ} – необмежений ряд твердих розчинів з нікелем (ГЦК решітки).

Багато твердих розчинів заміщення при досить невисоких температурах здатні знаходитися у впорядкованому стані, тобто замість статистичного розподілу різносортих атомів у вузлах просторових решіток атоми одного і іншого металу розміщуються в абсолютно певному порядку. Такі тверді розчини називають впорядкованими; використовується також термін «надструктура».

Перехід з неврегульованого у впорядкований стан відбувається при певній температурі або в певному інтервалі температур. Температура, при якій твердий розчин повністю упорядковується, називається точкою Курнакова і позначається θ_K . Упорядкування відбувається звичайно тільки при повільному охолодженні твердого розчину з температурної області вище θ_K .

Впорядковані тверді розчини зустрічаються в системах із значною або необмеженою розчинністю в твердому стані; при цьому повна впорядкованість виникає при концентраціях твердого розчину, відповідних простим атомним співвідношенням компонентів типу АВ або АВ₃. Часткова впорядкованість спостерігається при складах, близьких до вказаних. Розташування атомів у впорядкованих твердих розчинах двох сплавів міді із золотом, складів, що відповідають концентраціям $AuCu_3$ і $AuCu$, показано на рис. 4.6а, б, в.

Виникнення і зникнення порядку в розташуванні атомів твердих розчинів супроводжується зміною властивостей. При впорядкуванні зростають електро-



провідність, температурний коефіцієнт електричного опору, твердість і міцність; знижується пластичність сплаву. У феромагнітних сплавів змі-

Рисунок 4.6 – Кристалічна решітка сплаву міді з золотом:
а – невпорядкований твердий розчин;
б – впорядкований твердий розчин (сплав складу $AuCu_3$);
в – впорядкований твердий розчин (сплав складу $AuCu$)

нюються магнітні властивості : наприклад, у пермалою (магнітні сплави заліза з нікелем) при впорядкуванні у декілька разів знижується магнітна проникність. Деякі сплави в нерегульованому стані парамагнітні, а після впорядкування стають феромагнітними.

Тверді розчини впровадження. Такі тверді розчини виникають при сплаві перехідних металів з неметалами, що мають малий атомний радіус – Н, N, С, В. Основною умовою, що визначає можливість розчинення шляхом впровадження, є розмірний чинник. Розмір міжвузлового атома повинен бути рівним або дещо більше розміру пори.

У твердих розчинах *впровадження* атоми речовини, що розчиняється, не витісняють атоми основного компонента з вузлів кристалічної решітки, але розташовуються безладно між цими атомами. Утворення твердого розчину впровадження можливе лише в тому випадку, якщо атоми речовини, що розчиняється, значно менше атомів основного, компоненту, на базі якого виникає твердий розчин. Впровадження компоненту, що розчиняється, в грати А завжди приводить до її спотворення. В результаті тверді розчини впровадження є завжди обмеженими. Нерідкі випадки, коли компонент, що розчиняється, не може розміститися ні в одній порі кристалічного осередку А. Тоді він в невеликих кількостях розподілиться в дефектних місцях грат, обумовлених наявністю дислокацій.

Тверді розчини можуть утворюватися і на базі хімічної сполуки, якщо в його гратах деякі вакансії заміщаються атомами елемента, що розчиняється.

Тверді розчини впровадження завжди мають обмежену розчинність і зустрічаються переважно тоді, коли розчинник має ГПУ або ГЦК решітку, в яких є пори з радіусом $0,41 R$, де R – радіус атома розчинника. У ОЦК решітках розчинність шляхом впровадження мала, оскільки розмір пор не перевершує $0,29 R$.

Прикладом твердих розчинів впровадження, що мають промислове значення, є тверді розчини вуглецю в $Fe\gamma$ і $Fe\alpha$. Якщо $Fe\gamma$ з ГЦК решіткою розчиняє до 2,14% (по масі) вуглецю, то $Fe\alpha$ з ОЦК решіткою майже не розчиняє вуглець, максимальна розчинність складає близько 0,02% (по масі).

Спотворення грат, які з'являються при утворенні твердих розчинів впровадження, перевищують ті, які виникають при утворенні твердих розчинів заміщення, у зв'язку з чим різкіше змінюються і властивості. У міру збільшення концентрації розчиненого елемента в твердому розчині помітно зростають електричний опір, коерцативна сила, твердість і міцність, але помітно знижуються пластичність і в'язкість.

У сплавах, що містять більше двох елементів, можливе розчинення в од-

ному і тому ж розчиннику і шляхом заміщення, і шляхом впровадження. Так, при сплаві заліза з марганцем і вуглецем вийде твердий розчин, в якому марганець розчиняється шляхом заміщення, а вуглець – шляхом впровадження.

На закінчення слід підкреслити, що тверді розчини – це кристали, найбільш близькі за властивостями до розчинника, оскільки зберігають його кристалічну решітку і тип зв'язку. Зокрема, тверді розчини на основі металів відрізняються хорошою технологічною пластичністю: добре деформуються в гарячому стані, а багато і в холодному стані.

Тверді розчини складають основу більшості промислових конструкційних сплавів і сплавів спеціального призначення.

Хімічні з'єднання. Кристали, утворені різними елементами і що мають власний тип кристалічної решітки, що відрізняється від решітки складових компонентів, називають хімічним з'єднанням.

Залежно від природи елементів в проміжних фазах може бути будь-який тип зв'язку, який, в першу чергу, і визначає властивості кристалів, зокрема електричні властивості.

Розташування атомів (або іонів) в кристалічних решітках може бути нерегульованим або повністю чи частково впорядкованим. Впорядкування, так само як і в твердих розчинах, викликає різку зміну властивостей – появу надпровідності.

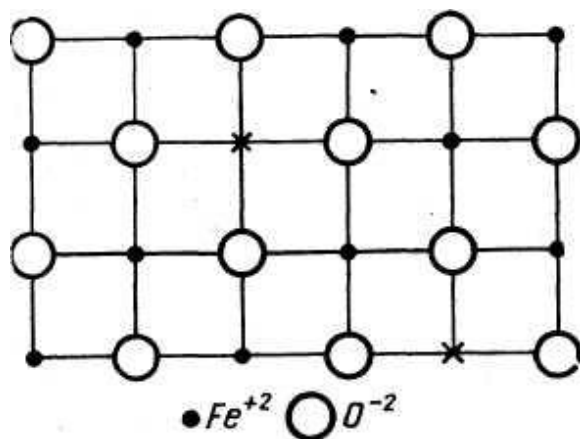


Рисунок 4.7 – Кристалічна решітка FeO з дефіцитом металевих іонів

скаються позначення і хімічними формулами, які відображають склад (стехіометричний), при якому кристали не мають дефектів – міжвузлових атомів і вакансій.

Поки не існує повної класифікації численних і різноманітних хімічних сполук. Відмічено, що структура проміжної фази залежить від трьох чинників: відносного розміру атомів, їх валентності і від положення в періодичній системі

Проміжні фази, так само як і тверді розчини, є кристалами, в яких склад змінюється в деякому інтервалі концентрацій, іноді дуже малому. Змінний склад пояснюється або наявністю невеликих міжвузлових «зайвих» атомів (або іонів) в кристалічній решітці проміжної фази, або недоліком атомів у вузлах ґрат (рис. 4.7).

Проміжні фази позначають так само, як і тверді розчини, буквами грецького алфавіту. Проте допускаються позначення і хімічними формулами, які відображають склад (стехіометричний), при якому кристали не мають дефектів – міжвузлових атомів і вакансій.

елементів, що визначає їх електронну структуру.

Контрольні запитання

1. Яку роль відіграє термодинамічний потенціал в процесі кристалізації розчину?
2. В чому полягає механізм процесу кристалізації розплаву?
3. Чим відрізняється самостійна кристалізація від несамостійної?
4. Що таке дендритний кристал?
5. Які методи вирощування кристалів існують? Чим вони відрізняються?
6. Що таке хімічні з'єднання?
7. Що таке тверді розчини впровадження та заміщення? Чим вони відрізняються?
8. Чим відрізняється неупорядкований твердий розчин від впорядкованого?

Тести

1. Умовою принципової можливості процесу кристалізації розплава є:
 - 1) термодинамічний потенціал $\Delta G < 0$;
 - 2) термодинамічний потенціал $\Delta G > 0$;
 - 3) термодинамічний потенціал $\Delta G = 0$;
 - 4) термодинамічний потенціал $\Delta G \ll 0$.
2. Чим відрізняється будова монокристала від полікристала?
 - 1) розмірами, що можна одержати існуючими методами;
 - 2) міцністю, яка у монокристалів наближається до теоретичної;
 - 3) полікристал складається із сукупності маленьких зернят (кристаликів), а монокристал має правильне розташування атомів у всьому об'ємі;
 - 4) видом кристалічної решітки.
3. Чому вирощування монокристалів в космічних умовах має переваги?
 - 1) високий вакуум;
 - 2) наявність невагомості;
 - 3) відсутність конвекції теплових потоків;
 - 4) високий вакуум, наявність невагомості, відсутність конвекції теплових

потоків.

4. Як за будовою відрізняються тверді розчини впровадження від твердих розчинів заміщення?

1) розмірами атомів: тверді розчини впровадження мають великі розміри атомів, а заміщення – маленькі;

2) тверді розчини впровадження мають маленькі розміри атомів, а заміщення – великі;

3) тверді розчини впровадження мають тип кристалічної решітки розчинника;

4) тверді розчини впровадження мають тип кристалічної решітки речовини, що розчиняється.

Тема 5. ДІАГРАМА СТАНУ СПЛАВІВ

5.1. Фазові перетворення в сплавах

Переважає більшість металів використовується в промисловості не в чистому вигляді, а в сполученні з іншими елементами, що додаються для поліпшення тих чи інших властивостей матеріалу. Металевим сплавом називається речовина, яка отримана сплавленням двох або більше початкових речовин, переважно металевих. Крім сплавлення сплави отримують спіканням, електролізом і іншими способами. Наприклад, сталь являє собою, в основному, сплав заліза з вуглецем, хоча до складу сталі звичайно входять і багато інших металів – марганець, нікель, хром, вольфрам чи кобальт. Зі сплавів кремнію і миш'яку чи індію можна виготовити напівпровідник для випрямлення струму.

Роль сплавів в техніці непомірно більш важлива, чим чистих металів. Це пояснюється тим, що сплави володіють більш різноманітним комплексом властивостей, які в широких межах змінюються в залежності від складу сплава. Механічні властивості багатьох сплавів на відміну від чистих металів дуже суттєво можна змінити термічною, механічною та іншими видами обробки.

У результаті напружених досліджень накопичена велика інформація про різні сполучення елементів. Щоб представити в стисnutій формі відповідні аспекти цієї інформації користуються головним чином методом фазових діаграм. Вони в зручній графічній формі показують фазовий склад сплаву в залежності від температури і концентрації. При цьому під фазою розуміють відповідну частину системи, відділену від інших частин системи границями розділу (поверхнями), однорідну по складу й, яка має однакові властивості. Лід, наприклад, представляє одну фазу H_2O , а рідка вода – іншу. Суміш цих двох фаз при однаковій температурі є двухфазною системою. Під час аналізу фазових діаграм подвійних систем (система складається з двох компонентів) розглядаються три головні перемінні – тиск, температура і склад. Тому така діаграма відображається поверхнею в тривимірному просторі. Щоб представити діаграму в більш зручному виді (на площині), кожна з цих трьох перемінних приймається за постійну величину; звичайно постійним вважають тиск, тому що невеликі зміни тиску поблизу 1 атм. не відображаються на фазових діаграмах.

Речовини із яких утворюється сплав, називаються компонентами сплава. В якості компонентів сплавів можуть бути як чисті елементи, так стійкі хімічні з'єднання. При кристалізації сплавів можуть утворюватись наступні основні тверді фази: тверді розчини; хімічні з'єднання, механічні суміші із сплавлених компонентів.

5.2. Діаграма стану сплавів

5.2.1. Сплави, що утворюють необмежені тверді розчини

У рідкому стані більшість металів необмежено розчинені один в одному: утворюють однофазний рідкий розчин. Перехід сплаву з рідкого стану у твердий, як і при кристалізації чистих металів, протікає тільки при наявності деякого переохолодження, коли енергія Гіббса (термодинамічний потенціал) рідкої фази виявляється вище енергії Гіббса твердої фази. Але є і відмінність: чисті метали кристалізуються при постійній температурі, а сплави в інтервалі температур. Крім того, будь-які тверді фази, що утворюються в рідкому сплаві, відрізняються по складу від вихідного рідкого розчину, тому для утворення стійкого зародка необхідні флуктуації концентрації. Звичайно діаграми стану будують експериментально.

Розглянемо побудову діаграми сплаву компоненти якого А, В необмежено розчинні один в одному як у рідкому, так і у твердому стані. Для встановлення температур фазових перетворень (критичних точок) сплавів необхідно розплавити сплави і провести їхнє повільне охолодження. Потім, фіксуючи залежність зниження температури від часу охолодження, побудувати криві охолодження кожного сплаву (рис. 5.1).

Температури початку (а) і кінця (b) фазових перетворень є критичні температури. Крива Aa^1B , що характеризує температури, вище яких сплави знаходяться в рідкому стані, називається лінією *ліквідус*.

Крива Ab^1B , що відповідає температурам, нижче яких сплави знаходяться

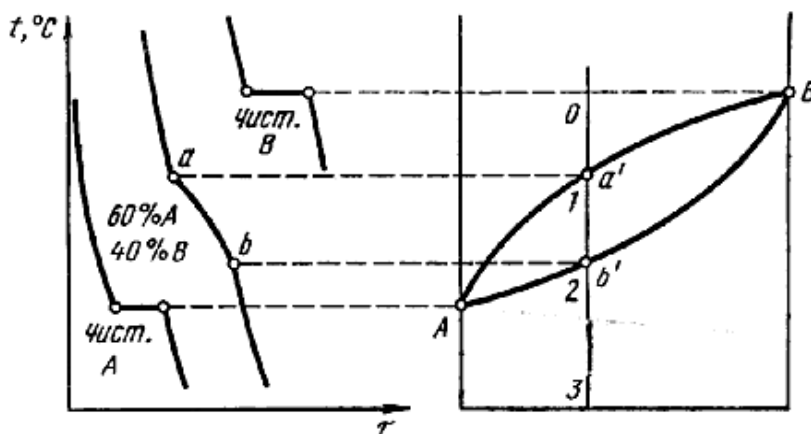


Рисунок 5.1 – Діаграма стану. Криві охолодження сплавів з необмеженою розчинністю як у твердому, так і в рідкому стані

у твердому стані, називається лінією *солідус*. Для вивчення сплавів дуже важливо глибоке розуміння фазових перетворень, що відбуваються в них.

Характер цих перетворень можна наочно продемонструвати за допо-

могою рис. 5.2.

Досліджуємо зразок сплаву зі складом m^1 . При температурах нижче T_4 , цей сплав являє собою гомогенний твердий розчин. Якщо температура зросте

точно до T_4 , частина зразка розплавиться. Перша порція рідини буде мати склад s^1 . Ця порція багатше компонентом А, чим вихідний сплав. Чим вище піднімається температура сплаву, тим більше утвориться рідини. При кожній температурі склад рідини характеризується точкою на лінії ліквідусу. При будь-якій температурі вся маса рідини однорідна по своєму складу. Рідина завжди багатше елементом А, чим вихідний твердий сплав. Із закону збереження речовини випливає, що при будь-якій температурі твердий залишок містить менше компонента А, чим вихідний твердий сплав.

При підвищенні температури склад твердого тіла виражається точкою на лінії солідусу. Коли температура підвищиться до значення T_1 , остання крупинка твердого тіла буде мати склад n^1 . Вище цієї температури вся рідина має вихідний склад m^1 .

Область фазової діаграми між лініями солідусу і ліквідусу – це область двох фаз, тобто в цій області співіснують у рівновазі дві фази – тверда і рідка.

Розглянемо тепер затвердіння одного зі сплавів цієї системи складу m^1 (рис. 5.2). Рідкий розчин при температурі T_1 починає кристалізуватися. Можна припускати, що сполука кристалів, що випадають, повинна бути того ж складу,

що і рідина. Однак з рідкого розчину складу m^1 при температурі T_1 починають випадати кристали, сильно збагачені більш тугоплавким компонентом В. При подальшому охолодженні до температури T_2 у рівновазі з рідиною складу q^1 , збагаченої компонентом А, будуть знаходитися кристали твердого розчину складу p^1 . При повільному охолодженні, а це необхідна умова для одержання рівноважних станів, компонент А з рідини дифундує в кристали складу n^1 , і вони змінюють склад до p^1 . До кінця затвердіння при температурі T_3 усі кристали будуть мати однаковий склад m^1 .

На діаграмі стовщеними лініями показано, як змінюється сполука рідкого і твердого розчинів у процесі кристалізації від температури T_1 до T_4 . У процесі кристалізації змінюється не тільки склад фаз, але і кількісне співвідношення рідкої і твердої фаз. Після закінчення кристалізації повинна спо-

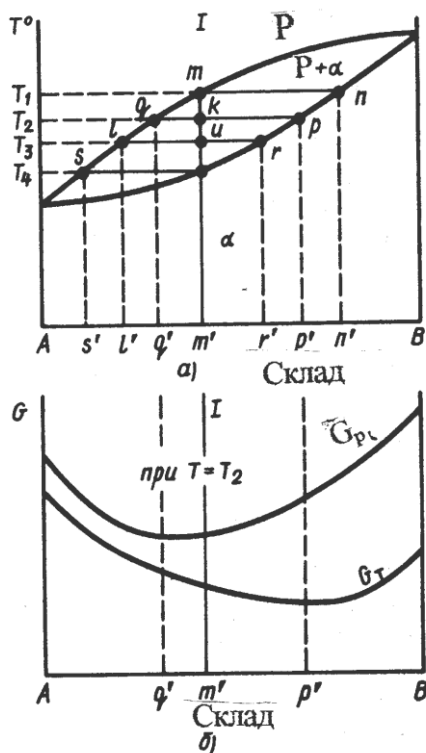


Рисунок 5.2 – Діаграма стану (а): зміна термодинамічного потенціалу рідкої G_p та твердої G_t фаз залежно від складу за температури T_2 (б)

стерігатися однофазна структура. Якщо процес кристалізації протікає в умовах прискореного охолодження, що звичайно має місце при одержанні литих деталей і злитків, то дифузійне вирівнювання складу в кристалів, що випали при температурах вище t_3 не устигає відбуватися, у результаті чого виходить неоднаковий склад не тільки в окремих кристалів, а в кожному з них. Внутрішні ділянки кристала будуть більш багаті тугоплавким компонентом В, а зовнішні компонентом А. Це явище неоднорідності хімічного складу зветься *мікроліквації*. Перші кристали поверхні злитка будуть збагачені компонентом В, а останні, що утворилися в середині злитка, – компонентом А. У результаті цього виникає *макроліквація* в злитку.

Ліквация найчастіше відіграє негативну роль і особливо в тих випадках, коли шкідливі домішки розподіляються нерівномірно. Підвищений зміст шкідливих домішок може привести до передчасного руйнування деталей.

Таким чином, між лініями ліквідусу і солідусу існують дві фази, причому кожна фаза має свій склад. В чому причина такого співіснування?

Розглянемо сплав складу в точці К – при температурі T_2 . Міркуючи логічно може показатися, що при T_2 є рідина складу C_0 і кристали того ж складу C_0 . Тоді між ними відсутнє усяке розходження, чого не може бути. Тому, що в сплаву C_0 при температурі T_2 співіснують дві фази – кристали і рідина, то стійкими будуть фази, що мають мінімальне значення термодинамічного потенціалу.

З рис. 5.2 видно, що для рідини термодинамічний потенціал G_{pmin} має мінімальне значення при складі q' , а для твердого тіла G_{Tmin} при складі p' . Це значить, що при T_2 у точці К стійка буде тверда фаза складу p' і рідка фаза складу q' . Якщо ці склади спроектувати на лінії діаграми стану, то виявиться, що отримані точки р і q розташовуються на горизонтальному відрізку, проведеному через точку К.

Можна вивести правило для визначення рівноважного складу фаз у двофазній області діаграми стану. У заданій точці, необхідно через цю точку провести горизонтальну лінію до перетинання з лінією ліквідусу і солідусу діаграми стану. Проекція точки перетинання ізотерми з лінією ліквідус на концентраційну вісь визначає склад рідкої фази. Проекція точки перетинання ізотерми з лінією солідусу на концентраційну вісь визначає склад твердої фази.

Визначення кількості твердої і рідкої фази (правило важеля) у сплаві.

Якщо прийняти загальну кількість сплаву за одиницю, а кількість твердої фази через x , то кількість рідкої фази буде $(1-x)$. У сплаві К мається m % компонента В, що при температурі точки К розподіляється між рідкою і твердою фазою.

Кількість компонента В у рідкій фазі відповідає відрізку Aq^1 , а кількість компонента В у твердій фазі – відрізку Ap^1 . Складемо рівняння щодо компонента В, кількість якого в сплаві визначається відрізком Am^1 . Його кількість у твердій фазі xAp^1 , а в рідкій фазі $(1 - x)Aq^1$. Очевидно, можна записати:

$$x A p^1 + (1 - x) A q^1 = A m^1.$$

$$x(A p^1 - A q^1) = A m^1 - A q^1, \text{ але } Ap^1 - Aq^1 = pq; \quad Am^1 - Aq^1 = q^1 m^1 = Kq?$$

$$\text{чи } x = \alpha = Kq / q p. \quad (\text{правило важеля}),$$

де різниці концентрацій Kp і Kq можна уподібнити «плечам важеля» (з опорою в точці К). Звідси і виникла назва цього правила.

Правило важеля формулюється таким чином: для визначення масової кількості фази в заданій точці двофазної області потрібно провести через цю точку ізотерму і розділити довжину відрізка ізотерми, яка лежить навпроти складу даної фази, на загальну довжину ізотерми.

Так, відповідно до цього правила, кількість рідкої фази в точці К дорівнює

$$P = (1-x) = Kp / q p. \quad (5.1)$$

Відповідно, кількість твердої фази дорівнює

$$Tв. = x = Kq / q p. \quad (5.2)$$

Системи, які необмежено розчинні як в рідкому так і в твердому стані, утворюють метали: срібло – золото ($Ag - Au$), мідь – нікель ($Cu - Ni$) та інші.

5.2.2. Фазові діаграми евтектичного типу

При взаємодії двох різнорідних металів фазові діаграми мають інший вид, чим при сплаві таких близьких по своїм властивостям металів, як срібло і золото. Зокрема, якщо метали цілком змішуються в рідкому стані, але зовсім чи майже зовсім нерозчинні у твердому стані, спостерігаються діаграми так названого евтектичного типу. Приклад: діаграма сплавів двох металів – свинцю і сурми (рис. 5.3).

Додавання свинцю до сурми (права частина діаграми) чи сурми до свинцю (ліва частина діаграми) приводить до того, що замість строго визначеної точки плавлення чистого металу виникає інтервал температур плавлення. У даному випадку, чим сильніше склад сплаву відрізняється від чистого металу, тим нижче температура плавлення сплаву.

При складі системи, які називають евтектичними, суміш 87% свинцю і 13% сурми плавиться при строго визначеній температурі ($245^\circ C$) – так називаній евтектичній температурі. При відхиленні в будь-яку сторону від евтектичного складу плавлення відбувається в деякому інтервалі температур.

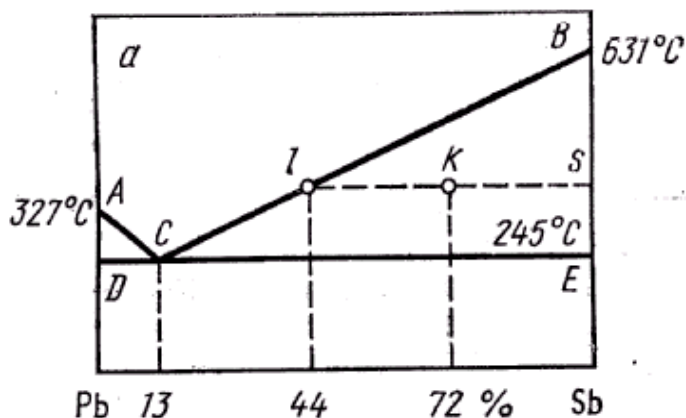


Рисунок 5.3 – Фазова діаграма евтектичного типу складу Pb – Sb

При цьому чистий свинець чи чиста сурма залишається у твердому стані аж до більш високої температури. Температура остаточного плавлення тим вище, чим сильніше даний склад відрізняється від евтектичного. Для цієї системи, як і для системи срібло-золото, склади рівноважних фаз відповідають кінцевим точкам горизонтальної лінії, проведеної в двофазній

області.

Кількість кожної фази визначається, як і раніше, за допомогою правила важеля.

Інший приклад евтектичної діаграми система олово–свинець. Цей сплав входить до складу багатьох припоїв. Припій зі складом 60% олова і 40% свинцю завдяки його низькій температурі плавлення використовується звичайно для сплювання металів. Припій з меншим вмістом олова застосовується для пайки кузовів легкових автомобілів. Оскільки цей припій плавиться в широкому інтервалі температур, він затвердіє поступово протягом досить тривалого часу. Тому припій може прийняти потрібну форму, що буде в точності відповідати заповнюваному об'єму.

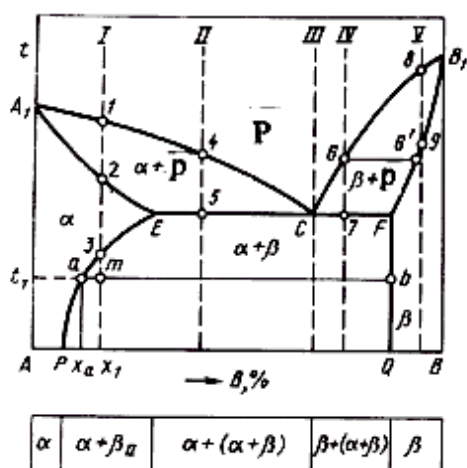


Рисунок 5.4 – Діаграма стану сплавів, компоненти яких обмежено розчинні у твердому стані

У багатьох подвійних металевих системах немає ні повної взаєморозчинності у твердій фазі, як у системі срібло–золото чи нікель–мідь, ні майже повної нерозчинності у твердій фазі, як у системі свинець–сурма чи вісмут–кадмій. Часто метали обмежено розчинні один в одному. У таких подвійних металевих системах також можуть існувати точки евтектики. Тоді на обох краях діаграми виникають області твердих розчинів, що розділені двофазною областю (рис. 5.4). Такі сплави системи срібло–мідь.

Сплави, склади яких розташовані в областях α і β , кристалізуються як і сплави, де спостерігається повна розчинність у рідкому та твердому станах. Тобто, в цих областях утворюються однорідні тверді розчини – α . На базі компонента А, з атомною решіткою, характерною для цього компонента, і β з атомною решіткою компонента В.

Гранична розчинність компонента А в компоненту В визначається лінією FQ, і ця розчинність не змінюється чи змінюється так мало, що в обраному масштабі це не помітно.

Твердий розчин компонента В в компоненті А є твердим розчином не тільки обмеженої, але перемінної розчинності. Лінія EP – це лінія розчинності, що визначає рівноважний зміст розчиненого компонента при зміні температури. Максимальний зміст компонента В в α -фазі визначається точкою Е и при охолодженні знижується до точки Р.

Розглянемо перетворення сплаву I складу x_1 . Після повного затвердіння в точці 2 кристали мають склад x_1 , і зберігають його до точки 3. При подальшому охолодженні концентрація компонента В у твердому розчині зменшується до складу, що відповідає точці Р. Для даного сплаву можна визначити фазовий стан при будь-якій заданій температурі; наприклад, при температурі t_1 . Використовуючи правило визначення складу фаз, через точку m проводимо горизонтальну лінію до перетинання з найближчими лініями діаграми стану EP і FQ; проєкції точки перетинання a і b на вісь концентрації вкажуть склад фаз.

Твердий розчин α має склад, що відповідає – x_a , а твердий розчин β – склад, що відповідає Q. Кількісне співвідношення β - і α -фаз при t_1 буде визначатися відповідно відрізками am і mb (у масштабі усього відрізка ab).

В міру зменшення концентрації у твердому розчині α компонент В випадає у виді твердого розчину β -складу, що відповідає Q. Кристали твердого розчину, що випадають, β називають вторинними і позначають β_{II} ; цим підкреслюють, що вони випали з твердого розчину, а не з рідкого. Кінцева структура даного сплаву буде складатися з двох фаз $\alpha + \beta_{II}$ (рис. 5.4).

Тверді розчини α , що містять компонент В у кількості, меншій Р, при охолодженні нижче лінії солідуса A_1E фазових перетворень не випробують.

З усіх сплавів даної діаграми виділяється сплав III (рис. 5.4). Цей сплав називається евтектичним (найбільш легкоплавким). Він кристалізується з одночасним виділенням двох твердих фаз визначеної концентрації: твердого розчину α складу точки Е і твердого розчину Р складу точки Р. У результаті утвориться суміш двох фаз, що називаються евтектикою.

5.3. Правило фаз

Побудова фазових діаграм заснована на термодинамічній рівновазі станів, а тому фазові діаграми не дають ніяких відомостей про швидкість досягання рівноваги або про характер наближення до рівноваги. Рівноважний стан відповідає мінімальному значенню термодинамічного потенціалу. Цей стан може бути досягнутий тільки при дуже малій швидкості охолодження або тривалому нагріванні.

У зв'язку з цим розгляд діаграм стану дозволяє визначати фазові перетворення в умовах дуже повільного охолодження або нагрівання. Істинна рівновага в практичних умовах досягається рідко; у більшості випадків сплави знаходяться в метастабільному стані. Для практичних цілей важливо, що такі стани нерідко сповіщають сплавам високі механічні або інші властивості.

Граничний стан сплавів, тобто стан отриманий після того, як усі перетворення в ньому відбулися, характеризується числом і концентрацією фаз, що утворилися. Закономірність зміни числа фаз у гетерогенній системі визначається правилом фаз. Правило фаз установлює залежність між числом ступенів вільності, числом компонентів і числом фаз, і виражається рівнянням

$$C = K + 2 - \Phi, \quad (5.3)$$

де C – число ступенів вільності системи;

K – число компонентів, що утворять систему, тобто мінімальне число хімічних елементів, необхідних для утворення будь-якої фази системи;

2 – число зовнішніх факторів;

Φ – число фаз, що знаходяться в рівновазі.

Під числом ступенів вільності розуміють можливість зміни температури, тиску і концентрації без зміни числа фаз, що знаходяться в рівновазі. При вивченні фізико-хімічних рівноваг, за зовнішні фактори, що впливають на стан сплаву, приймають температуру і тиск. Застосовуючи правило фаз до металів, можна в багатьох випадках прийняти змінним тільки один зовнішній фактор – температуру, тому що тиск, за винятком дуже високого, мало впливає на фазову рівновагу сплавів у твердому і рідкому станах. Тоді рівняння прийме наступний вигляд:

$$C = K + 1 - \Phi. \quad (5.4)$$

Оскільки число ступенів вільності не може бути менше нуля і не може бути дробовим числом, то $K - \Phi + 1 > 0$, а $\Phi \leq K + 1$, тобто число фаз у сплаві, що знаходиться в рівноважному стані, не може бути більше, ніж число компонентів плюс одиниця. Отже, у подвійній системі в рівновазі може знаходитися не більше трьох фаз, у потрійній – не більше чотирьох і т.д.

Приклад. Використовуючи правило фаз, необхідно установити, який із приведених відповідей правильно характеризує температурні умови кристалізації чистої речовини. Відповідь:

1) кристалізація повинна відбуватися при $T = \text{const}$, тому що $C = 1 - 2 + 1 = 0$;

2) в інтервалі температур, тому що $C = 1 - 1 + 1 = 1$.

Правильна перша відповідь, тому що компонент один, фаз дві та кристалізація повинна відбуватися при постійній температурі.

5.4. Діаграма стану залізовуглецевих сплавів

Серед діаграм стану металевих сплавів найбільше значення має діаграма стану системи залізо–вуглець. Це пов'язано з тим, що в техніці найбільше широко застосовують залізовуглецеві сплави.

Відомі дві діаграми стану залізовуглецевих сплавів: метастабільна, що характеризує перетворення в системі: залізо–карбід заліза (цементит), і стабільна, що характеризує перетворення в системі залізо–графіт.

На те, що система залізо–графіт є більш стабільною, чим система залізо–цементит, указує той факт, що при нагріванні до високих температур цементит розпадається на залізо і графіт, тобто переходить у більш стабільний стан.

Компоненти і фази в сплавах заліза з вуглецем. Залізо і вуглець – елементи поліморфні, тобто можуть приймати різні кристалічні форми (решітки) в залежності від зовнішніх умов – температури, тиску. Залізо з температурою плавлення 1539°C має дві модифікації– α й γ . Модифікація Fe_{α} існує при температурах до 911°C і від 1392 до 1539°C , має ОЦК решітку з періодом $0,286$ нм (при температурі 20 – 25°C).

Важливою особливістю Fe_{α} є його феромагнетизм нижче температури 768°C , яку називають точкою Кюрі. Модифікація Fe_{γ} існує в інтервалі температур від 911 до 1392°C і має ГЦК решітку, період якої при 911°C дорівнює $0,364$ нм. ГЦК решітка більш компактна, чим ОЦК решітка. У зв'язку з цим при переході Fe_{α} , у Fe_{γ} , обсяг заліза зменшується приблизно на 1% . Крім того, Fe_{γ} парамагнітний.

Вуглець існує в двох модифікаціях: графіту й алмаза. При нормальних умовах стабільний графіт, алмаз являє собою його метастабільну модифікацію. При високих тисках і температурах стабільним стає алмаз (це використовують при одержанні синтетичних алмазів).

Фази в сплавах заліза з вуглецем являють собою рідкий розчин: ферит, аустеніт, цементит і вільний вуглець у виді графіту.

Феррит (позначають Φ чи α) – твердий розчин упровадження вуглецю в Fe_α . Розрізняють низькотемпературний і високотемпературний феррит. Гранична концентрація вуглецю в низькотемпературному фериті мала і складає 0,02%, у високотемпературному – 0,1%. Настільки низька розчинність вуглецю в Fe обумовлена малим розміром міжатомних пор в ОЦК решітках. Значна частка атомів вуглецю змушена розміщатися в дефектах (вакансіях, дислокаціях).

Ферит – м'яка, пластична фаза з наступними механічними властивостями: $\sigma_B = 300$ МПа; $\delta = 40\%$; $\psi = 70\%$; $KCU = 2,5$ МДж/м²; $HB = 800-1000$.

Аустеніт (позначають A чи γ) – твердий розчин упровадження вуглецю в Fe_γ . Він має ГЦК решітку, міжатомні пори в який більші, ніж в ОЦК решітках, тому розчинність вуглецю в Fe_γ значно більше і досягає 2,14%. Аустеніт пластичний, але міцніший ферита ($HB = 1600-2000$) при температурі 20–25°C.

Цементит (позначають Ψ) – карбід заліза (майже постійного складу) Fe_3C . Містить 6,69% С і має складну ромбічну решітку. При нормальних умовах цементит твердий ($HB = 8000$) і крихкий. Він слабо феромагнітний і утрачає феромагнетизм при температурі 210°C. Температуру плавлення цементиту важко визначити в зв'язку з його розпадом при нагріванні. Вона встановлена рівною 1260°C при нагріванні лазерним променем. Графіт – вуглець, що виділяється в залізовуглецевих сплавах у вільному стані, має гексагональну кристалічну решітку. Графіт електропровідник, хімічно стійкий, маломіцний, м'який.

Перетворення в сплавах системи залізо–цементит. Діаграма стану $Fe-Fe_3C$ (рис. 5.5) характеризує фазовий склад і перетворення в системі залізо–цементит (6,69%). Особливість діаграми – наявність на осі двох шкал, що показують вміст вуглецю і цементиту.

Точка A визначає температуру плавлення чистого заліза, а точка D – температуру плавлення цементиту. Точки N і G відповідають температурам поліморфних перетворень заліза, точки H і P характеризують граничну концентрацію вуглецю відповідно у високотемпера-

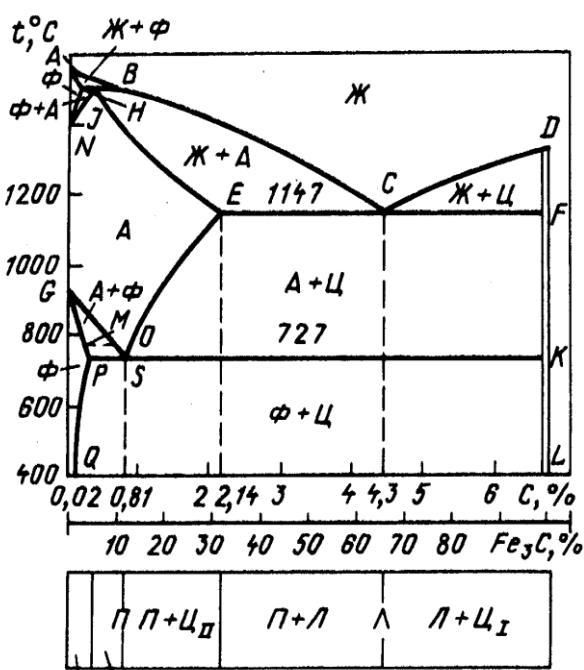


Рис.5.5 Діаграма стану $Fe - Fe_3C$

характеризують граничну концентрацію вуглецю відповідно у високотемпера-

турному і низькотемпературному фериті. Точка *E* визначає найбільшу концентрацію вуглецю в аустеніті. Значення інших точок будуть ясні після проведеного аналізу діаграм.

Перетворення в сплавах системи Fe–Fe₃C відбуваються як при затвердінні рідкої фази, так і у твердому стані. Первинна кристалізація йде в інтервалі температур, обумовлених на лініях ліквідуса {*ABCO*} і солідуса (*AHJECF*). Вторинна кристалізація викликана перетворенням заліза однієї модифікації в іншу і перемінною розчинністю вуглецю в аустеніті і фериті; при зниженні температури ця розчинність зменшується. Надлишок вуглецю з твердих розчинів виділяється у виді цементиту. Лінії *ES* і *PQ* характеризують зміну концентрації вуглецю в аустеніті і фериті відповідно. Цементит має майже незмінний склад (подвійна вертикальна лінія *OFKL*). Цементит, що виділяється з рідини, називають первинним; цементит, що виділяється з аустеніту – вторинним; цементит, що виділяється з ферита, третинним. Відповідно лінію *CD* на діаграмі стану називають лінією первинного цементиту, *ES* – лінією вторинного цементиту; *PQ* – лінією третинного цементиту. У системі залізо–цементит відбуваються три ізотермічних перетворення: перитектичне перетворення на лінії *HJB* (1499°C), евтектичне перетворення на лінії *ECF* (1147°C) і евтектоїдне перетворення на лінії *PSK* (727°C).

Евтектична суміш аустеніту і цементиту називається *ледебуритом*, а евтектоїдна суміш фериту і цементиту – *перлітом*.

Евтектоїд-перліт (містить 0,8%С) і евтектику-ледебурит (4,3%С) розглядають як самостійні структурні складові, що роблять помітний вплив на властивості сплавів. Перліт найчастіше має пластинчасту будову і є міцною структурною складовою: $\sigma_B = 800\text{--}900$ МПа; $\sigma_{0,2} = 450$ МПа; $\delta \leq 16\%$; $HV = 1800\text{--}2200$. При охолодженні ледебуриту до температур нижче лінії *SK* аустеніт що входить в нього перетворюється в перліт, і при температурі 20–25°C ледебурит являє собою суміш цементиту і перліту. У цієї структурної складової цементит утворює суцільну матрицю, у якій розміщені колонії перліту. Така будова ледебуриту служить причиною його великої твердості ($HV \geq 6000$) і крихкості. Присутність ледебуриту в структурі сплавів обумовлює їхню нездатність до обробки тиском, утруднює обробку різанням. Залізівуглецеві сплави підрозділяють на дві групи: *сталі*, що містять до 2,14% С, і *чавуни*.

Кристалізація сталей. Кристалізація чистого заліза протікає ізотермічно при температурі 1539°C, а сплавів заліза з вуглецем – в інтервалі температур. Розглянемо спочатку верхню ділянку діаграми стану (рис. 5.6), де відбувається перитектичне перетворення.

Сплав I, що містить менш 0,1%С, не випробує перитектичного перетворення. Він кристалізується в інтервалі температур між точками 1–2. При цьому складі рідкої фази і фериту змінюються по звичайних законах кристалізації

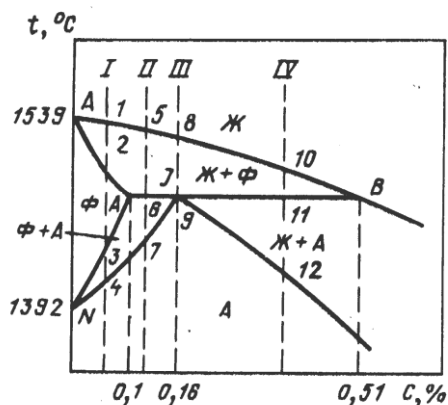


Рисунок 5.6 – Частина діаграми стану Fe-Fe₃C для сплавів, що не випробують (а) і що випробують (б) евтектоїдне перетворення

твердих розчинів. Утвориться зерниста структура, що складається з кристалів фериту. В інтервалі температур точок 3–4 відбувається перекристалізація фериту в аустеніт, викликана поліморфізмом заліза.

Сплав III, що містить 0,16%С при кристалізації з рідкої фази в інтервалі температур між точками 8–9, утворить кристали фериту, що при температурі точки 9 має склад точки H, а в рідині, що залишилася – склад точки B. При температурі 1499°C протікає перитектична реакція. Кристали фериту взаємодіють з

рідкою фазою, і утворяться кристали аустеніту складу точки 3. Відповідно до правила фаз перитектичний процес йде ізотермічно і при постійній концентрації фаз, тому що число ступенів вільності при цьому процесі дорівнює нулю.

Сплави типу II мають вміст вуглецю від 0,1 до 0,16%. В інтервалі температур точок 5–6 виділяється ферит. При температурі точки 6 у сплаві II містяться надлишок фериту. У результаті перитектичний процес закінчується утворенням нової фази аустеніту при збереженні деякої кількості фериту.

При подальшому охолодженні цей залишок фериту перекристалізується в аустеніт з тим вмістом вуглецю, що має сплав.

Сплави типу IV містять вуглець від 0,16 до 0,51%. При температурі точки II вони мають надлишок рідкої фази, у порівнянні зі сплавом III. У результаті перитектичний процес закінчується утворенням аустеніту при збереженні деякої кількості рідкої фази.

При подальшому охолодженні в інтервалі температур точок 11–12 рідка фаза, що залишилася, твердіє, утворюючи аустеніт. Концентрація вуглецю в аустеніті нижче температури II змінюється по лінії JE.

Таким чином, усі розглянуті сплави, що лежать нижче ліній NJ і JE, знаходяться у твердому стані і мають аустенітну структуру.

Перетворення сталей у твердому стані. Більшість технологічних операцій (термічна обробка, обробка тиском і ін.) проводять у твердому стані, тому розглянемо більш докладно перетворення сталей при температурах нижче тем-

ператур кристалізації (нижче лінії NJE).

Розглянемо перетворення, що протікають у сталях при охолодженні з однофазної аустенітної області (рис. 5.7). Сплави заліза з вуглецем, що містять до 0,02%С (точка P діаграми), називають технічним залізом.

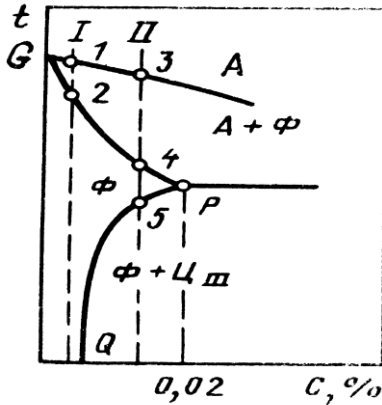


Рисунок 5.7 – Частина діаграми стану Fe-Fe₃C для сталей, що не випробовують евтектоїдних перетворень

Якщо вуглецю міститься менше 0,0002% (сплав I), то при охолодженні від температури точки 1 до температури точки 2 відбувається перекристалізація аустеніту у ферит. Однофазна феритна структура зберігається аж до температури 20°C. При вмісті вуглецю в технічному залізі більше 0,0002%, як у сплаві II, після утворення фериту, починаючи з температури точки 5, відбувається виділення з фериту кристалів третинного цементиту. Цей процес викликаний зменшенням розчинності вуглецю у фериті (див. лінію PQ , рис. 5.7). Кінцева структура буде двофазною: ферит і третинний цементит, причому цементит розташовується у виді прошарків по границях феритних зерен. Третинний цементит погіршує технологічну пластичність. При температурі 20–25°C третинний цементит має у всіх залізовуглецевих сплавах, що містять більш 0,0002%С. Однак роль третинного цементиту у формуванні властивостей невелика, тому що його вміст малий у порівнянні з цементитом, що виділився при інших фазових перетвореннях.

Звичайно при розгляді структури сплавів зі вмістом вуглецю більш 0,02% про третинний цементит не згадують.

Сплав II (рис. 5.7) зі вмістом 0,8%С називають евтектичною сталлю. У ній при температурі лінії PSK (рис. 5.5) відбувається евтектоїдне перетворення,

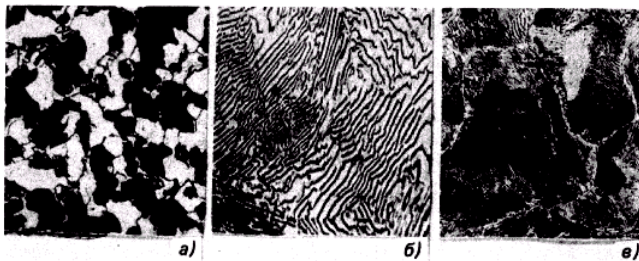


Рисунок 5.8 – Мікроструктура сталі: а – доевтектодна; б – евтектодна; в – заевтектодна, $\times 300$

у результаті якого з аустеніту виділяються ферит зі вмістом 0,02%С і цементит. Таку суміш двох фаз називають перлітом (рис. 5.8б). Евтектоїдне перетворення йде при постійних температурі і складі фаз, тому що в процесі одночасно беруть участь три фази, і число ступенів

вільності дорівнює нулю.

Сплав I з вмістом вуглецю менш 0,8% називають доєвтектоїдною сталлю. Евтектоїдному перетворенню в таких сталях передують часткове перетворення аустеніту у ферит в інтервалі температур точок 1–2. При температурі точки S (рис. 5.8) сплав має фазовий склад $A_S + \Phi_p$ із кількісним співвідношенням фаз відповідно P2 і 2S. У результаті евтектоїдного перетворення аустеніт переходить у перліт, що разом з відокремленим раніше феритом утворює кінцеву структуру сталі (рис. 5.8а).

Кількісне співвідношення між структурними складовими (ферит і перліт) у доєвтектоїдних сталях визначається вмістом вуглецю. Чим ближче вміст вуглецю до евтектоїдної концентрації, тим більше в структурі перліту. Отже, знаючи вміст вуглецю в доєвтектоїдній сталі, можна заздалегідь передбачати її структуру в стабільному стані.

Евтектоїдному перетворенню в сталях в інтервалі температур точок 3–4 (рис. 5.7) передують виділення з аустеніту вторинного цементиту (ЦII). Цей процес викликаний зменшенням розчинності вуглецю в аустеніті. У результаті при охолодженні до температури точки 4 аустеніт у сталі збіднюється вуглецем до 0,8% і на лінії PSK (рис. 5.5) випробовує евтектоїдне перетворення, утворюючи заєвтектоїдну сталь (> 0,8%С). При повільному охолодженні вторинний цементит виділяється на границях аустенітних зерен, утворюючи суцільні оболонки, що на мікрофотографіях виглядають світлою сіткою (рис. 5.8в). Максимальна кількість структурно вільного цементиту (~ 20%) буде в сплаві зі вмістом вуглецю 2,14%.

Перетворення в сплавах системи залізо–графіт. Діаграма стану залізо–графіт нанесена на діаграмі стану залізо–цементит штриховими лініями

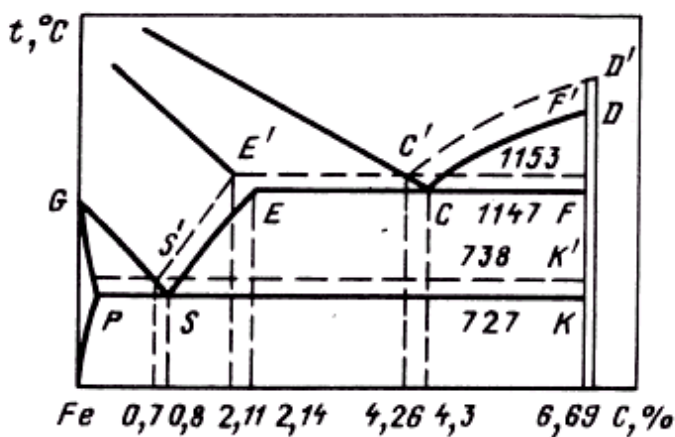


Рисунок 5.9 – Діаграма стану Fe–C

(рис. 5.9). Такий спосіб зображення системи залізо–графіт дає можливість порівнювати обидві діаграми. У системі залізо–графіт евтектика утвориться при температурі 1153°C. Вона містить 4,26%С і складається з аустеніту і графіту. Її називають графітною евтектикою. Евтектоїдне перетворення сплавів системи залізо–графіт протікає при температурі 738°C, причому евтектоїдна точка

відповідає вмісту 0,7%С. Структура евтектоїда складається з фериту і графіту. Евтектоїд називають графітовим. В інтервалі температур 1153–738°C з аустеніту випадає вторинний графіт. При цьому аустеніт змінює свій склад по лінії $E'S'$. Лінія $C'B'$ указує зміну складу рідкої фази під час кристалізації первинного графіту.

Читання діаграми стану залізо–графіт принципово не відрізняється від читання діаграми стану залізо–цементит. Але у всіх випадках зі сплавів випадає не цементит, а графіт. Первинний графіт і графіт у евтектиці кристалізуються шляхом утворення і наступного росту зародків. При цьому кристали графіту мають складну форму у виді пелюстків, що виходять з одного центра. Вторинний графіт і графіт евтектоїда, як правило, виділяються на пелюстках первинного і евтектичного графіту.

Контрольні запитання

1. Чим відрізняється сталь та чавун, якщо виходити із фазового складу сплаву?
2. Як визначається кількість твердої та рідкої фази у сплавах?
3. Як визначається склад рідкої та твердої фази у сплавах (правило важеля)?
4. Яка особливість фазової діаграми евтектичного типу?
5. В чому полягає правило фаз?
6. В чому особливість діаграми стану системи залізо–вуглець?

Тести

1. Чи є напівпровідниками такі елементи таблиці Д.І. Менделєєва? Назвіть правильний варіант відповіді.

- 1) залізо, нікель, хром, марганець;
- 2) нікель, кремній, германій, індій;
- 3) кремній, миш'як, індій, германій;
- 4) хром, миш'як, індій, германій.

2. Чим відрізняється поведінка сплаву і чистого металу під час їх кристалізації?

1) температурою кристалізації: у чистих металів кристалізація відбувається за сталої температури, а у сплавів – в інтервалі температур;

- 2) лінією ліквідуса;

- 3) лінією солідуса;
- 4) видом діаграми стану.

3. Яку залежність встановлює правило фаз?

- 1) між числом ступенів вільності, числом компонентів (хімічних елементів), що утворюють систему і числом фаз;
- 2) між числом ступенів вільності і числом компонентів (хімічних елементів);
- 3) між числом компонентів (хімічних елементів), що утворюють систему і числом фаз;
- 4) між числом компонентів і ентропією.

4. Як визначається *кількість* твердої та рідкої фази у сплавах?

- 1) правилом важеля;
- 2) за діаграмою фазової рівноваги;
- 3) температурою сплаву;
- 4) кількістю хімічних елементів, що утворюють сплав.

5. Як визначається *склад* рідкої та твердої фази у сплавах?

- 1) правилом важеля;
- 2) за діаграмою фазової рівноваги;
- 3) вона визначається температурою сплаву;
- 4) вона визначається кількістю хімічних елементів, що утворюють сплав.

Тема 6. ПОЛІМЕРИ – ОСНОВА НЕМЕТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

6.1. Загальна характеристика матеріалів на основі високомолекулярних з'єднань (полімерів)

Пластичними масами називають матеріали, основу яких складають полімери, що знаходяться в період формування виробів у в'язкотекучому чи високоеластичному стані, а в процесі експлуатації у твердому: кристалічному чи склообразному стані.

Полімерами називають високомолекулярні з'єднання, макромолекули яких складаються з великого числа елементарних повторюваних ланок (полімерів) однакової структури.

Саме від хімічного складу високомолекулярних з'єднань, величини їхньої молекулярної маси, гнучкості ланцюгів, ступеня їхньої упорядкованості й інших факторів залежать властивості матеріалів, у тому числі і пластмас, що створюються на основі високомолекулярних з'єднань.

Високомолекулярні з'єднання характеризуються цілим рядом властивостей, притаманних тільки цьому класу речовин:

- великою молекулярною масою макромолекул, що складає від $5 \cdot 10^3$ до 10^7 ;
- макромолекули високомолекулярних з'єднань складаються з багаторазово повторюваних ділянок (мономерів);
- велика гнучкість макромолекул, що дозволяє високим з'єднанням змінювати свою конформацію, тобто розташування в просторі;
- здатність до прояву великих деформацій (до декількох сотень відсотків) і наявність для ряду з'єднань особливого стану – високоеластичності;
- наявність релаксаційних процесів, обумовлених встановленням у таких матеріалах статичної рівноваги; не здатні переходити в газоподібний стан без розкладання, тобто зі збереженням хімічної структури і молекулярної маси; для них температура кипіння вище температури розм'якшення ($T_{\text{кип}} > T_{\text{розл}}$);
- макромолекула полімеру являє собою ланцюжки, що складаються з окремих ланок; довжини ланцюга в кілька тисяч разів більше їхнього поперечного переріза (довжина від $4 \cdot 10^3$ до $8 \cdot 10^3$ А, а «товщина» – всього 3,5–7,5 А.

6.2. Класифікація полімерів

Для зручності вивчення зв'язку складу, структури з властивостями полімерів їх можна класифікувати по різних ознаках (складу, походженню і т.ін.):

I. По складу макромолекули полімерів їх можна підрозділити на *органіч-*

ні, елементоорганічні, неорганічні.

1. Органічні полімери складають найбільш велику групу з'єднань. Якщо основний молекулярний ланцюг таких з'єднань утворений тільки вуглецевими атомами, то вони називаються *карболанцюговими* полімерами. До них відносяться: поліетилен, полівінілхлорид, поліметілметакрилат та ін.

Гетероланцюгові – це органічні полімери, в основному ланцюзі яких крім вуглецевих атомів містяться атоми інших елементів: азоту, кремнію, кисню, фосфору, хлору, сірки, фтору. Ці атоми істотно змінюють властивості полімеру. Так, присутність у макромолекулах атомів кисню сприяє підвищенню гнучкості ланцюга, атома фосфору і хлору – підвищенню вогнестійкості, атоми сірки додають газонепроникність, атоми фтору повідомляють полімеру високу хімічну стійкість і т.ін. Органічними полімерами є смоли (епоксидні, фенолоформальдегідні та ін.).

2. Елементоорганічні містять у складі основного ланцюга неорганічні атоми (Si, Ti, Al), що сполучаються з органічними радикалами (CH₃, C₆H₅, CH₂). Ці радикали додають матеріалу міцність і еластичність, а неорганічні атоми повідомляють підвищену теплостійкість. До таких з'єднань відносяться: кремнійорганічні, бор- і фосфорвміщуючі полімери.

3. До неорганічних полімерів відносяться з'єднання на основі сірки, кремнію, фосфору й інших неметалів: силікатне скло, деякі види кераміки, слюда, азбест. У складі цих з'єднань вуглецевого кістяка немає.

II. По походженню полімери підрозділяються на:

1. *Природні*. Характерними представниками таких з'єднань є природні білки, натуральний каучук, шовк, вовна й ін.

2. *Штучні*, одержувані шляхом хімічної обробки натуральних полімерів. До числа таких матеріалів відносяться: нітроцелюлоза (використовувана для одержання целулоїду і етролу), ксантогенат целюлози (віскоза), ацетат целюлози.

3. *Синтетичні*, що представляють собою продукти процесів полімеризації чи поліконденсації низькомолекулярних з'єднань. До цього найбільш важливому класу високомолекулярних з'єднань відносяться поліетилен, полівінілхлорид, полістироли, поліаміди, поліуретани, фенолоформальдегідні смоли і багато інших з'єднань.

III. По *типу реакції* одержання полімери поділяються на:

1. *Полімеризаційні*, одержувані з низькомолекулярних з'єднань (мономерів) за допомогою реакції полімеризації. Хімічний склад таких з'єднань однаковий зі складом низькомолекулярних з'єднань (мономерів), з яких отриманий полімер, тому що реакції полімеризації протікають без виділення побічних

продуктів. Типовими представниками їх є: поліетилен, полівінілхлорид, полістирол і ін.

2. *Поліконденсаційні*, одержувані з низькомолекулярних з'єднань за допомогою реакцій поліконденсації, що протікають з виділенням побічних продуктів (води, спирту й ін.). У зв'язку з цим хімічний склад таких полімерів відрізняється від складу вихідних продуктів (мономерів). До поліконденсаційних з'єднань відносяться поліаміди, поліефіри, епоксидні смоли, фенолоформальдегідні смоли й ін.

IV. *Стосовно дії підвищених температур* полімери підрозділяють на:

1. *Термопластичні* – високомолекулярні з'єднання, зміни властивостей яких при нагріванні (вище температур чи плавлення розм'якшення) носять оборотний характер. До матеріалів такого типу відносяться поліетилен, полівінілхлорид, полістирол, поліаміди, полікарбонати й ін.

2. *Терморезистивні* – високомолекулярні з'єднання, що переходять при нагріванні до відповідних температур у неплавкі і нерозчинні стани.

До таких з'єднань відносяться фенолоформальдегідні, меламіноальдегідні і епоксидні смоли.

V. *За структурою* (формою) макромолекул полімери можуть підрозділятися на:

1. *Лінійні* макромолекули, що характеризуються витягнутою чи зигзагоподібною формою без бічних відгалужень чи з відгалуженнями малої довжини. Це: поліетилен, полівінілхлорид, поліаміди, полістирол і ін.

2. *Розгалужені* макромолекули, у яких довжина основного ланцюга порівнянна з довжиною бічних відгалужень. До таких з'єднань відносяться ряд поліакрилатів, різні сополімери і блок-сополімери, крохмаль і ін.

3. *Просторові* макромолекули (сітчасті, просторові, трьохмірно зшиті), що представляють собою зв'язані хімічними зв'язками у всіх трьох напрямках простору відрізки макромолекул. Представниками цього класу з'єднання є затверділі феноло-формальдегідні, епоксидні карбомідні смоли, що зшиті (вулканізовані), каучук (гуми, ебоніт) і ін.

Класифікувати полімери можна і по ряду інших ознак, наприклад, по фазовому стану (аморфні і кристалічні) чи по полярності макромолекул (полярні і неполярні), нарешті, стосовно води (гідрофільні і гідрофобні) і т.ін.

6.3. Синтез полімерів

Природні високомолекулярні з'єднання рослинного та тваринного походження утворюються в процесі біосинтезу в клітках рослин і живих організмів,

і для використання виділяються з рослинної і тваринної сировини за допомогою екстракції, фракційного осадження й інших методів.

Природні неорганічні високомолекулярні з'єднання утворюються в результаті геохімічних процесів, що відбуваються в земній корі.

Синтетичні високомолекулярні з'єднання (полімери) одержують з низькомолекулярних речовин – мономерів – за реакціями полімеризації чи поліконденсації. Синтез полімерів з низькомолекулярних речовин (мономерів) можливий лише тільки в тому випадку, якщо молекула мономера може взаємодіяти принаймні з двома іншими молекулами, тобто якщо вихідна речовина має у своїй структурі подвійні зв'язки чи містить не менш двох функціональних груп, що можуть взаємодіяти між собою. У залежності від методу й умов синтезу високомолекулярного з'єднання змінюється його середня молекулярна маса, а також кількість макромолекул різної довжини (змінюється полідисперсність полімеру), що, у свою чергу, впливає на його фізико-хімічні і фізико-механічні властивості.

В даний час відомо 4 основних методи синтезу високомолекулярних з'єднань: *полімеризація; поліконденсація; ступенева полімеризація, реакції перетворення*. Найбільш поширеним із них є два перших методи.

Полімеризація являє собою цінну реакцію одержання високомолекулярних з'єднань, у ході якої молекули мономера послідовно приєднуються до активного центра, що знаходиться на кінці зростаючого ланцюга. Реакція полімеризації характерна для з'єднань з подвійними зв'язками, число і характер яких у молекулі мономера можуть бути різними. Полімеризація не супроводжується виділенням побічних продуктів і, отже, протікає без зміни елементарного складу реагуючих речовин. Активними центрами в реакціях полімеризації можуть бути або вільний радикал, або іон. У залежності від цього розрізняють радикальну чи іонну полімеризацію.

Поліконденсація – це реакція утворення високомолекулярних з'єднань з декількох молекул мономерів однакової чи різної будови, що протікає по механізму заміщення функціональних груп. Реакції поліконденсації протікають з виділенням низькомолекулярних продуктів (води, аміаку, спирту, хлористого водню й ін.), унаслідок чого елементарний склад полімеру, що утвориться, відрізняється від елементарного складу вихідної речовини-мономера.

Неодмінною умовою протікання реакції поліконденсації є вміст у мономерах не менш двох функціональних груп ($-OH$, $-COOH$, NH_2 і ін.) Функціональність вихідних речовин дуже впливає на будову і властивості одержуваних продуктів. У тому випадку, якщо в якості мономерів використовуються три тетрафункціональні мономери, реакція поліконденсації приводить до утворення

просторово-зшитих високомолекулярних сполук.

Відомо кілька способів проведення реакції синтезу полімеризації (чи поліконденсації) високомолекулярних сполук:

- полімеризація і поліконденсація в блоці чи масі;
- полімеризація і поліконденсація в розчині;
- полімеризація і поліконденсація на поверхні розділу тіл (емульсійна чи суспензійна);
- полімеризація і поліконденсація в розплаві;
- полімеризація і поліконденсація у твердій фазі;
- полімеризація в газовій фазі.

Кожний із методів проведення реакції синтезу високомолекулярних з'єднань має свої достоїнства і недоліки, з обліком яких і виробляється вибір методу синтезу високомолекулярних з'єднань, технічного режиму його здійснення, необхідної чистоти одержуваного продукту і технології його переробки, з метою виготовлення тих чи інших виробів, а також необхідності одержання матеріалів і виробів з оптимальним комплексом властивостей.

6.4. Особливості властивостей полімерних матеріалів

Особливості будови полімерів дуже впливають на їх фізико-механічні і хімічні властивості. Унаслідок високої молекулярної маси вони не здатні переходити в газоподібний стан, при нагріванні утворювати низько в'язкі рідини, а термостабільні навіть не розм'якшуються.

Полімери можуть знаходитися в трьох фізичних станах: *склообразному, високоеластичному і в'язкотекучому.*

Склообразний стан виникає при переході аморфного полімеру з рідкого (високов'язкого) у твердий стан без утворення упорядкованої (кристалічної) фази. При цьому коливаються тільки атоми, що входять до складу молекулярного ланцюга; руху ланок, сегментів і самої макромолекули не відбувається. Високоеластичний стан характеризується здатністю матеріалу до великих оборотних змін форми при невеликих навантаженнях; коливаються ланки, і макромолекула здобуває здатність згинатися.

В'язкотекучий стан нагадує рідкий, але відрізняється від нього великою в'язкістю (рухлива вся макромолекула).

У силу великих розмірів і гнучкості макромолекул полімерів, переміщення частин молекули – атомів, ланок, сегментів (груп ланок) і макромолекули в цілому, – вимагає дуже різної енергії активації. Тому із підвищенням температури рухливість здобувають усе більша кількість атомів макромолекули і, від-

повідно, полімер може переходити з одного фізичного стану в інший.

Різні фізичні стани полімеру виявляються при зміні його деформації з температурою. Графічна залежність деформації, що розвивається за визначений час при заданій нарузі, від температури називаються *термомеханічною кривою* (рис. 6.1).

На кривих є чотири ділянки, що відповідають різним фізичним станам полімерів. Середні температури перехідних областей називаються температурами переходу. Для лінійного аморфного полімеру (крива 1) область I – область пружних деформацій (відносна деформація $2 \div 5\%$), зв'язана зі зміною відстані між частками речовини, тобто при $t < t_c$ реалізується лише тепловий рух атомів.

За напруги практично миттєво відбувається пружна оборотна деформація полімеру за рахунок деякого збільшення відстані між атомами і розпрямлення валентних кутів у молекулі. Час релаксації цих процесів дуже малий. Ріст навантаження, після досягнення граничної пружної деформації, приводить до крихкого руйнування тіла. Це має місце, коли температура нижче t_{xp} чи коли напруга зростає з великою швидкістю. Таке поведження полімеру відповідає *склообразно-*

му стану матеріалу.

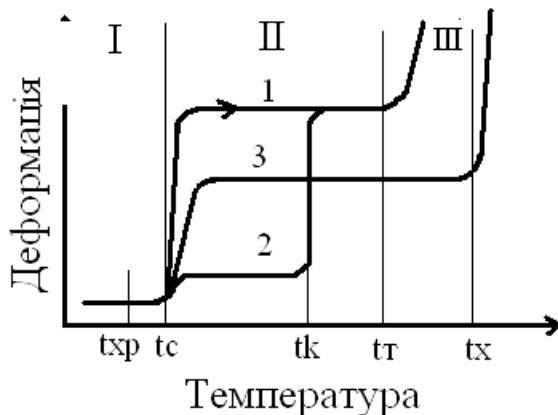


Рисунок 6.1 – Термомеханічні криві аморфного (1), кристалічного (2) і рідкосігчастого (3) полімерів: t_c , t_k , t_T , t_x – температури склування, кристалізації, початок в'язкої течії та початок хімічного розпаду відповідно

В області II і III (коли $t > t_c$) невеликі напруги викликають переміщення окремих сегментів і ланок макромолекул і їхню орієнтацію в напрямку діючої сили. Під дією напруги крім пружної деформації відбуваються випрямлення ділянок-сегментів макромолекул без того, щоб молекула в цілому перемістилася в нове положення. Усунення деформуючої сили приводить до зворотного скручування молекул і відновлення розмірів тіла. Це відбувається зі швидкістю,

що визначається часом релаксації цього процесу за даних умов. Час релаксації цих процесів може бути дуже великий. Поведження аморфного полімеру в таких умовах відповідає *вискоеластичному* стану полімеру.

Деформація, коли $t > t_T$ (рис. 6.1), відбувається в умовах рухливого стану цілих макромолекул. Під навантаженням макромолекули переміщуються одна відносно другій. За рахунок цього досягається залишкова деформація, що залишиться після усунення діючого навантаження. Поведження полімеру в цих

умовах відповідає в'язкотекучому стану.

Температури t_c і t_T є важливими характеристиками лінійних аморфних полімерів. Кожному з цих станів відповідає область технічного застосування полімерів: виробництво волокон, конструкційних деталей вимагає полімерів в склообразному стані; гумова промисловість – полімерів, які знаходяться у високоеластичному стані й у можливо більш широкому інтервалі температур. Усі процеси переробки полімерів вимагають переходу їх у текучий стан, що досягається або підвищення температури, або переводом полімеру в розчин.

Кристалічні полімери нижче температури плавлення – кристалізації t_K – є твердими, але мають різну твердість (рис. 6.1, крива 2), унаслідок наявності аморфної частини, яка може знаходитися в різних станах.

За t_K кристалічна частина плавиться і термомеханічна крива майже стрибкоподібно досягає ділянки кривої 1, що відповідає високоеластичній деформації аморфних полімерів.

Рідкосітчасті полімери (типу гум) мають термомеханічну криву типу 3. Вузли сітки перешкоджають відносному переміщенню полімерних ланцюгів. У зв'язку із цим при підвищенні температури в'язкої течії не настає, розширюється високоеластична область і її верхню границю становить температура хімічного розпаду полімеру (t_x).

6.5. Механічні властивості полімерів

Особливістю кристалічних полімерів є те, що при охолодженні полімеру, що кристалізується, можливе утворення дуже різних остаточних станів: а) поряд із кристалічною фазою завжди зберігається та чи інша кількість полімеру в аморфному (некристалічному) стані; б) у результаті кристалізації можуть утворитися дуже різні надмолекулярні упорядковані структури, що мають різні фізичні характеристики. Остання обставина приводить до «розмиття» температури плавлення полімеру в деяку температурну область, і приводить до великої розмаїтості властивостей міцності полімеру, в залежності від умов його кристалізації. Наявність аморфної фази в кристалічному полімері (на 100% кристалічним полімер не буває) приводить до часткового утворення в полімері склообразного стану, що приводить до підвищення крихкості полімерного матеріалу.

Розглянемо поведінку кристалічного полімерного зразка під навантаженням. Для них залежність напруги від деформації виражається лінією з чіткими переходами (рис. 6.2).

На першій стадії (ділянка I) подовження пропорційне деформуючій силі. Потім раптово на зразку виникає «шийка» (зразок зменшується в діаметрі), після чого подовження зростає при постійному значенні сили до значної величини, коли деформація досягає сотень відсотків.

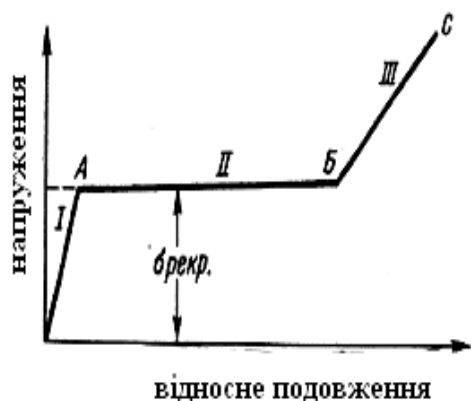


Рисунок 6.2 – Діаграма кристалічного лінійного розтягу полімеру

На цій стадії (ділянка II) шийка зразка не робиться тонкою, а подовжується, тобто розтягується за рахунок більш товстої частини зразка. Після того як весь зразок перетворився в шийку, процес переходить у третю стадію (ділянка III), що закінчується розривом.

За структурою і властивостями матеріал шийки відрізняється від структури і властивостей вихідного зразка, тобто утворення шийки супроводжується структурними перетвореннями в раніше існуючому ізотропному кристалічному стані; елементи кристалічної

структури орієнтовані в одному напрямку (відбувається рекристалізація). Напруга, при якій відбувається перебудова кристалічної структури, залежить від вихідної надмолекулярної структури, режиму деформації (насамперед від швидкості росту навантаження). Ця напруга називається напругою рекристалізації $\sigma_{рек}$ і є важливою механічною характеристикою кристалічного полімерного матеріалу.

Деформація матеріалу на ділянці III здійснюється в рекристалізованому матеріалі і нічим, у принципі, не відрізняється від деформації вихідного анізотропного кристалічного полімеру.

Раніше думали, що процес розвитку шийки (ділянка II на рис. 6.2) являється необоротним, але тепер доказано, що деформація на ділянці II являється механічно оборотною і повністю зникає, якщо нагріти розтягнутий зразок до температур, близьких до температури плавлення. Крива деформації далеко не завжди реалізується для всіх кристалічних полімерів у повному обсязі. Вона значною мірою залежить від температури деформації (рис. 6.3).

При дуже низьких температурах (T_7 на рис. 6.3) зразок руйнується на першій стадії розтягання. При температурах, близьких до температури плавлення $T_{пл}$ (T_1 на рис. 6.3), коли роль аморфної фази починає домінувати, крива деформації кристалічного полімеру наближається до кривої розтягання аморфного полімеру.

На рис. 6.3 наведені криві розтягання для кристалічних полімерів. За низьких температур (T_3 на рис. 6.3), коли $t < t_x$ полімери знаходяться в

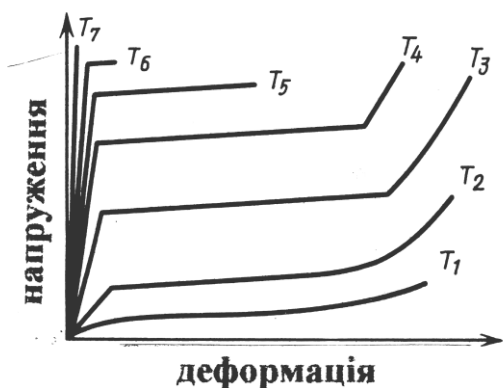


Рисунок 6.3 – Вплив температури на характер кривих напруження–деформація ($T_1 > T_2 > \dots > T_7$)

склоподібному стані, має місце їхнє крихке руйнування.

За $t > t_x$ (T_2 на рис. 6.3) заскловані полімери до руйнування схильні до значних деформацій (до 300%). Це пов'язано з сипкістю взаємного розташування макромолекул і відсутністю зв'язку чи поперечної «зшивки» між усіма ділянками (ланками) сусідніх молекул між собою.

Подібна деформація називається змушеною високоеластичною деформацією. Вимушено-еластичні деформації виявляються в інтервалі температур $t_x - t_c$, а при нагріванні вище t_c вони оборотні. Крива на діаграмі розтягання, що відповідає температурі t_1 (рис. 6.3) відповідає випадку, коли має місце в'язкотекучий стан полімеру.

6.6. Перспективні полімери. Сучасні технології виробництва полімерів

Найбільш широкі можливості для одержання полімерів із заданими властивостями дає зміна їхньої молекулярної структури. Істотний вплив на фізичні властивості полімерів роблять чотири фактори, що характеризують структуру макромолекул:

- середня довжина ланцюга, що повинна бути вище визначеної величини, щоб матеріал мав достатню міцність і твердість;
- сила взаємодії між полімерними ланцюгами;
- регулярність упакування ланцюгів;
- твердість окремих ланцюгів.

Сильне притягання між молекулами збільшує міцність термопласта і його стійкість до дії розчинників і температури, як це має місце в термореактивних полімерів, у яких ланцюги макромолекул утворюють поперечні містки, утворення яких замикає полімерні ланцюги в тривимірну сітку. Тому один зі шляхів підвищення міцності термопластичних полімерів – створення макромолекули з підвищеним взаємним притяганням. Наприклад, у чистого полістиролу головний ланцюг складається з ковалентно зв'язаних атомів вуглецю, оточених атомами водню, і в кожного другого атома вуглецю мається бензольне кільце. Така мак-

ромолекула неполярна, оскільки в ній немає локальних позитивних і негативних зарядів, що обумовлюють електростатичну взаємодію між ланцюгами. Молекули утримуються разом тільки слабкими силами Ван-дер-Ваальса, тому такий полістирол нестійкий до дії органічних розчинників і розм'якшується при відносно низькій температурі – близько 100°C.

Якщо уздовж полімерного ланцюга розташувати більш полярні мономерні (з менш симетричним розподілом зарядів), то в міжмолекулярну взаємодію буде давати внесок і електростатичне притягання. Наприклад, неполярні стирольні фрагменти можна чергувати з полярними акрилонітрильними ланками, що приводить до збільшення сил когезії між макромолекулами.

Сополімерізація стиролу й акрилонітрилу – звичайний у даний час процес; багато інших полімерів, що випускаються промисловістю, складаються також із двох чи більше різних мономерних структурних блоків.

Розглянемо, як впливає регулярність упакування ланцюгів на властивості полімерів. У багатьох полімерах вуглець чи інші атоми, що складають основний ланцюг, мають бічні групи, наприклад ароматичне (бензольне) кільце в полістиролі і метильну групу (атом вуглецю з трьома атомами водню), зв'язану з кожним другим атомом вуглецю головного ланцюга в поліпропілені. При введенні специфічних каталізаторів мономерний пропілен може бути з'єднаний таким чином, що метильні групи будуть регулярно розташовані уздовж поліпропіленового ланцюга: або всі групи знаходяться з однієї сторони ланцюга, чи чергуються по обидві сторони ланцюга (рис. 6.4). Таку регулярність структури називають *тактовністю*.

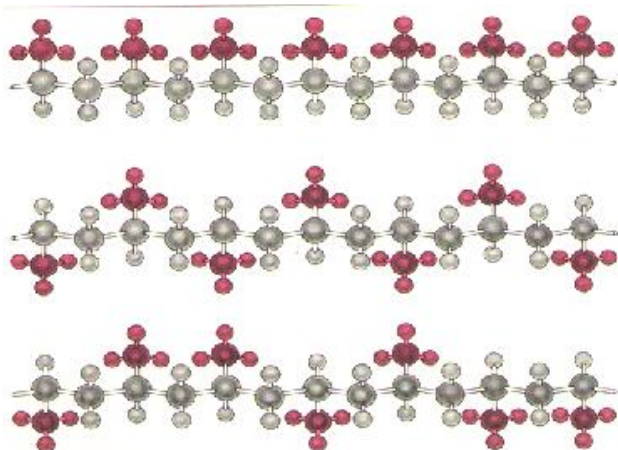


Рисунок 6.4 – Спрощена конфігурація тактичних поліпропіленових ланцюгів, що утворюють спіраль

лежних сторонах ланцюга (в середині).

Така трьохмірна регулярна структура надає тактичному полімеру частково кристалічний характер. Навпаки, атактичний полімер, у якого розташування метильних груп хаотичне (внизу), аморфний.

У тактовних полімерів регулярність розташування бічних груп дозволяє

вого ланцюга: або всі групи знаходяться з однієї сторони ланцюга, чи чергуються по обидві сторони ланцюга (рис. 6.4). Таку регулярність структури називають *тактовністю*.

Три поліпропіленові ланцюги, показані на рисунку 6.4, розрізняються тільки тим, що два верхні містять бокові метильні групи, які мають відповідну орієнтацію: вони або розташовані по одну сторону (зверху), або чергуються на проти-

ланцюгам групуватися з утворенням областей, де вони щільно і регулярно упаковані в складну кристалічну структуру. Така частково кристалічна будова, виявлена в багатьох полімерів, що не мають об'ємних бічних груп, звичайно збільшує щільність, твердість матеріалу, а також стійкість до дії розчинників і нагріванню.

Частково кристалічний поліпропілен – найпоширеніший із тих тактовних пропіленів, що випускаються промисловістю, – має велику щільність і жорсткість. Він плавиться при 165°C і часто є основою теплостійких пластиків. Атактовний же поліпропілен – це високов'язка при кімнатній температурі рідина. Атактовний полімер аморфний, його молекули вільно переплітаються і не мають дальнього порядку.

Жорсткість ланцюгів. У головному ланцюзі макромолекули поліпропілену, як і в багатьох інших полімерів, сусідні атоми з'єднані одинарним ковалентним зв'язком, що допускає обертання; тому ланцюг може складатися, згортатися в клубок і перекручуватися. У такого полімеру полімерні ланцюги гнучкі, і якщо він не посилений іншим матеріалом, то йому можна додати твердість тільки шляхом кристалізації.

Для одержання молекулярних структур із жорстким прямим ланцюгом використовують ароматичні групи, що входять до складу ланцюга. Вони містять подвійні зв'язки, що опираються вигину, і при так названому резонансі додають сусіднім одинарним зв'язкам головного ланцюга властивості подвійних зв'язків. Якщо в полімерному ланцюзі мається достатнє число ароматичних груп, то вона нагадує жорсткий стрижень.

Ароматичні полімерні ланцюги мають подвійні переваги. Жорсткість індивідуальних макромолекул додає твердість полімеру в цілому. Стрижні подібна форма макромолекул може також бути причиною їхнього упорядкування при відповідних умовах. Зокрема, деякі жорстко цепні полімери являють собою рідкі кристали: у розчині чи в розплаві їхні макромолекули здатні мимовільно вибудовуватися в лінію, утворювати області, у яких молекули орієнтовані в одному чи двох напрямках (у рідких кристалах далекий порядок дотримується також в одному чи двох напрямках). Рідкі кристали легко витягаються у волокна, у яких безліч полімерних ланцюгів орієнтованих уздовж осі волокна. Якщо таке волокно розтягувати, то в напружених ланках послабляється не міжмолекулярне притягання, а ковалентні вуглець – вуглецеві зв'язки (ті ж зв'язки, що відповідальні за твердість алмаза). Арамідні волокна, одержувані в промисловості з рідкокристалічної фази, мають розривну міцність, порівнянну з цією характеристикою для сталі.

Упорядковані ділянки, що сформовані в рідкій фазі, діють як посилюючі

елементи, значно збільшуючи твердість матеріалу. Ці полімери мають також відносно високу температуру розм'якшення і високу стійкість до дії більшості розчинників.

Таким чином, змінюючи характеристики полімерних ланцюгів, можна одержати мікроструктуру, що буде аморфною чи частково кристалічною, однорідною чи перемінною з областями різного складу, що чергуються.

У багатьох спробах поліпшення властивостей полімерів синтезовані молекули служать тільки відправною точкою. Полімер потім підлягає *переробці*, у якій перетворюється його структура і властивості.

Змішання. Одним з видів переробки полімерів є змішання тендітного аморфного пластику (типу полістиролу, полівінілхлориду, акрилових полімерів) зі звичайними еластомерами (типу каучуку). Більшість сумішей складається з компонентів, що не сполучаються, тому кінцевий матеріал містить малюсінькі частки одного полімеру, розподілені в матриці іншого. Керування процесами змішання й охолодження суміші дозволяє одержати композицію з оптимальними концентрацією і полідисперсністю часток.

Багатообіцяючий приклад – композиція з полікарбонату та полібутилентерефталату. Оскільки жоден з цих компонентів не переважає в суміші, обидві фази співіснують у виді складної взаємно проникаючої структури. Теплостійкість композиції і її стійкість до дії розчинників вище, ніж у чистого полікарбонату, а її межа пластичності така, що вона зможе замінити метал у виробництві автомобільних бамперів.

Змішання частково кристалічного полімеру з еластомером зміцнює його ще в більшій ступені. Сферичні каучукові включення, ефективно дисперговані в поліамідній, поліпропіленовій чи поліоксиметиленовій матриці, приводять до одержання так названої надміцної композиції, що звичайно використовують для технічних цілей. Цей новий клас полімерних сумішей нагадує композиційні матеріали, армовані волокнами; у них сполучаються гнбколанцюгові полімери, такі, як алифатичні поліаміди, і жорстко ланцюгові полімери. Жорстколанцюговий компонент, диспергований в еластичній матриці, діє як молекулярне армоване волокно. Такі «молекулярні компоненти» мають високу міцність, термічну і хімічну стійкість – властивостями, що допускають їхнє використання замість металів у деяких деталях авіаційних конструкцій і двигунах.

Орієнтація волокон у одному напрямку. Екструзія. Змішування дозволяє сполучити гарні властивості декількох полімерів; за допомогою інших методів переробки можна збільшувати міцність гомополімерів. Щоб подовжня міцність макромолекул цілком впливала на властивості матеріалу, вони повинні мати однакову орієнтацію. Багато жорстколанцюгових полімерів орієнтовані спо-

конвічно, але упорядкувати ланцюги при відповідній переробці можна й у звичайному гибколанцюговому полімері. У результаті одержують волокно, у якому складені чи згорнуті в клубок полімерні ланцюги витягнуті уздовж осі волокна, що додає йому високі міцність і твердість.

Один зі способів орієнтації макромолекул – екструзія, чи інтенсивна повільна витяжка, при температурі, близькій до точки плавлення полімеру; інший спосіб – розчинення полімеру до гелеобразного стану, з якого витягають орієнтовані волокна. У гелі макромолекулярна сітка послабляється і зменшується опір витяжці.

Орієнтація молекул у двох напрямках. Існує також можливість орієнтувати частково кристалічний полімер не в одному, а в двох напрямках, що приводить до одержання полімерного шару чи плівки з підвищеними міцністю і жорсткістю. Прокаткою полімеру у двох взаємно перпендикулярних напрямках можна досягти необхідної деформації. Інший спосіб – екструзія у твердому стані: зразок полімеру у виді стовпчика продавлюють через філь'єру, у якій він одночасно подовжується, випробовуючи всебічний стиск і інтенсивно деформується як уздовж осі, так і на відстані від неї. Вирізана з циліндричного екструдата пластинка має в три рази більшу розривну міцність і приблизно в дев'ять разів більшу жорсткість, чим пластинка з неорієнтованого поліпропілену.

Одночасна екструзія декількох полімерів. Останні досягнення в полімерній технології дозволили створити структури, які у меншому ступені зв'язані з молекулярними властивостями, чим ті структури, що розглядали вище. Замість

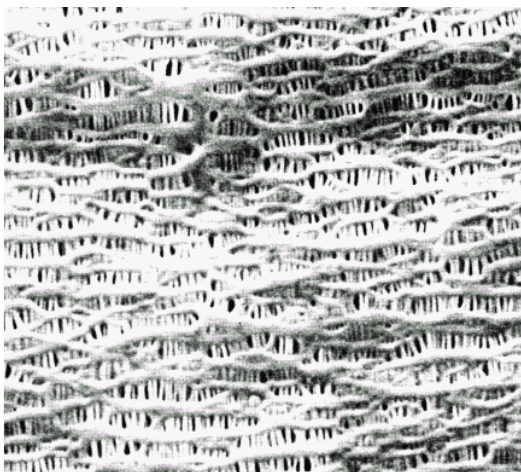


Рисунок 6.5 – Мікропористі мембрани

змішання декількох полімерів одночасно їх екструдують, одержуючи при цьому структуру, що складається з перемежованих шарів різних полімерів; товщина кожного шару близько 10 мкм. Отриманий матеріал може містити сотні чи тисячі шарів. Якщо один компонент твердий, але крихкий, а інший каучукоподібний, то матеріал у цілому може бути і твердим, і міцним.

Така багат шарова структура (спосіб) має величезне значення для одержання полімерних мембран – класу матеріалів, що привели до створення нової промислової технології, медичного устаткування і това-

рів широкого вжитку. Деякі мембрани мікропористі (рис. 6.5), тобто пронизані

отворами, досить малими, щоб перешкоджати проникненню бактерій, води і т.ін. Їх використовують для мікрофільтрації (очищення соків, води і т.ін.). Водонепроникні пористі мембрани використовуються для поліпшення гігієнічних властивостей верхнього одягу; вони знаходять застосування в установках для насичення крові киснем і системах для подачі лікарських препаратів.

Використовуються також мембрани, проникні тільки для води і селективно (вибірково) проникні тільки для газів. Ці мембрани передбачається застосувати для знесолення морської води методом зворотного осмосу чи виділення кисню з повітря, тому вони повинні витримувати високий тиск потоку рідини чи газу. У той же час мембрана, щоб володіти відповідною проникністю, повинна бути досить тонкою. Отже, потрібно її посилення, яке можна забезпечити шляхом виготовлення мембрани у виді тонкої не розшарованої полімерної плівки, укріпленої за допомогою більш товстої пористої основи. Основа, у свою чергу, зміцнюється шаром синтетичної тканини.

Мікропориста мембрана, яку наведено на рис. 6.5, одержана шляхом неоднократної витяжки поліпропіленової плівки при високій і низькій температурах. Процес викликав появу в плівці крихітних маленьких розривів, краї яких з'єднані мікрОВОлокнами, що і визначає середній розмір пор (порядку декількох ангстрем; $1\text{Å} = 10^{-10}\text{м}$). Оскільки поліпропілен водонепроникний, така мембрана звичайно водостійка, але проникна для газів і інших речовин. Якщо мембрану піддати хімічній обробці, надавши їй властивість до змочування, то вона зможе служити також в якості мікрофільтра для відділення від води мікроорганізмів, наприклад бактерій.

Таким чином, більшість сучасних досліджень в області синтезу і переробки полімерів спрямовані на поліпшення їх механічних властивостей і підвищення стійкості до дії хімічних середовищ і високих температур. Хоча це не виключає застосування полімерів в інших областях техніки: при створенні електропровідних елементів в електронних і інтегральних мікросхемах, у медицині (при створенні різних штучних органів), при створенні композиційних (гібридних) матеріалів.

Контрольні запитання

1. Що являють собою полімери та пластмаси?
2. Як поділяються полімери за складом макромолекули?
3. Як поділяються полімери за типом реакції їх одержання?
4. Як поділяються полімери за структурою (формою) макромолекули?
5. В яких трьох фізичних станах можуть знаходитися полімери?

6. Яким чином відбувається синтез полімерів?

7. Які механічні властивості полімерів? Як вони змінюються при нагріванні?

Тести

1. Які чинники впливають на фізичні властивості полімерів?

- 1) довжина ланцюга молекули;
- 2) сила взаємодії між полімерним ланцюгами;
- 3) регулярність упакування ланцюгів та їх твердість;
- 4) довжина ланцюга молекули, сила взаємодії між полімерним ланцюгами, регулярність упакування ланцюгів та їх твердість.

2. В яких галузях використовують мікропористі мембрани?

- 1) для виробництва медичного устаткування;
- 2) товарів широкого вжитку;
- 3) нової промислової техніки;
- 4) для виробництва медичного устаткування, товарів широкого вжитку, нової промислової техніки.

3. Які органічні полімери належать до карболанцюгових?

- 1) поліетилен, полістирол, полівінілхлорид;
- 2) поліетилен, полістирол, фторопласт;
- 3) поліметилметакрилат, поліетилен, полістирол, поліетилентерефталат;
- 4) поліакрилонітрил, поліетилен, полістирол,

Розділ 2. ОСОБЛИВОСТІ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

Тема 7. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

7.1. Особливості механічних властивостей металів

Під механічними властивостями розуміють характеристики, що визначають поведінку металу під дією зовнішніх механічних сил. До механічних властивостей звичайно відносять опір металу деформації (міцність) і опір руйнуванню (пластичність), ударна в'язкість, пластичність, крихкість а також здатність металу не руйнуватися за наявності тріщин. У результаті механічних іспитів одержують числові значення механічних властивостей, тобто значення напружень під час деформації, за яких відбуваються зміни фізичного та механічного станів матеріалу.

Залежно від умов навантаження механічні властивості визначають за: 1) статичного навантаження шляхом стандартних випробувань гладких зразків на розтягання, стискання, вигин, твердість; 2) динамічного навантаження, в результаті якого в основному випробовують на ударний вигин спеціальних зразків з надрізом, визначають ударну в'язкість.

Основні зведення про механічні властивості при статичних іспитах одержують, випробовуючи зразок на розтягання (будують діаграму розтягання). Для випробувань на розтягання використовують стандартні зразки (ДСТ 1497-84). Машини для випробувань обладнані приладом, що записує діаграму розтягання.

При оцінці показників механічних властивостей металів розрізняють декілька груп критеріїв:

– критерії, які характеризують якість металів без урахування їхнього призначення. Ці критерії знаходять шляхом стандартних випробувань зразків при статичних і динамічних навантаженнях;

– критерії оцінки конструктивної стійкості металу, що відбивають працездатність металу в умовах експлуатації.

Ці критерії визначають дві групи оцінок якості:

а) критерії, що визначають надійність металевих виробів, які можуть мати тріщини, надрізи, пустоти та інші руйнування;

б) критерії, що визначають довговічність виробів – опір втомі, зносостійкість, опір корозії.

Критерії конструктивної стійкості готових виробів, що залежать від залишкових напруг, які виникають внаслідок обробки металовиробів, та ін.

Міцністю називається здатність металів протистояти руйнівному впливу

зовнішніх сил. У залежності від напрямку дії сил розрізняють міцність на розтяг, стискання, згинання, які характеризуються напругою, що відповідає найбільшим силам, які розривають або стискають, а також найбільшому вигинальному моменту, який витримує зразок, не руйнуючись.

Найбільш важливим є дослідження на розтяг, що дозволяє за результатами одного досліду встановити міцність, пружність і пластичність матеріалу.

7.2. Пружна і пластична деформації металів

Під деформацією твердого тіла розуміють зміну розмірів і форми тіла під дією прикладеного навантаження (зовнішніх сил чи внутрішніх процесів у тілі).

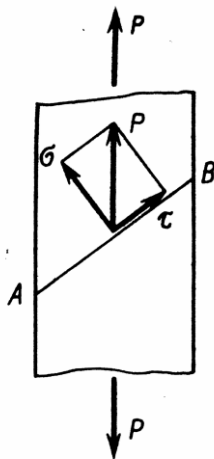


Рисунок 7.1 – Напруження в металі при навантаженні

Деформації підрозділяються на пружні і пластичні. Пружні деформації зникають, а пластичні залишаються після закінчення дії прикладених сил. Пружні деформації обумовлені силами, що діють між частками твердих тіл. Оскільки усі тверді тіла опираються як деформації розтягання, так і деформації стиску металу, то, отже, між частками твердого тіла діють як сили притягання, так і сили відштовхування. При якійсь відповідній відстані між частками ці сили врівноважують одна одну – це і відповідає рівноважному

стану кристала (рис. 7.1).

В основі пластичних деформацій твердих тіл лежать необоротні переміщення атомів на значні відстані від вихідних положень рівноваги (більше періоду решітки). Здатність металів пластично деформуватися називається *пластичністю*.

При дії на метал зовнішньої сили в ньому виникають напруги. Під напругою розуміють силу, що діє на одиницю площі перетину деталі (рис. 7.1):

$$\sigma = \frac{P}{F} \quad (7.1)$$

де P – сила, що прикладена до зразка і розтягує;
 F – площа поперечного перерізу зразка.

На рис. 7.1 показана дія сили, що розтягує P , і яка викликає нормально діючу напругу σ (перпендикулярно перетину АВ) і діючу по дотичній напрузі τ (у перетині АВ). Збільшення нормальних і дотичних напружень приводить до різних наслідків, а також до крихкого руйнування. Пластичну деформацію викликають дотичні напруження. При будь-яких навантаженнях у матеріалі виникають нормальні і дотичні напруження. Процеси, що відбуваються при деформації металів, найбільше наочно видні з діаграми розтягання (рис. 7.2), що показує, як змінюється деформація ε у міру зростання діючої напруги σ , якщо випробувати, наприклад, стрижень.

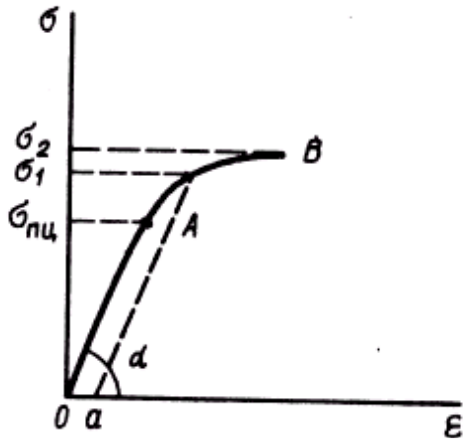


Рисунок 7.2 – Діаграма розтягнення металу

На діаграмі можна виділити дві ділянки: ділянку ОА і ділянку АВ. Ділянка ОА показує пропорційну залежність деформації і напруги. Гранична напруга, при якій зберігається така залежність, називається межею пропорційності і позначається $\sigma_{п}$. На ділянці АВ пропорційність деформації від напруги порушена. Деформація закінчується в точці В, у якій відбувається руйнування матеріалу. Найбільша напруга, що витримав матеріал при навантаженні, називається межею міцності $\sigma_{в}$, чи тимчасовим опором.

Якщо усунути діючу на зразок силу на ділянці ОА ($\sigma < \sigma_{п}$), то залишкової деформації в зразка не виявляється, тобто на цій ділянці діє пружна деформація.

Залежність між відносним подовженням зразка ε і прикладеною напругою σ виражається законом Гука:

$$\sigma = E \varepsilon, \tag{7.2}$$

де E – модуль пружності чи модуль Юнга.

Коефіцієнт E є найважливішою характеристикою металів, тому що характеризує їх міцнісні властивості, залежить від природи матеріалу і його значення заносять у спеціальні таблиці. По фізичній природі величина модуля пружності може розглядатися як міра міцності зв'язків між атомами у твердому тілі. Це підтверджується наявністю зв'язку між температурою плавлення і величиною модуля пружності: чим вище температура плавлення, тим вище модуль пружності матеріалу. З (7.2) випливає, що модуль Юнга дорівнює такій нормальній напрузі, при якій відносне подовження повинно дорівнювати одиниці (тобто

збільшення стрижня дорівнювало б його первісній довжині, якби настільки великі пружні деформації були можливі). У дійсності, наприклад, сталеві стрижні руйнуються при $\sigma_b = 0,002 E$; межа пружності $\sigma_{\text{п}}$ досягається при ще менших значеннях напруги. Якщо зовнішні зусилля забрати в точці С на кривій розтягання, то зразок не прийме свою первісну форму і буде мати залишкове подовження Oa . Якщо ж повторно навантажувати зразок, то тепер пропорційність між напругою і подовженням (закон Гука) буде виконуватися до точки С, що знаходиться на діаграмі вище, ніж точка А.

Таким чином, після деформації зразок підвищив свою межу пружності і це є позитивним чинником. Це явище використовують у техніці для підвищення міцності матеріалу. Зміцнення металу при деформуванні називають *наклепом*. Звідси випливає, що пластичне деформування зразка йде при зростаючому навантаженні, тому що метал увесь час зміцнюється в процесі деформування. Наклеп металу збільшується до моменту розриву зразка, хоча навантаження, що розтягує його, зменшується від P_{max} до P_k . Це пояснюється появою місцевого утонення в зразку – шийці, у якій в основному зосереджується пластична деформація.

За напруги вище межі пропорційності $\sigma > \sigma_{\text{п}}$, як випливає з рис. 7.2, відбувається рівномірна пластична деформація (подовження і звуження поперечного перерізу зразка). Тому що, практично неможливо установити точку переходу в не пружний стан, то встановлюється *умовна межа пружності*. Межею пружності $\sigma_{\text{пр}}$ вважають напругу, при якій залишкова деформація дуже мала: 0,001; 0,005; 0,02 і 0,05%. Відповідні межі пружності позначають $\sigma_{0,005}$, $\sigma_{0,02}$ і т.д. Межа пружності – важлива характеристика пружинних матеріалів.

У матеріалів із О.Ц.К. решітками (у мало вуглецевої сталі) при нарузі трохи вище межі пропорційності на діаграмі розтягання виникає горизонтальна площадка і матеріал деформується без збільшення навантаження. Напруга, що відповідає цьому стану матеріалу, називається границею текучості і позначається $\sigma_{\text{т}}$. По фізичній природі границя текучості $\sigma_{\text{т}}$ чи умовна границя текучості $\sigma_{0,2}$ характеризує опір матеріалу малим пластичним деформаціям.

Умовна межа текучості $\sigma_{\text{т}}$ – це напруга, якій відповідає пластична деформація 0,2%; її позначають $\sigma_{0,2}$. Фізична границя текучості $\sigma_{\text{т}}$ визначається по діаграмі розтягання, коли на ній мається горизонтальна площадка; матеріал при $\sigma > \sigma_{\text{т}}$ різко збільшує свої розміри при практично постійній нарузі. Однак деякі сплави такої площадки не мають. Тому обрана пластична деформація 0,2% досить точно характеризує перехід від пружних деформацій до пластичних, а напруга $\sigma_{0,2}$ нескладно визначається при іспитах незалежно від того, є площадка плинності на діаграмі чи ні.

Дійсна й умовна границя текучості – важливі розрахункові характеристики матеріалу, тому що діючі в металі напруги повинні бути нижче границі текучості.

Пластичність – здатність металу або сплаву змінювати свою форму і розміри під дією зовнішніх сил, не руйнуючись. Оцінюється пластичність розмірами відносних видовжень (δ) і відносних звужувань після розриву (ψ).

7.3. Дислокаційний механізм пластичної деформації

Вище було сказано, що матеріал у процесі пластичної деформації зміцнюється, тобто опирається руйнуванню. Зрозуміти причину такого явища можна, якщо розглянути механізм пластичної деформації.

Для металів процес пластичної деформації звичайно являє собою процес ковзання однієї частини кристала щодо іншої по кристалографічних площинах ковзання з більш щільним упакуванням атомів. У результаті ковзання кристалічна будова частин, що переміщуються, не міняється і залишається початковою (рис. 7.3).

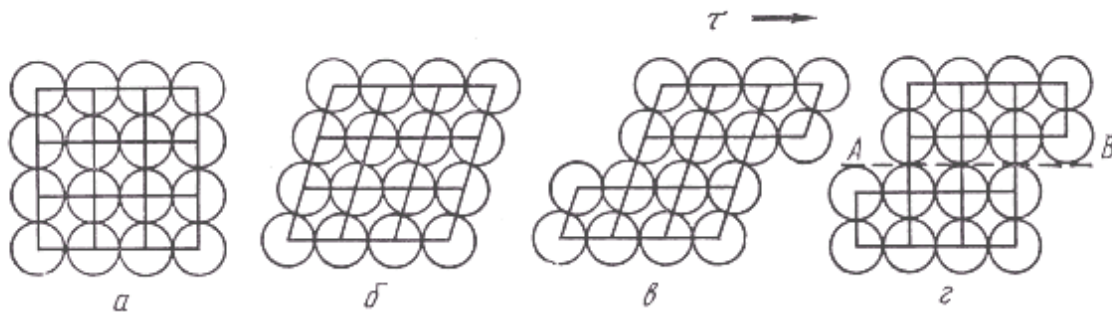


Рисунок 7.3 – Схема пружної і пластичної деформації металу: а – початкова структура кристалу; б – пружна деформація; в – пружна і пластична деформації; г – після зняття навантаження

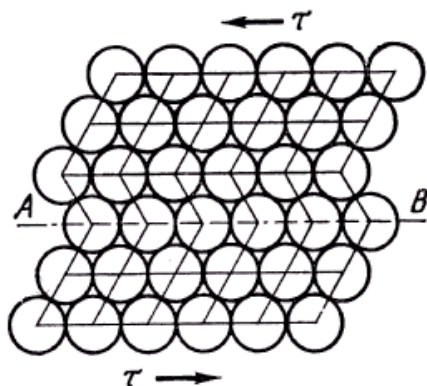


Рисунок 7.4 – Схема пластичної деформації двійникуванням. АВ – площина двійникування

Іншим механізмом пластичної деформації є *двійникування*. Як і ковзання, двійникування здійснюється за рахунок зрушення атомів у двох напрямках (при ковзанні в одному), що супроводжується перебудовою частини кристала в нове положення, дзеркально симетричне до його недеформованої частини (рис. 7.4).

Площину дзеркальної симетрії називають площиною двійникування. При двійникуванні атомні площини кристала зру-

шуються паралельно площини двійникування на різні відстані. Частина кристала, у якому в результаті двійникування відбулася переорієнтація кристалічної решітки, називають двійником деформації. У порівнянні з ковзанням двійникування має другорядне значення, тому що цей вид пластичної деформації має місце, коли ковзання утруднене. Деформація двійникуванням звичайно спостерігається при низьких температурах і високих швидкостях додаткового навантаження, тому що в цих випадках для ковзання необхідно висока напруга зрушення. Двійникування характерно для металів із ГПУ решітками (Zn, Ti, Mg).

Уявлення про механізм пластичної деформації в процесі розвитку науки перетерпіло істотні зміни. Раніше передбачалося, що при ковзанні одна частина кристала зрушується щодо іншої по площині ковзання на ціле число періодів решітки. Але розрахунки критичного зусилля зсуву за умови, що одна частина кристала зрушується щодо іншої частини як єдине ціле показав, що ця напруга повинна бути близькою до теоретичної (для заліза $\tau = 13300$ МПа), тобто на кілька порядків більше дійсної напруги зсуву, що складає для заліза 20 МПа. Отже, передбачуваний раніше механізм пластичної деформації не відповідає дійсності.

В основу сучасної теорії про міцність матеріалів покладений дислокаційний механізм пластичної деформації. Відповідно до дислокаційної концепції процес ковзання і двійникування здійснюється не одночасно зрушенням однієї атомної площини щодо іншої, а послідовним переміщенням дислокацій у площині зрушення (основна властивість дислокацій – рухливість). Завдяки тому, що для переміщення дислокацій вимагаються значно менші зусилля, чим для твердого зсуву атомних площин, фактична напруга зрушення значно менше теоретичної. Величина напруги, необхідного для здійснення пластичної деформації, залежить від швидкості деформування і температури. Зі збільшенням швидкості деформування досягнення заданої деформації потребує великих напружень, а при підвищенні температури значення необхідних напружень знижується. Таким чином, пластична деформація є термічно активізованим процесом. Наближений розрахунок критичної напруги зсуву при дислокаційному механізмі пластичної деформації показує, що при такому механізмі напруги, необхідні для деформування кристала, близькі до тих, що спостерігаються практично. Це один з доказів правильності дислокаційної теорії пластичної деформації кристалів.

Інша проблема, що з успіхом вирішена дислокаційною теорією пластичної деформації – чим викликається зміцнення металу в міру розвитку пластичної деформації. Справа в тім, що цей факт знаходиться в удаваному протиріччі з положеннями формальної логіки. З однієї сторони дислокації сприяють змен-

шенню опору деформуванню (через високу рухливість), а з іншого боку – у процесі деформування густина дислокацій зростає: 10^{11} см^{-2} у сильно деформованому металі проти 10^5 см^{-2} у недеформованому металі, тобто зі збільшенням ступеня деформації процес деформації повинний протікати при меншій напрузі (на практиці, як уже згадувалося, навпаки).

Збільшення числа дислокацій у процесі пластичної деформації, як було показано вище, пов'язано з взаємодією дислокацій, що рухаються, з перешкодами і збільшенням їх числа при цьому. При відповідній їхній щільності (10^{12} – 10^{13} см^{-2}) рух дислокацій утруднений, а це є зміцнюючим фактором.

Зміцнення (наклеп) металу при пластичній деформації обумовлено утворенням малорухомих порогів і бар'єрів при перетинанні дислокацій, збільшенням щільності дислокацій, здрібнюванням зерен, в результаті чого зростає границя між зернами, яка є бар'єром для руху дислокацій.

7.4. Показники механічних властивостей металів

Під механічними властивостями розуміють показники, що визначають поведінку металу під дією зовнішніх механічних сил. До механічних властивостей звичайно відносять опір металу деформації (міцність) і опір руйнуванню (пластичність), в'язкість, а також здатність металу не руйнуватися при наявності тріщин. У результаті механічних іспитів одержують числові значення механічних властивостей, тобто значення напружень при деформації, при яких відбуваються зміни фізичного і механічного станів матеріалу.

У залежності від умов навантаження механічні властивості визначають при: 1) статичному навантаженні шляхом стандартних іспитів гладких зразків на розтягання, стиск, вигин, твердість; 2) динамічному навантаженні в основному випробують на ударний вигин спеціальних зразків з надрізом, визначають ударн в'язкість. Основні зведення про механічні властивості при статичних іспитах одержують випробуючи зразок на розтягання (будують діаграму розтягання). Для іспиту на розтягання використовують стандартні зразки (ДСТ 1497-84). Машини для іспитів постачені приладом, що записує діаграму розтягання (рис. 7.2). Із закону Гука для стрижня – формула (7.2) – видно, що тангенс кута нахилу прямої ОА до осі абсцис і характеризує модуль пружності матеріалу $E = \sigma / \varepsilon$. Далі з діаграми розтягання визначають: межу пружності – $\sigma_{0,05}$ або менше, границю текучості – $\sigma_{0,2}$ (умовну чи фактичну), межу міцності чи тимчасовий опір σ_B .

Крім того, при випробуванні на розтягання визначають характеристики пластичності матеріалу. До них відносяться: відносне видовження

$$\delta = (l - l_0) \cdot 100 / l_0, \quad (7.3)$$

і відносне звуження

$$\varphi = (F_0 - F_H) \cdot 100 / F_0, \quad (7.4)$$

де l_0 і l – довжина зразка до і після навантаження, а F_0 і F_H – площа поперечного перерізу зразка до і після руйнування відповідно.

Відносне звуження є більш надійною характеристикою пластичності металу, чим відносне видовження.

Показники пластичності певною мірою дозволяють судити про схильність матеріалу пластично деформуватися, що становить технологічний інтерес при обробці матеріалів тиском (прокатка, волочіння, кування і т.д.). Крім того, пластичні матеріали більш надійні як деталі конструкцій – менше імовірність небезпечного крихкого руйнування.

7.5. Випробування на твердість

Твердістю називають властивість металу чинити опір пластичній деформації при контактному впливі в поверхневому шарі. Широке поширення іспитів матеріалів на твердість пояснюється тим, що при цих випробуваннях не потрібні спеціальні зразки. Методика іспитів дуже проста і може здійснюватися безпосередньо на готовій деталі без руйнування її. У більшості випадків при випробуваннях на твердість роблять вдавнення у випробуваній матеріал індентора, виготовленого зі значно більш твердого матеріалу, чим той, що піддається випробуванню. Про твердість судять або по глибині проникнення індентора, або по величині відбитка від удавлення індентора при відповідному навантаженні.

При визначенні *твердості по Брінеллю* індентор у виді сталеві кульки визначеного діаметра D удавлюється при визначеному навантаженні P у випробуваній матеріал (рис. 7.5а). Твердість по Брінеллю визначається по діаметру відбитка d по формулі

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}. \quad (7.5)$$

По Брінеллю визначають твердість відносно м'яких матеріалів (чавунів, відпаленої сталі, кольорових металів і їхніх сплавів).

При визначенні *твердості по Роквелло* вдавлюється алмазний конус з куту вершини 120° (при іспиті твердості дуже твердих матеріалів) чи сталева загартована кулька діаметром 1,588 мм (1/16") (при випробуваннях м'яких матеріалів). Конус чи кулька вдавлюється при застосуванні двох послідовних навантажень (рис. 7.5б): попереднього ($P = 10$ кгс) і основного. Сумарне навантаження для

шкали А складає 60 кгс, для шкали В – 100 кгс і для шкали С – 150 кгс. Шкала А застосовується при випробуванні дуже твердих матеріалів. Одиниця твердості по Роквеллу безрозмірна величина, що відповідає осьовому переміщенню індентора на 0,002 мм.

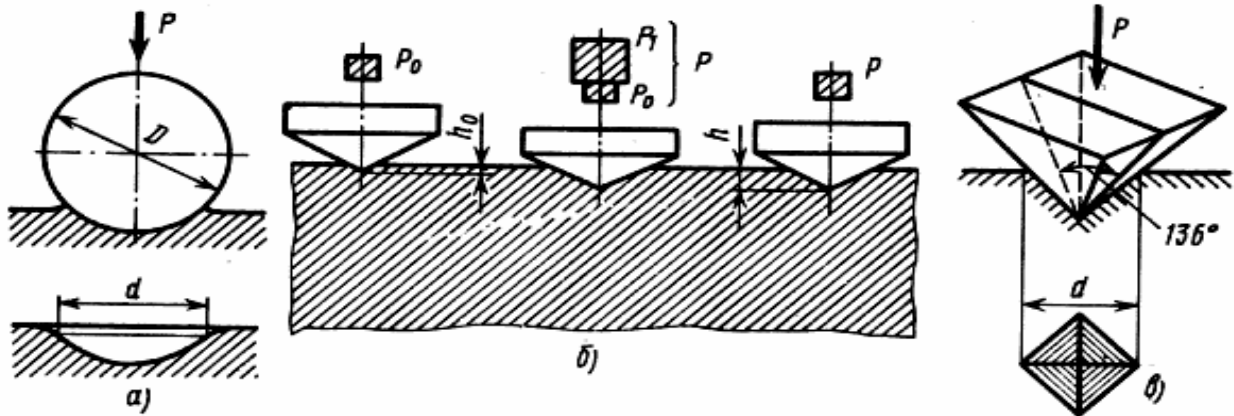


Рисунок 7.5 – Схема визначення твердості по Бринеллю (а), Роквеллу (б) і Вікерсу (в)

Твердість по Вікерсу HV , як і мікротвердість H , визначається вдавлюванням індентора у вигляді алмазної піраміди (рис. 7.5в). Метод Віккерса використовується для випробування твердості деталей малої товщини або тонких поверхневих шарів, які мають високу твердість. Метод мікротвердості звичайно використовують для вимірів твердості окремих зерен або дуже тонких шарів. Навантаження P можна виміряти в межах від 1 до 500 г.

Були проведені дослідження, присвячені встановленню зв'язку між різними тривкими характеристиками і твердістю матеріалів. В результаті цих робіт була встановлена прямопропорційна залежність між межею міцності σ_B і твердістю по Бринеллю HV для багатьох пластичних матеріалів.

Тривкі і пластичні властивості, які визначаються при статичних іспитах на гладких зразках хоча і мають важливе значення (вони входять у розрахункові формули) у багатьох випадках не характеризують міцність цих матеріалів у реальних умовах експлуатації деталей машин і споруджень. Вони можуть бути використані тільки для обмеженого числа простих за формою виробів, що працюють в умовах статичного навантаження при температурах близьких до нормальних.

7.6. Випробування під час динамічного навантаження

Найкраще корелюють зі службовими властивостями даного виробу результати, отримані при динамічних іспитах зразків. Під динамічними розумі-

ють іспити матеріалів, при яких швидкість деформування значно вища, ніж при статичних іспитах. Випробування виконують на маятникових копрах, що дозволяють визначати роботу, витрачену на руйнування зразка. При випробуванні маятник (копра) вільно падає з висоти h_1 і вдаряє жорстко по зразку з надрізом, після чого піднімається на висоту h_2 . Різниця потенціальних енергій і складає роботу руйнування зразка (рис. 7.6), яка визначається за формулою

$$A = m \cdot l (\cos\beta - \cos\alpha) \quad (7.6)$$

де m – маса маятника (копра);

l – довжина маятника;

α – кут підйому маятника;

β – відхилення маятника після руйнування зразка.

У залежності від форми виточки (концентратора напруги) на зразку ударну в'язкість позначають символами КСУ, КСV, КСТ.

Букви КС – символ ударної в'язкості, букви U, V, T позначають вид концентратора напруги; U – радіус концентратора ($1 \pm 0,071$) мм, V – радіус ($0,25 \pm 0,025$) мм, T – тріщина.

Під ударною в'язкістю КС розуміють роботу удару A , віднесену до початкової площі поперечного перерізу F зразка в місці концентратора:

$$КС = \frac{A}{F} \cdot \left[\frac{\dot{A}e}{i^2} \right]. \quad (7.7)$$

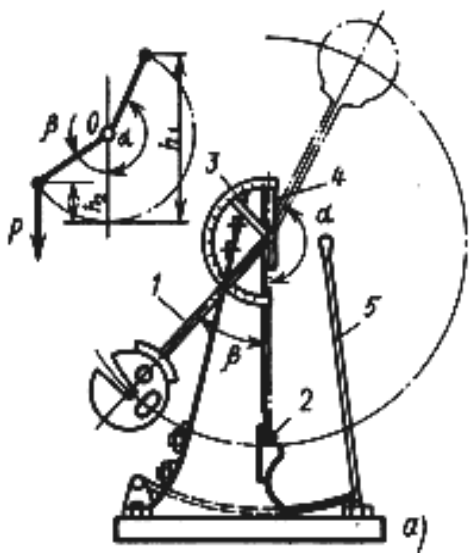


Рисунок 7.6 – Схема випробування ударної в'язкості

Ударна в'язкість є інтегральною характеристикою, що включає роботу зародження тріщини (a_1) і роботу поширення грузлої тріщини (a_2).

$$КСU = a_1 + a_2. \quad (7.8)$$

Схильність до крихкого руйнування в першу чергу визначається роботою поширення тріщини. Чим більше a_2 , тим менше можливість раптового крихкого руйнування. Незважаючи на те, що іспит зразків із тріщиною дає більш точну характеристику надійності матеріалу, виготовлення таких зразків украй складне. Тому на практиці найбільше часто визначають ударну в'язкість КСУ чи КСV.

Висока конструкційна міцність забезпечується, коли матеріал має значний опір утворенню тріщини a_1 і високий опір її поширенню a_2 .

Випробування на ударну в'язкість є дуже жорстким видом іспиту. Якщо матеріал повинний працювати при низьких температурах, то проводяться ударні іспити при низьких температурах, коли в'язкість деяких матеріалів різко знижена. Підвищення крихкості матеріалу при зниженні температури називається холодноломкістю.

7.7. Основні напрямки підвищення конструкційної міцності матеріалів

Максимальна міцність, що може бути досягнута в матеріалу, визначається силами зв'язку між атомами. Теоретично напруги, необхідні для подолання сил зв'язку, підраховують за формулою

$$r \approx G / 2\pi \quad (7.9)$$

де G – модуль зсуву.



Рисунок 7.7 – Схема залежності міцності металів від густини дислокацій

Теоретичний опір крихкому руйнуванню шляхом відриву одних атомних шарів від сусідніх складає $0,1E$ (E – модуль Юнга); теоретична міцність приблизно в 10^3 разів вище реальної. На реальну міцність впливають багато факторів: щільність дислокацій, сили міжатомних зв'язків, структура і хімічний склад матеріалу, але всіх їх можна звести до щільності дислокацій і їхньої рухливості. Залежність міцності металів від щільності дислокацій приведена на рис. 7.7. Тут точка A характеризує теоретичну міцність металів; ділянка BC – міцність «вусів»; ділянка MN – міцність чистих металів і, нарешті, ділянка NK характеризує міцність сплавів, зміцнених наклепом та іншими видами обробки. З цього рисунка видно два напрямки підвищення реальної міцності: зменшення щільності дислокацій нижче ρ_k , чи підвищення щільності дислокацій вище ρ_k і створення умов, що перешкоджають переміщенню дислокацій.

Найбільше ефективно можна підвищити міцність матеріалів, як впливає з рис. 7.7, якщо усунути дислокації й інші дефекти, що з ряду причин неможливо. Однак цей шлях використовують для зміцнення звичайних матеріалів введенням у них нитковидних кристалів – «вусів», практично вільних від дислокацій. Створюються так звані композиційні матеріали. В даний час широко вико-

ристовується інший шлях – зміцнення металу за рахунок штучного підвищення щільності дислокацій і одночасного зниження їхньої рухливості. Це досягається легуванням (уведенням чужорідних атомів), пластичним деформуванням (наклепом), термічною обробкою (загартування), термомеханічною і хіміко-термічною обробкою.

При збільшенні щільності дислокацій, силові поля навколо дислокацій є ефективним бар'єром для інших близько розташованих дислокацій. У зв'язку з цим, чим більше щільність дислокацій, тим вище опір пластичному деформуванню.

Практика показує, що доцільно збільшувати щільність дислокацій до 10^{12} см^{-2} . При великому їх значенні, в силу нерівномірного розподілу структурних дефектів, окремі об'єми матеріалу перенасичуються дислокаціями. Це викликає порушення суцільності металів у виді субмікроскопічних тріщин і зниження міцності. З іншої сторони рухливість дислокацій можна знизити створюючи бар'єри для їхнього руху у виді границь зерен (створюють дрібнозернисту структуру), дисперсних часток (атомів домішок, вакансій). Подібні перешкоди на шляху руху дислокацій вимагають додаткового підвищення напруги для їхнього просування і тим самим сприяють зміцненню.

Підвищення міцності при здрібнюванні зерна має й іншу позитивну сторону – супроводжується підвищенням ударної в'язкості. Пояснюється це зменшенням розмірів зародкових тріщин і утрудненням їхнього розвитку. Тріщина змушена змінювати напрямок руху при переході від однієї ланки до іншої: у результаті її траєкторія й опір руху збільшуються. Зміцнення при легуванні росте пропорційно концентрації легуючого елемента у твердому розчині і відносній різниці атомних радіусів компонентів. Атоми впровадження можуть вносити значний вклад у зміцнення, якщо вони накопичуються на дислокаціях і блокують їх. Комбінацією різних структурних факторів зміцнення можна значно підвищити характеристики міцності, однак міцність, що досягається, залишається все-таки значно нижче теоретичної (рис. 7.7). Разом з тим підвищення міцності, засноване на зменшенні рухливості дислокацій, супроводжується зниженням пластичності, в'язкості і тим самим і надійності – імовірність крихкого руйнування зростає. Проблема підвищення конструкційної міцності металів саме і складається в підвищенні його тривких властивостей при забезпеченні високого опору грузлому руйнуванню, тобто надійності матеріалу.

Задані міцність, надійність і довговічність досягаються формуванням відповідного структурного стану. Він досягається раціональним легуванням, здрібнюванням зерна, підвищенням металургійної якості.

Раціональне легування передбачає введення в сталь і сплави декількох

елементів при невисокій концентрації кожного для того, щоб підвищити пластичність і в'язкість. Здрібнювання зерна здійснюється легуванням і термічною обробкою, особливо при використанні високошвидкісних способів нагрівання – індукційного і лазерного.

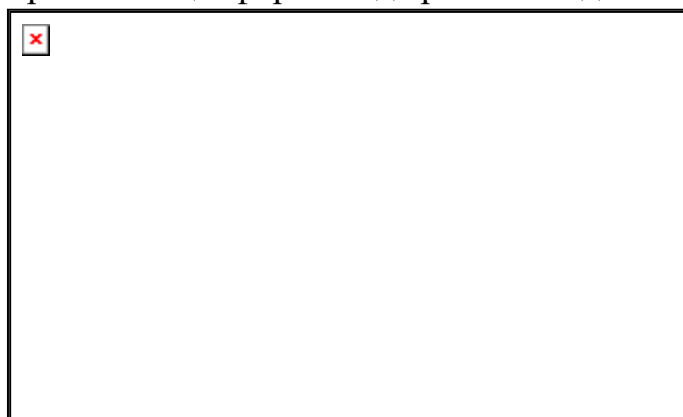
Більш надійній роботі високонапружених деталей сприяє підвищення чистоти металу, його металургійної якості. Підвищення чистоти сталі пов'язано з видаленням шкідливих домішок – сірки, фосфору, газоподібних елементів – кисню, водню, азоту і залежних від їхнього змісту неметалічних включень – оксидів, сульфідів і ін. За рівної міцності більш чистий метал має більш високий опір грузлому руйнуванню і більш низький поріг холодоломкості.

7.8. Сучасні та перспективні технології одержання металів

Прогресивні технології дають можливість найбільшою мірою практично використовувати нові уявлення про мікроструктуру металу. Вони дозволяють виготовляти й обробляти зразки добре відомих сплавів раніше невідомими способами, а також створювати матеріали, що раніше узагалі неможливо було одержувати.

Одним з найбільш важливих перспективних методів є спрямована кристалізація, при якій вирощують монокристали (відсутні границі між зернами кристалів) промислових розмірів чи полікристали з однаковою орієнтацією границь зерен.

При звичайній кристалізації розплав кристалізується, починаючи з місць контакту з формою, утворюючи в результаті дрібнозернистий полікристал з довільно орієнтованими зернами (рис. 7.8а). На відміну від цього при спрямованій кристалізації форма підігрівається до температури, приблизно рівній темпера-



а

б

в

Рисунок 7.8 – Кристали після спрямованої кристалізації: а – звичайний спосіб; б –спрямована кристалізація; в–монокристал, вирощений через вузьке горло

турі розплаву; низ форми кріпиться до водоохолоджуючого мідного «холодильника»

. Форма утримується в «гарячій зоні», оточеною системою теплозахисних екранів. Розплав заливається у форму і починає кристалізуватися в зоні холодильника. Звичайно тут відбувається зародження і ріст окремих кристалів. Потім форма повільно опускається і виводиться з гарячої зони. Кристали, що утво-

рилися на кристалізаторі, ростуть у формі довгих стовпців. Готовий стовпець складається з декількох довгих стовпчастих кристалів приблизно з однаковою орієнтацією (рис. 7.8б).

Для одержання монокристалів розплав заливається в керамічну форму, що між кристалізатором і верхньою частиною має горло у виді штопора. Коли форма убирається з оточення теплозахисних екранів, починається ріст стовпчастих кристалів, однак горло настільки вузьке, що лише один із кристалів може пройти через нього. Хоча форма розширюється над горлом, цей кристал, збільшуючись в діаметрі, залишається єдиним (рис. 7.8в). Спрямована кристалізація найбільш придатна для лиття турбінних лопаток з нікелевого суперсплаву (має дві фази, одна з яких утворює матрицю, а інша впроваджена в неї). Однак вона також добре може використовуватися і для одержання інших сплавів, зокрема так названого евтектичного суперсплаву.

Якщо в нікель–алюмінієвий розплав додати молібден і потім спрямовано кристалізувати, утворяться довгі молібденові волокна, впроваджені в матрицю з двох фаз нікель–алюмінієвого суперсплаву і розташовані паралельно напрямку кристалізації. Волокна молібдену зміцнюють матеріал аналогічно графітовим волокнам у епоксидній матриці звичайних композиційних матеріалів. Основна відмінність між евтектиками і традиційними композитами полягає в тому, що в евтектиках діаметр волокон менше 1 мкм і розташовані вони на відстані декількох мікрометрів один від одного. Користуючись традиційними методами, наприклад, збираючи волокна, а потім заливаючи їх матричним матеріалом, створити такий композит неможливо.

Інший прогресивний метод – надпластичне формування – також з'явилося на початку 70-х років. Метали, отримані за допомогою такої технології, мають величину зерен не більш 5 мкм; вони здатні без руйнування витримати розтягування на 1000% їхньої первісної довжини. Це пояснюється тим, що дуже дрібні зерна деформуються повільно і сковзають один за одним, не руйнуючись. Завдяки чудовій здатності деформуватися, таким надпластичним матеріалам можна надати складну форму.

Обробка надпластично формованих матеріалів не вимагає великих витрат. Виготовлені з легованих дрібнодисперсних порошків, вони мають винятково хімічну і мікроструктурну однорідність. Це обумовлює існування поліпшених властивостей ковких сплавів, особливо опору мало циклової утоми. Іншою перевагою такої однорідної структури є те, що вона може бути перетворена в орієнтовану стовпчасту структуру за допомогою градієнтного випалу. Для цього використовується нагрівальний елемент, що повільно просувається уздовж зразка в одному напрямку. Отримана мікроструктура загалом аналогічна мікро-

структурі, що утвориться при спрямованій кристалізації, але з більш дрібними зернами; вона однорідніше і здібна кристалізуватися з утворенням різних структур.

Леговані порошки також можуть бути сплавлені за допомогою так названого методу гарячого ізостатичного пресування. На початку вони завантажуються в тонкостінний контейнер, що руйнується, і який має форму кінцевого виробу. Контейнер переміщується у високотемпературний вакуум для видалення адсорбованих газових молекул, а потім герметизується і ставиться в спеціальний прес. Уся конструкція піддається впливу високих температур і тиску, при яких форма руйнується, а порошок спікається. Нарешті, контейнер відокремлюється і конкретний метал обробляється до фігурних розмірів. Гаряче ізостатичне пресування дозволяє пекти порошки в заготівлю з близькими до заданих розмірів, а також створювати вузли, складені з деталей, виготовлених з різних сплавів. Наприклад, турбінний диск може бути ізостатично спресований із двох порошків. Обід може бути виготовлений з порошкового сплаву, стійкого до повзучості, а внутрішня частина – з найбільш високоміцного матеріалу.

Для одержання матеріалів з незвичайними (заданими) властивостями, що забезпечують більш високу якість готової продукції, використовують процеси обробки матеріалів, що далекі від рівноважних. У 1960 р. був розроблений метод охолодження (загартування), у якому невелика кількість розплавленого металу розганяється до великої швидкості, а потім направляється на сильно охолоджену поверхню. Метал вдаряється об цю поверхню і розприскується – швидкість охолодження досягає порядку 10^4 °C/с (при звичайних способах загартування швидкість охолодження складає сотні, максимум до 1000°С/с).

Швидко охолоджені сплави відносно гомогенні, оскільки для утворення і росту великих зерен бракує часу. Матеріали, що володіють гомогенною структурою (аморфні метали), як правило, міцні і мають високі температури плавлення. Існує кілька методів одержання швидко охолоджуваних сплавів. Найпростіші з них – надшвидке загартування, при якому краплі розплавленого металу, викидаються на холодну поверхню. Інший метод – розпилення: дрібно розпилені краплі проохолоджуються атмосферою винятково холодного інертного газу; тонкий струмінь розплаву падає на диск, який швидко обертаючись, розбиває його на краплі і викидає у холодну атмосферу. За допомогою цього методу одержують дрібнодисперсні порошки швидко охолодженого сплаву, які потім спресовуються шляхом гарячої екструзії і у результаті утвориться абсолютно однорідний продукт.

В одному з найбільш універсальних методів швидкого охолодження використовуються лазери з високою щільністю енергії. Лазерний промінь, швид-

ко рухаючись по поверхні матеріалів, утворює тонкі шари розплавленого металу. Ці шари гартуються за рахунок контакту з холодним матеріалом, що знаходиться під ним, і не піддається дії лазерного променя.

За допомогою цього методу можна досягти швидкості охолодження більш 10^7 °C в секунду. Можна одержувати і більш товсті шари швидко загартованого матеріалу, вирощуючи їх шляхом безупинного нанесення на поверхню легованого порошку з одночасним впливом на нього лазером.

На сьогоднішній день розроблено чимало різних способів дуже швидкого охолодження, у результаті якого одержують аморфний метал. В усіх цих способах велика швидкість відводу тепла досягається шляхом прискорення, стискування чи розбрикування розплавленого металу з наступним швидким контактом із сильно охолодженим середовищем. Метал одержують у формі порошку, чи стрічки окремих пластин.

Один з найбільш значних ефектів, що виникають у результаті швидкого охолодження, – це зміна мікроструктури матеріалу. При повільному охолодженні виникають кристалічні утворення, які називають дендритами. Ці утворення виникають унаслідок того, що в процесі твердіння багатокomпонентного матеріалу одна фаза твердне першою. В міру збільшення швидкості охолодження виникає більш тонка мікроструктура. І якщо швидкість охолодження буде дорівнювати 1 млн градусів у секунду і вище, то умови утворення окремих фаз цілком виключаються, і в результаті виходять однофазні мікрокристали винятково малих розмірів чи навіть аморфний матеріал, подібний до скла. Якщо сполучити контроль хімічного складу, спираючись на можливість одержання широкої розмаїтості структур, що досягається за рахунок швидкого твердіння, то в принципі можна домогтися практично будь-яких властивостей. При цьому вдається не тільки одержати матеріал з підвищеною міцністю, твердістю, в'язкістю, зносостійкістю і корозійною стійкістю, але і, наприклад, із заданим характером поведінки в магнітному полі, що важливо при виготовленні сердечників трансформаторів. В аморфному металевому сплаві окремі атоми займають випадкові положення на відміну від кристалічних решіток звичайного металу. Оскільки метал охолоджується дуже швидко, атоми розплаву не встигають перешикуватися в кристалічну структуру дією міжатомних сил.

Трансформаторні сердечники з аморфних сплавів, що володіють відповідними магнітними властивостями і слабкою електропровідністю, уже випускаються промисловістю розвинутих країн, що дозволяє значно знизити втрати електроенергії в лініях передач, що в усьому світі відповідають 400 млрд кв. год на рік. Значна частина цих втрат приходить на розподільні трансформатори, у яких висока напруга в лінії передачі перетворюється в низьку напругу

для побутових і промислових потреб. Застосування аморфного металу дозволяє знизити втрати в сердечнику в середньому на 75%. Перехід на розподільні трансформатори з аморфними сердечниками в усьому світі дозволив би заощаджувати щорічно електроенергії 100 млрд квт/год.

Одним з найбільш підбадьорюючих методів для виробництва інтегральних схем є електронно-променева епітаксія, за допомогою якої можна осаджувати надзвичайно тонкі шари різних напівпровідникових матеріалів, як фарбу пульверизатора. У камері з надвисоким вакуумом пучки атомів чи молекул із матеріалів, що осаджуються, випускаються по черзі з плавильних осередків (тиглів) і направляються на підкладку, встановлену на тримачу, що одночасно регулює температуру підкладки. Таким чином, епітаксія складається в орієнтованому пошаровому нарощуванні матеріалів, при якому кожен наступний шар прагне прийняти приблизно таку ж орієнтацію решітки, як і в лежачого нижче шару. Іншими словами, має місце модуляція, одночасно і хімічна, і структурна.

Характеристики молекулярно-променевої епітаксії винятково вдало задовольняють тим строгим вимогам, що пред'являються до якісних напівпровідникових решіток. Невелика швидкість росту кристалічної структури дозволяє ретельно контролювати товщину кожного шару. Досить низька температура, при якій здійснюється осадження, зводить до мінімуму взаємну дифузію двох матеріалів, і тому границі розділу між ними чітко обкреслені. Нарешті, завдяки тому, що структура росте в двох вимірах (площина на площину), виявляється можливим одержати поверхні гладкі, майже з точністю до розміру атома. Метод молекулярно-променевої епітаксії дозволяє створювати матеріали з модульованими структурами; тобто створювати в кристалі штучну періодичність, на один чи два порядки більшу, ніж природна постійна для даних решіток. Це дає можливість одержувати матеріали з новими, більш корисними електричними й оптичними властивостями.

Можливість синтезування напівпровідникових структур відкриває шлях у зовсім новий світ структур, яким можна додавати бажані властивості. Це відноситься не тільки до напівпровідникових надрешіток, але і до багатьох інших матеріалів, що можуть мати дуже широку область застосування. За допомогою молекулярно-променевої епітаксії, наприклад, можна одержувати оптичні покриття, що додадуть дзеркалу здатність по-різному реагувати на випромінювання в різних ділянках спектра (що дозволить конструювати так звані нелінійні оптичні прилади, що можуть стати елементами оптичних комп'ютерів), наносити поверхневі шари, що перешкоджають корозії, і створювати матеріали зі спеціальними магнітними властивостями. Переваги, одержувані від використання перспективних металів, полягають в підвищенні якості газотурбінних

двигунів, дуже корисні в системах перетворення енергії, у яких вони забезпечують велику міцність при високих температурах і в агресивних середовищах. В міру зниження вартості нових видів технологій сфера їхнього застосування буде ставати усе більш широкою.

Контрольні запитання

1. Що розуміють під деформацією твердих тіл?
2. В чому полягає механізм пластичної деформації двійникуванням?
3. Чим викликається зміцнення металу при розвитку пластичної деформації?
4. Що таке твердість металу? Які методи визначення твердості ви знаєте?
5. Коли використовують випробування матеріалів динамічним навантаженням?
6. В чому суть методу вирощування монокристалів спрямованою кристалізацією?
7. Чим евтектичний суперсплав відрізняється від звичайного металевого сплаву?

Тести

1. Що називається межею міцності?
 - 1) гранична напруга, що показує пропорційну залежність деформації і напруги;
 - 2) напруга при якій починає зменшуватися поперечний переріз зразка;
 - 3) найбільша напруга, що витримує матеріал під час навантаження;
 - 4) напруга, що показує межу текучості матеріалу.
2. Що використовується як індендор при визначенні твердості по Роквеллу?
 - 1) сталева кулька;
 - 2) алмазний конус з кутом при вершині 120° ;
 - 3) алмазна піраміда;
 - 4) сталевий конус з кутом при вершині 45° .
3. Що використовується в якості індендора при визначенні твердості по Віккерсу?
 - 1) сталева кулька;
 - 2) алмазний конус з кутом при вершині 120° ;

- 3) алмазна піраміда;
- 4) сталевий конус з кутом при вершині 45° .

4. У чому полягає ідея підвищення конструкційної міцності матеріалів?

- 1) одержання бездефектних кристалів;
- 2) зменшення щільності дислокацій (дефектів);
- 3) збільшення щільності дислокацій (дефектів);
- 4) збільшення щільності дислокацій (дефектів) до значення $10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

5. Яким методом – за Брінеллем, Роквеллом чи Віккерсом визначають твердість м'яких металів?

- 1) за Роквеллом чи Віккерсом;
- 2) за Брінеллем;
- 3) за Роквеллом;
- 4) за Роквеллом та Брінеллем.

6. Що характеризує твердість металу?

- 1) міцність металу;
- 2) опір пластичній деформації;
- 3) опір металу руйнування;
- 4) опір пружній деформації.

7. Яка з характеристик – відносне звужування чи відносне видовження точніше характеризує пластичні властивості металів?

- 1) відносне звужування;
- 2) відносне видовження;
- 3) відносне звужування, відносне видовження;
- 4) порівну.

8. Як позначається число твердості за Брінеллем?

- 1) HB;
- 2) KSG;
- 3) KCV;
- 4) HV.

Тема 8. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

8.1. Структурні характеристики пористих матеріалів

Багато непродовольчих товарів є капілярно-пористими тілами (шкіра, кераміка, тканини), які складні як по своїй природі, так і за дисперсною структурою. Вони володіють внутрішньою пористою структурою, що накладає свій відбиток на їхні фізико-механічні властивості. Таким матеріалам властиві явища, які, якщо і маються в непористих матеріалів, то їхня роль чи вплив на властивості матеріалів значно менші, ніж у пористих.

Складність пористої структури реальних матеріалів породжує різноманіття зв'язків їх з вологою, так що практично важко провести різку границю між окремими видами зв'язку вологи з твердим кістяком тіл. Разом з тим, чим більше дисперсність матеріалу (вона оцінюється питомою поверхнею матеріалу), тим більше в них міцно зв'язаної вологи; чим менше радіус капілярів, тим менше тиск пари над меніском рідини в капілярі і тем більше енергії необхідно затратити на видалення вологи.

Важко дати точне геометричне визначення поняття «пори» (порожнечі, розподілені в тілі), тому що вони можуть бути ізольованими чи сполученими між собою, наскрізними і тупиковими. Наскрізні пори пронизують усю товщу матеріалу і забезпечують вільне проникнення повітря і вологи крізь матеріал.

Напівзамкнуті пори (кишені) на відміну від наскрізних не мають виходу на поверхню матеріалу і відповідно не несуть провідних функцій, – не впливають на проникність матеріалу. Однак вони можуть впливати на механічні властивості матеріалу. Так, наявність раковин у металевих виробах може різко знижувати міцність. Напівзамкнуті пори володіють одним виходом на поверхню і, поряд з наскрізними порами, істотно впливають на сорбційну здатність матеріалу. Поверхневі пори є відкритими (невеликі поглиблення на поверхні матеріалу) і обумовлюють шорсткість матеріалу, позначаючись як на стійкості його до стирання, так і на інших властивостях. Багато властивостей матеріалів таких як шкіра, тканини (особливо гігієнічних, наприклад, повітро- і паропроникність, водопоглинення), залежать від величини пористості і характеру пор. Складний характер розподілу пор у матеріалах утрудняє оцінку їхнього внеску при розрахунку перерахованих вище показників матеріалів. Тому при введенні кількісних характеристик структури пористих систем широко користуються модельними уявленнями реальної структури; при цьому конкретна модель обирається з обліком тих фізичних властивостей системи, для опису яких вона служить. Найбільш проста з них – капілярна, по якій матеріал має наскрізні пори різних

радіусів, що можуть повідомлятися між собою.

Для обраної моделі пористої системи звичайно вводяться наступні основні структурні характеристики: питома поверхня матеріалу (S_{y0}), пористість Π , диференціальна функція розподілу пор за розмірами (радіусами) $f(r)$ (ДФР).

ДФР визначається як відносний об'єм пор у матеріалі, зайнятий порами з характерними розмірами в деякому інтервалі радіусів пор dr , віднесений до одиничного інтервалу радіусів:

$$f(r) = \frac{dV}{V_{\Pi} dr}, \quad (8.1)$$

де V_{Π} – загальний об'єм пор у матеріалі, dV – об'єм пор, що знаходяться в інтервалі радіусів пор від r до $r + dr$.

При такому уведенні ДФР підкоряється умовам нормування:

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r) dr = 1. \quad (8.2)$$

Виконання умов нормування для $f(r)$ значно полегшує визначення відсоткового вмісту пор, у заданому інтервалі радіусів пор, за експериментально побудованою ДФР.

Пористим матеріалам властиві такі явища як адсорбція і десорбція. Адсорбція є концентруванням речовини на поверхні розділу фаз (тверда – рідка, тверда – газоподібна і т.ін.). Речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція, називається *адсорбентом*, а речовина, що поглинається з об'ємної фази, називається *адсорбатом*, тобто такі матеріали як шкіра, тканини є адсорбентами, а водяна пара, що адсорбується з повітря, – адсорбат.

Адсорбент поглинає з об'ємної фази тим більше речовини, чим більше розвинута його поверхня. Поверхня, що приходить на одиницю маси (чи об'єму) матеріалу називається *питомою поверхнею*. Величина питомої поверхні в різних матеріалів може бути дуже різною. Непористі тіла з питомою поверхнею від декількох $\text{м}^2/\text{м}$ до сотень $\text{м}^2/\text{м}$ представляють пігменти і наповнювачі; наприклад, пігментна двоокис титана, аеросил – високодисперсний кремнезем, застосований у якості наповнювача багатьох пластичних мас і покриття (його одержують при дії води на SiCl_4 при високих температурах), сажі, які використовують як пігмент і як наповнювач гум. Значне збільшення питомої поверхні зв'язане звичайно у твердому тілі з вузькими порами (пори з малими радіусами). Прикладами таких високодисперсних пористих тіл з питомою поверхнею до декількох сотень і навіть до тисяч $\text{м}^2/\text{м}$ є активоване вугілля, силікагель, пористі кристали цеоліту, застосовувані як молекулярні сита (пори молекулярних сит доступні для молекул невеликих розмірів і недоступні для великих моле-

кул).

Пори тіла вважають капілярними, якщо поверхня рідини в них приймає форму, обумовлену силами ваги. Якщо вологе пористе тіло має розміри близько 10 см, то пори, радіус яких менше 10^{-3} см, можна вважати капілярами (впливом сили ваги в таких порах можна знехотити з точністю приблизно до 6%). Усі пори, більші 10^{-3} см, не є капілярними, і поведіння рідини в таких порах необхідно розглядати з урахуванням впливу сили ваги.

Розподіл капілярів на макро- і мікрокапіляри. Якщо радіус наскрізного капіляра менше 10^{-7} м, то цей мікрокапіляр заповнюється шляхом утворення плівок на його стінках; якщо ж радіус наскрізного капіляра більше 10^{-7} м, то цей макрокапіляр не може бути заповнений водою шляхом сорбції пари. Такий капіляр може бути заповнений водою тільки при безпосереднім зіткненні з нею, тобто тіла, в яких капіляри більше 10^{-7} м, не сорбують водяну пару з вологого повітря, а навпаки, віддають усю вологу в атмосферу, насиченою водяними парами. Тому всі капіляри з радіусом більше 10^{-7} м вважають *макрокапілярами* і, відповідно, якщо радіус капіляра менше 10^{-7} м – *мікрокапілярами*. Тиск насиченої пари в мікрокапілярах залежить від кривизни меніска; над опуклою поверхнею вище, а над увігнутою нижче, ніж над плоскою поверхнею, й у залежності від радіуса меніска описується формулою Томсона (Кельвіна):

$$\varphi = \frac{P_i}{P_o} = \exp\left(\frac{2\sigma V}{rRT}\right), \quad (8.3)$$

де φ – відносний тиск водяної пари, рівний відношенню тиску пари над поверхнею рідини P_{II} до тиску насиченої пари вільної рідини P_o (тиск над вільною поверхнею рідини),

σ – поверхневий натяг водяної пари (води),

V – молярний об'єм пари,

R – універсальна газова стала,

T – температура,

r – радіус мікрокапілярів.

Формула Томпсона дає орієнтовані значення радіусів капілярів в залежності від відносного тиску водяної пари над меніском води при повному змочуванні матеріалу. Ці значення наводяться в табл. 8.1.

У зв'язку з тим, що макро- і мікрокапіляри мають різний механізм взаємодії з парами води, то і методи, що використовують для визначення структурних характеристик в областях мікро- і макрокапілярів будуть істотно відрізнятися. Розглянемо спочатку яким чином можна визначити структурні характеристики матеріалів в області мікрокапілярів або загальної пористості.

Таблиця 8.1 – Залежність між відносним тиском водяної пари над меніском води при повному змочуванні і радіусом капіляра (температура води 20°C)

| ϕ | $r \cdot 10^{-9}, \text{ м}$ | ϕ | $r \cdot 10^{-9}, \text{ м}$ | ϕ | $r \cdot 10^{-9}, \text{ м}$ |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0,05 | 0,37 | 0,5 | 1,58 | 0,95 | 21,85 |
| 0,10 | 0,48 | 0,55 | 1,80 | 0,96 | 26,35 |
| 0,15 | 0,56 | 0,60 | 2,10 | 0,97 | 35,37 |
| 0,20 | 0,69 | 0,65 | 2,52 | 0,98 | 53,33 |
| 0,25 | 0,77 | 0,70 | 3,00 | 0,99 | 106,64 |
| 0,30 | 0,88 | 0,75 | 3,75 | 0,999 | 1077,05 |
| 0,35 | 1,04 | 0,80 | 4,86 | 0,9999 | 10770,07 |
| 0,40 | 1,19 | 0,85 | 6,60 | 1,000 | – |
| 0,45 | 1,36 | 0,90 | 10,27 | – | – |

Для проведення мікроструктурного аналізу використовуються мікроскопи. Більш регулярно використовуються оптичні мікроскопи. Їх ще називають метал-мікроскопами, тому що вони використовуються переважно тільки для дослідження поверхонь металу. Вони також споряджаються фотоапаратами для фотографування обробленої поверхні металів. Таким чином, методика вивчення мікроструктури металів і сплавів визначена відповідними стандартами.

Макроструктурний аналіз застосовується для визначення структури металів неозброєним оком або при невеликому збільшенні (в 30...50 разів) за допомогою лупи. Макроструктурний аналіз здійснюється трьома методами: методом руйнування зразків (злама), виготовленням макрошліфів і переглядом відшліфованої та протравленої поверхні готового виробу. Методом злому визначають наявність дефектів у внутрішній структурі матеріалу (тріщини, газові пухири), товщину поверхневого шару, розміри зерен і їхнє взаємне розташування.

Методи мікрошліфів дозволяють визначити волокнистість матеріалу, неоднорідність хімічного складу (ліквацію сірки і фосфору), а також дефекти внутрішньої структури (тріщини, пори, раковини й ін.).

Методи визначення і контролю дефектів у металевих виробах без руйнації називаються *дефектоскопією*. Основними видами дефектоскопії є ультразвукова, магнітна, рентгенівська, люмінесцентна й ін.

Зовнішньому огляду піддається кожний готовий виріб, що дозволяє виявити можливі перекручування форми і дефекти поверхні. Розміри виробів і їх відповідність кресленням перевіряються за допомогою спеціальних інструментів.

8.2. Феноменологічні методи по вдосконаленню технологічних процесів переробки сировини

Розробка прогресивних технологічних процесів переробки промислової сировини вимагає знання обширного комплексу його фізичних властивостей, а також характеру зміни цих властивостей в ході реалізації вказаних процесів. Експериментальне вивчення властивостей промислової сировини, складних процесів, що відбуваються при їх переробці, зв'язане з великими труднощами зважаючи на складність і велику різноманітність їх внутрішньої структури, що робить практично неможливим розробку уніфікованої методики досліджень. Ще більші труднощі представляє забезпечення відтворюваності результатів досліджень, оскільки навіть серед сировини однієї біологічної природи мають місце значні варіації її структури і властивостей. Тому реальнішим є виявлення закономірностей у вигляді певних тенденцій зміни властивостей сировини при її технологічній обробці на базі деякого єдиного методологічного підходу.

Можливість такого підходу визначається універсальною властивістю промислової пористої сировини і готової продукції – наявністю пористої полідисперсної структури. Пори як внутрішні порожнечі в промисловій сировині мають характерний розмір, що варіює у вельми широких межах з розмірами від 10^{-8} – 10^{-4} м. Ці пори повністю або частково заповнені вологою – водою з розчиненими в ній сухими речовинами різної хімічної природи, пов'язаної з сировиною певними силами зчеплення. У сировині з великим вологовмістом саме пориста структура визначає основні фізичні (структурно-механічні, теплофізичні, електричні) і оптичні властивості вказаних продуктів. У технологічних процесах переробки промислової сировини і пориста структура, і вміст в порах вологи, і енергія її зв'язку з матрицею істотно змінюються, що обумовлює зміни всіх властивостей сировини. Ці зміни особливо значні в процесах сушки продуктів різними методами.

Складність вивчення властивостей вологої пористої сировини на молекулярному (мікроскопічному) рівні обумовлює доцільність застосування феноменологічних (макроскопічних) методів опису властивостей сировини їх технологічних змін. Ці методи зазвичай володіють порівняно вузькою областю застосування, проте забезпечують достатньо точний кількісний опис процесів, що протікають в промисловій сировині при її обробці, для різних практичних цілей. На базі отриманих феноменологічни-

ми методами теоретичних узагальнень можна виробити практичні рекомендації по вдосконаленню технологічних процесів переробки промислової сировини, а також устаткування для їх реалізації. При феноменологічному розгляді властивості промислової сировини описуються в термінах «макроскопічних» параметрів, залежних від структури і хімічної властивості продуктів. Такий опис указує шляхи подальшого поглибленого вивчення властивостей продуктів, зокрема, за допомогою внесення характеру залежності вказаних параметрів від різних чинників. Крім того, навіть наближений кількісний опис властивостей продуктів і протікаючих в них процесів дає можливість застосування отриманих співвідношень для інженерних розрахунків технологічних процесів з метою встановлення раціональних режимів їх проведення і знаходження конструкційних параметрів відповідного технологічного устаткування. Нарешті, фізичні характеристики харчових продуктів у багатьох випадках можуть служити об'єктивними показниками їх якості і сортності і, отже, не мати суб'єктивного характеру. У цьому полягає практична цінність феноменологічного підходу до вивчення властивостей промислової сировини.

Ефективність феноменологічного підходу визначається, перш за все, правильним вибором методу розгляду. Феноменологічні методи, які можна застосовувати при теоретичному дослідженні властивостей промислової сировини, можна умовно підрозділити на 4 групи. Між методами різних груп є як певна схожість, так і помітна відмінність.

До першої групи відносяться методи аналогій, засновані на розгляді явища, що вивчається, по аналогії з явищем схожої природи, теорія якого добре відома. Не дивлячись на обмежену область застосування, ці методи вельми корисні для практичних додатків, оскільки згаданим вище феноменологічним «макроскопічним» параметрам при цьому можна додати певний наочний сенс.

До другої групи відносяться інтегральні методи, при застосуванні яких розгляд складного процесу проводиться шляхом підсумовування (або інтеграції) характеристик окремих «елементарних» процесів. При цьому в цілому процес представляється як єдина система. Декомпозиція складного процесу на елементарні здійснюється по спеціально спрощеній схемі, тобто моделюванням моделі. Такий підхід вельми перспективний для дослідження властивостей капілярно-пористої промислової сировини, причому дійсна структура сировини замінюється узальнюючою «капілярною моделлю» з певними кількісними характеристиками.

У методах третьої групи фізичне моделювання для отримання наочної картини поведінки досліджуваного продукту в тих або інших умовах здійснюється на простому «елементі системи, який є типовим і структурним в «фізичній моделі» об'єкту дослідження. Такі методи набули особливого поширення в реології як харчових продуктів так і непродовольчих товарів. Різноманітні моделі реологій сировини складені з «пружного», «в'язкого», «пластичного» елементів і здатні відобразити деформаційну поведінку сировини в самих різних умовах його навантаження зовнішніми зусиллями. Нарешті, в методах четвертої групи, при напівемпіричному описі, вивчається яка-небудь одна сторона складного явища або процесу з метою отримання зручних для практичного використання аналітичних співвідношень. Крім перерахованих основних феноменологічних методів, застосовуються і деякі інші, наприклад, аналіз одиниць вимірювання, теорія вірогідності і ін. У всіх цих методах найбільш істотними цілями розгляду є теоретичне обґрунтування спостережуваних якісних і кількісних закономірностей і їх узагальнення і отримання максимально простих аналітичних виразів, зручних для практичних додатків.

Основним критерієм застосовності вибраного феноменологічного методу є згода результатів розрахунку з даними експериментів в межах помилок вимірювань. Способи обробки результатів вимірювань сучасними статистичними методами з опорою на ЕОМ викладені в обширній літературі [28], тому завжди можливо оцінити ступінь вказаної згоди. Проте при дослідженні властивостей промислової сировини і закономірностей, що протікають в них при технологічній обробці виникає вже згадувана специфічна трудність, – недостатня повторюваність результатів вимірювань для різних зразків одних і тих же видів сировини, обумовлена істотною залежністю властивостей сировини, їх хімічного складу і умов вимірювань. У таких умовах точна кількісна згода теорії з експериментом принципово не може бути отримана. В цьому випадку критерієм застосовності феноменологічної теорії може служити правильність опису загальних закономірностей того або іншого явища.

Так, наприклад, якщо теорія приводить до залежності між двома якими-небудь величинами x і y в вигляді $y = kx^2$, де k – деяка постійна, а в серіях експериментів спостерігаються залежності $y = k_1x^2$, $y = k_2x^2$, $y = k_nx^2$, причому величини k_1 , k_2 , k_n істотно різні і не піддаються усереднюванню, то слід зробити висновок, що теорія правильно описує характер залежності $y(x)$. Подальше дослідження може виявити причини відмінності величин

k_1, k_2, k_n , що сприятиме більш поглибленому розумінню взаємозв'язку між u і x , тобто, у свою чергу, подальшому розвитку теорії даного питання. Важливою вимогою, що пред'являється до будь-якого феноменологічного опису, є його практична цінність, тобто можливість зробити на його основі практичні висновки і рекомендації. Отриманий аналітичний опис повинен указувати можливий хід даного процесу в експериментальних або виробничих режимах, що ще не застосовувалися, визначати оптимальні умови протікання процесу. Отримані вирази повинні мати достатньо простий вигляд, зручний для використання при інженерних розрахунках.

Слід мати на увазі, що точність відтворення умов експерименту або технологічного процесу в даній області (промислова сировина) зазвичай невисока через причини, вказані вище. Тому застосування точних рішень відповідних рівнянь, що мають громіздкий вигляд, часто не виправдовується в інженерній практиці, і великої цінності набувають наближені, простіші вирази, отримані за допомогою феноменологічних методів. Якщо феноменологічні описи не задовольняють вказаним вимогам, то його цінність стає сумнівною, і простіше застосувати підбір емпіричних співвідношень на основі експериментальних даних; методика такого підбору (регресійного аналізу) добре відома. Для досягнення мети справжньої роботи застосовувалися методи, що містили в собі елементи, що відносяться до всіх згаданих груп феноменологічних методів, це обумовлено винятковою складністю і різноманіттям пористої структури різних матеріалів – сировини, напівфабрикатів і готових виробів. Капіляри (пори) в цих матеріалах, наявність яких обумовлена коагуляційною або конденсаційною структурою рослинних і тваринних об'єктів, розташовані хаотично, мають характерні розміри у вельми широкому інтервалі значень і неправильну геометричну форму; вони можуть бути наскрізними, взаємозв'язаними, тупиковими, замкнутими і ін. Волога, що міститься в сировині, знаходиться в різних формах зв'язку і різним чином впливає на технологічні властивості готового виробу. З цих причин застосування універсального теоретичного підходу до вивчення внутрішньої структури пористих матеріалів не представляється можливим, і слід у кожному конкретному випадку вибирати феноменологічний метод з вказаних вище груп. Як вже наголошувалося, основним критерієм правильності методу є згода результатів кількісних розрахунків на його основі з даними експериментальної перевірки, а також технологічній апробації. Саме така методологія була прийнята при всіх дослідженнях пористої структури різноманітних пористих матеріалів, приведених в даній роботі.

8.3. Аналіз існуючих методів дослідження пористої структури матеріалів

8.3.1. Методи визначення загальної пористості матеріалів

Загальну пористість (P) капілярно-пористої сировини можна визначати різними методами. Всі вони засновані на вимірюваннях об'єму пор в тілі і його загального об'єму; відношення цих об'ємів і визначає величину (P). Найбільш простий метод визначення величини пористості (P) – це прямий метод, що полягає у вимірюванні первинного об'єму пористої сировини, а потім об'єму стислого виробу, в якому зруйнована вся пориста структура. Таким методом можна визначити величину (P) лише для дуже обмеженої номенклатури виробів, наприклад, виробів після вакуумної (сублимацією або тепловою) сушки. У роботі [28] цим методом визначалася загальна пористість натуральної і штучної шкіри. При подрібненні цих продуктів газу віддалялися шляхом відгонки з використанням зворотного холодильника. Інший оптичний метод визначення (P) також можна віднести до «прямих» і полягає в безпосередньому спостереженні перетину пористого виробу за допомогою мікроскопа, оскільки пористість довільного перетину повинна співпадати з пористістю всього зразка продукту. Часто спочатку фотографують перетин через мікроскоп, а потім обробляють фотографії статистичними методами. Для цієї обробки кидають голку або шпильку на фотографію і реєструють число попадань вістря голки в поровий простір. При великому числі кидань (500–1000) відношення числа вказаних попадань до загального числа кидків дає величину пористості продукту. Для підвищення контрастності знімків пористе середовище настигають воском або парафіном, в які додають фарбник, що робить порожечки краще помітними на фотографії.

Оптичний метод використовується в тих випадках, коли об'єкт дослідження володіє малою пористістю, наприклад, яєчна шкаралупа, кераміка, штучна шкіра. Цей метод зручний також для контролю технологічних операцій, наприклад, при випічці хліба (для контролю газоутворення в процесі перемішування тіста) і при виробництві зефіру (для контролю дисперсності змішання рецептурних компонентів).

Використовують методи, засновані на визначенні густини. Величина пористості (P) пов'язана з дійсною (ρ_i) і фізичною (ρ_ϕ) густиною продукту співвідношенням:

$$P = 1 - \frac{\rho_{\delta}}{\rho_3} \quad (8.1)$$

Величину ρ_{ϕ} можна визначити різними способами. Найбільш простій з них полягає у вимірюванні зовнішніх розмірів виробу і його зважуванні. Якщо зразок продукту володіє неправильною геометричною формою (зефір, яєчна шкаралупа), то застосовують метод об'ємного витіснення. Як рідина, що витісняється, повинна використовуватися незмочуюча рідина, наприклад, ртуть, яка не проникає в пористе середовище, якщо радіус пор не дуже великий.

Прилад, в якому об'єм виробу визначається методом витіснення, називається волюмометром. Метод витіснення можна удосконалити шляхом нанесення на пористий зразок перед його зануренням покриття з відповідного не змочуваного матеріалу – воску, парафіну, який захищає поверхню харчового виробу від зіткнення з агресивною рідиною, при цьому вноситься поправка, що враховує наявність покриття. Такий спосіб застосовується при визначенні фізичної густини печива, шкіри (особливо штучної). Величина ρ_i міститься в довідкових таблицях для багатьох пористих матеріалів і може бути знайдена при використанні інертних рідин.

Удавана густина $\rho = m/V$ може бути отримана різними методами, наприклад, маса зразка m зважуванням на аналітичних вагах, а об'єм зразка – геометричним його обмірюванням, чи використовуючи прилади для визначення об'єму (пікнометром та ін.).

У основі *методу розширення газу* лежить безпосереднє вимірювання об'єму газу (повітря), що міститься в поровому просторі пористого виробу. Це можна здійснити шляхом безперервного відкачування повітря із зразка або поміщенням зразка, що містить певну кількість повітря, в судину з підвищеним тиском, сполучену з судиною, в якій створений вакуум. Об'єми зразка і судин вважаються відомими. По зміні тиску в системі можна на підставі закону Бойля-Маріотта визначити об'єм повітря, що спочатку знаходилося в пористому зразку (у об'ємі його пор) за формулою

$$V_n = V_0 - V_a - V_b \frac{P_2}{P_2 - P_1}, \quad (8.2)$$

де V_0 – загальний об'єм зразка, м³;

V_a, V_b – об'єм судини із зразком і вакуумований об'єм відповідно, м³;

P_1, P_2 – початковий і кінцевий тиск відповідно, Па.

Точність цього методу нижча, в порівнянні з описаними вище. Метод просочення зразків полягає в тому, що зразок просочують інертною

рідиною, що добре змочує пористий зразок, наприклад, гасом або ксилолом. Знаючи кількість (масу) цієї рідини, що заповнює пори, і її густину, можна визначити об'єм пор в зразку за формулою

$$V_n = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{ж}}}, \quad (8.3)$$

де Δm – приріст зразка після просочення, кг;

$\rho_{\text{ж}}$ – густина інертної рідини, кг/м³.

Загальний об'єм зразка (V_0) вимірюється (без застосування якогось-небудь захисного покриття) методом витіснення інертної рідини зразком, просоченим цією ж рідиною, наприклад, з використанням згаданого вище приладу – волюметра. Описаний метод є одним з найнадійніших і точніших в сучасній практиці. Зокрема він може бути рекомендований для визначення загальної пористості натуральної та штучної шкіри і багатьох інших непродовольчих товарів та сировини з якої вони виготовлені.

Загальна пористість матеріалів визначається об'ємом пор, що містяться в одиниці об'єму матеріалу:

$$\dot{I} = \frac{V_I}{V_0}, \quad (8.4)$$

де V_I – об'єм пор у матеріалі; V_0 – об'єм зразка матеріалу.

Як видно з визначення пористості, усі відомі методи виміру пористості мають на меті виміряти як-небудь об'єм порожнеч, що маються в матеріалі і загальний об'єм пористого матеріалу. Як правило, для визначення об'єму пор зразок просочують інертною рідиною (гасом), зважуванням визначають масу інертної рідини, а з нею і об'єм пор зразка (густину гаса знаходять із таблиць). Цей метод найбільш поширений при визначенні пористості на практиці.

Прямий метод. Для найбільш простого визначення пористості необхідно вимірити загальний об'єм шматка пористого матеріалу, а потім зжати його так, щоб зруйнувати всі його пори, і вимірити різницю в об'ємах. Це легко зробити для крихких матеріалів (кераміки, силікату, активованого вугілля).

Оптичні методи. Спостерігають перетин пористого середовища через мікроскоп. Значення пористості можна одержати цим способом, тому що пористість у площині довільного перетину повинна бути однією і тією ж для всього поруватого середовища. Часто случается, що зручніше спочатку сфотографувати перетин через мікроскоп, а потім використовувати його для визначення пористості; мікрофотографія колеться голкою (кидають голку на фотографію), і якщо гострий кінець попадає в поруватий простір, зараховується влучення. Якщо експеримент повторений багато разів, то пористість зразка визначається як відношення числа влучення до загального числа проколів.

Метод, заснований на просоченні інертними рідинами. На практиці найчастіше використовують просочення пористого зразка інертними рідинами (гасом, ксилолом), що дозволяє знайти об'єм пор V_{Π} по густині ρ_p і масі m інертної рідини $V_{\Pi} = m/\rho_p$. Знайти загальний об'єм V_0 зразка для таких матеріалів, як шкіра, кераміка досить легко.

8.3.2. Методи визначення адсорбції газів і пари

У процесі експлуатації чи тривалого збереження капілярно-пористі матеріали піддаються впливу тепла, пару і рідини. Найбільший інтерес для практики уявляє вплив тепла і водяної пари (гіротермічна обробка).

Дослідження рівноважного стану тіла становить особливий інтерес для вивчення проблеми зв'язування води з капілярно поруватими матеріалами. У стані рівноваги з навколишнім вологим повітрям температура тіла дорівнює температурі повітря, а тиск пари води в матеріалі (P_M) дорівнює парціальному тиску водяної пари в повітрі P_{Π} (молекулярна рівновага). Вологовміст матеріалу здобуває деяке постійне значення, яке називають *рівноважним*.

Рівноважна вологість матеріалу залежить від температури, вологості навколишнього повітря і від способу досягнення рівноваги. Якщо матеріал у процесі встановлення рівноваги віддавав вологу, то рівновага була досягнута шляхом десорбції чи сушіння, якщо ж поглинав вологу, то рівноважний стан наступив шляхом сорбції чи зволоження. Звичайний зміст водяної пари в повітрі характеризують відносною вологістю повітря (φ), рівної відношенню парціального тиску пари (P_{Π}) у повітрі до тиску насиченої пари P_H при даній температурі, тобто

$$\varphi = \frac{P_{\Pi}}{P_H} \quad (8.5)$$

Змінюючи відносну вологість повітря при постійній температурі, можна одержати залежність між вологовмістом (вологість) і тиском пари в матеріалі у виді деякої кривої, яку називають ізотермою. Якщо рівновага була досягнута шляхом сорбції, то ізотерма називається ізотермою сорбції, якщо ж рівновага досягнута десорбцією, то ізотермою десорбції. Найбільше значення рівноважного вологовмісту матеріалу, що може бути досягнуте шляхом сорбції, називається *гігроскопічною* вологістю. Величина адсорбції газів і пари на твердих тілах, і відповідні ізотерми, визначаються статичними чи динамічними методами.

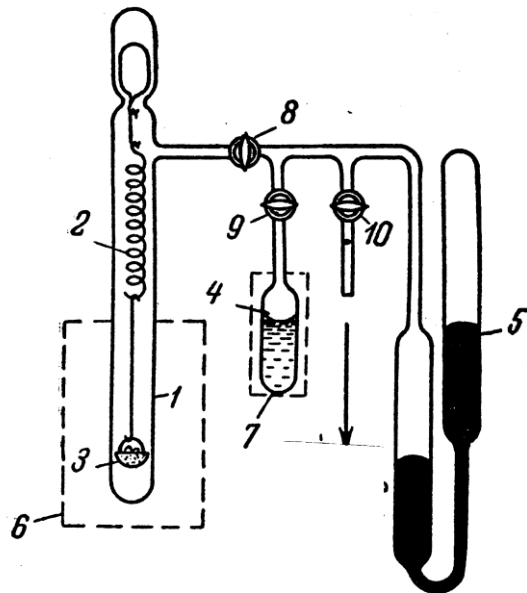


Рисунок 8.1 – Схема визначення величини адсорбції за допомогою терезів Мак-Бена-Бакра

Статичні методи полягають у тому, що адсорбент розміщують в атмосфері газу чи пари і по встановленні рівноваги вимірюється рівноважний тиск і кількість поглиненого адсорбента. Останній вимір одержують безпосередньо по приросту ваги адсорбенту (вагарні методи) чи по різниці введеної кількості адсорбента і її кількості, що залишилася в рівноважній газовій фазі (метод випару рідини з вакуумної мікробюретки, газовий об'ємний метод).

Статичні методи застосовуються звичайно при вивченні адсорбції індивідуальних газів чи пари у вакуумних установках, у яких адсорбент попередньо відкачують при нагріванні

для видалення раніше адсорбованих речовин. Наявність сторонніх речовин знижує величину адсорбції і сповільнює досягнення рівноваги.

На рис. 8.1 зображена схема визначення величини адсорбції по приросту ваги адсорбенту за допомогою ваг Мак-Бена-Бакра. У гільзі 1 на кварцовій спіральній пружинці 2 підвішена чашечка з адсорбентом. Ця частина гільзи поміщена в термостат 6. При впуску газу (пари) в установку внаслідок адсорбції збільшується вага адсорбенту і кварцова пружинка розтягується. Подовження пружинки, попередньо прокаліброваної за допомогою важків, безпосередньо показує масу адсорбованої речовини. Рівноважний тиск вимірюється звичайно ртутними манометрами Мак-Леода і U-образним манометром S.

У випадку адсорбції пари рівноважний тиск іноді зручно задавати, поміщаючи джерело пари – ампулу 4 з рідким адсорбером у термостат 7, температура якого визначає тиск пари в установці.

Ваговий метод значно удосконалений і автоматизований у вакуумних установках з електромагнітними вагами.

Найбільш простий із статичних методів, що одержав найбільше поширення, але одночасно і найменш точний – це ексикаторний метод. Сухі зразки пористого матеріалу містяться в ексикаторах з різною відносною вологістю повітря. Періодичним зважуванням визначають рівноважний вологовміст у кожнім з ексикаторів, після чого отриманий результат представляють у виді ізотерми сорбції.

На рис. 8.2 приведені ізотерми сорбції і десорбції фільтрувального паперу (при температурі 22°C) отримані на установці Мак-Бена-Бакра. З графіка видно, що гігроскопічність паперу складає $W_{\Gamma} = 1,0$.

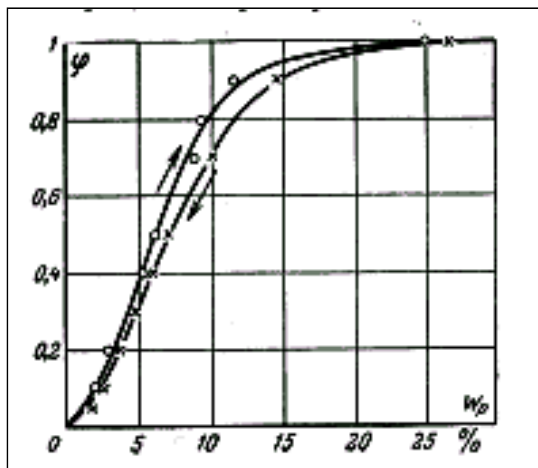


Рисунок 8.2 – Ізотерми сорбції та десорбції фільтрувального паперу

Гігроскопічний вологовміст капілярно-поруватих тіл є деякою сталою, обумовленою кількістю мікрокапілярів у матеріалі. З рис. 8.2 видно, що ізотерми сорбції і десорбції не збігаються між собою, за винятком двох крайніх точок: при $\varphi = 0$ і при $\varphi = 1$. Ця розбіжність ізотерм сорбції і десорбції зветься сорбційним гістерезисом. Ізотерма сорбції в системі координат (φ, W) лежить трохи вище, ніж ізотерма десорбції. Тому рівноважний вологовміст, обумовлений ізотермою сорбції, завжди

менше, ніж обумовлений ізотермою десорбції для однієї і тієї ж відносної вологості повітря.

В даний час теорія явищ сорбції і десорбції знаходиться в такому стані, що вона не може ще дати суворого аналітичного рішення питання про єдність різних видів зв'язку вологи з матеріалом. У зв'язку з цим важливого значення набувають емпіричні співвідношення між рівноважним вологовмістом і відотною вологістю повітря. Більшість авторів розбивають всю область відносних вологостей повітря на невеликі ділянки і приводять для кожної такої ділянки емпіричні рівняння, які з різним ступенем точності описують експериментальні ізотерми сорбції- десорбції. Приведемо тут тільки такі рівняння, що охоплюють всю область відносних вологостей повітря одним рівнянням.

Б.А. Поснов, виходячи з експериментальних даних різних дослідників одержав залежність між рівноважним вологовмістом деревини W_p і відотною вологістю повітря φ у вигляді співвідношення

$$\frac{1}{W_p} = \frac{1}{W_{\Gamma}} + B \ln(\varphi), \quad (8.6)$$

де W_{Γ} – максимальний гігроскопічний вологовміст деревини у відсотках;

B – деякий коефіцієнт, що залежить від температури.

Це співвідношення справедливе в інтервалі φ від 0,1 до 1,0.

Ми думаємо, що в інтервалі відносних вологостей повітря φ від 0,2 до 1,0 рівноважний вологовміст цілком задовільно можна обчислювати за формулою, яку автор посібника отримав з рівнянь масопровідності і набрякання [22]:

$$W = W_{\Gamma} \exp\left(-\frac{a \ln r + b}{r}\right), \quad (8.7)$$

де r – радіус капіляра, що знаходиться за формулою Томсона (Кельвіна).

Значення W_{Γ} , a , b знаходять, виходячи з експериментальних даних; звичайно складають три рівняння при $\varphi = 0,2, 0,6$ і $0,9$ і, розв'язуючи цю систему, знаходять параметри, які входять в це рівняння.

Накопичено великий експериментальний матеріал дослідження сорбційних властивостей матеріалів, який показує, що максимальний гігроскопічний вологовміст залежить, багато в чому, від колоїдних властивостей матеріалів (від його здатності набрякати). Ті матеріали, у яких фізико-хімічний зв'язок вологи переважає над фізико-механічним зв'язком, мають велику гігроскопічну вологість. Крім того, зв'язок вологи з матеріалом визначає гіротермічний рівноважний стан тіла і його основні технологічні властивості.

Контрольні запитання

1. Які речовини називаються адсорбентами?
2. Які речовини називаються адсорбатом?
3. Яким чином залежить тиск насиченої пари в мікрокапілярах від кривизни меніска?
4. Які методи визначення адсорбції газів і водяної пари ви знаєте?
5. Як визначається загальна пористість? Дайте її визначення.
6. Чому ізотерми сорбції та десорбції не співпадають між собою?
7. В чому особливість існуючих методологій вивчення пористої структури матеріалів?

Тести

1. Які матеріали та речовини являються адсорбентами? Назвіть правильний варіант відповіді.

- 1) матеріали на поверхні яких відбувається адсорбція речовини;
- 2) речовина, що поглинається з об'ємної фази;
- 3) матеріали, радіуси пор яких більші за 10^{-7} м;
- 4) матеріали, які мають капілярно пористу структуру.

2. Які капілярнопористі тіла мають макрокапіляри?

- 1) матеріали, радіуси пор яких більші за 10^{-7} м;
- 2) матеріали, радіуси пор яких менші за 10^{-7} м;
- 3) якщо матеріал за будь-яких умов сорбує водяну пару з повітря;
- 4) якщо радіус капіляра визначається формулою Томсона (Кельвіна).

3. Які капілярнопористі тіла мають мікрокапіляри?

- 1) матеріали, радіуси пор яких більші за 10^{-9} м;
- 2) матеріали, радіуси пор яких менші за 10^{-7} м;
- 3) якщо матеріал за будь-яких умов сорбує водяну пару з повітря;
- 4) якщо радіус капіляра визначається формулою Томсона (Кельвіна).

4. Які методи визначення загальної пористості ви знаєте?

- 1) оптичний, просочення інертними рідинами та розширення газу;
- 2) оптичний, просочення інертними рідинами та виштовхування інертної рідини;
- 3) удавлювання ртуті та виштовхування інертної рідини;
- 4) удавлювання ртуті, розширення газу та виштовхування інертної рідини.

Тема 9. ДИФЕРЕНЦІАЛЬНА ПОРИСТІСТЬ МАТЕРІАЛІВ

9.1. Розробка прогресивних методів визначення диференціальної пористості матеріалів

9.1.1. Розробка модифікованого методу знаходження ДФР в області мікропор

До недоліків існуючих методик визначення диференціальної пористості $f(r)$ в області мікропор відноситься відсутність надійних аналітичних апроксимацій експериментальних ізотерм сорбції-десорбції та диференціальної функції розподілу (ДФР) пор за радіусами, що не дозволяє уникнути труднощів, пов'язаних із досягненням рівноважної вологості продуктів при наближенні відносних вологостей повітря до граничних значень, а отже, і провести достовірну експертизу пористих матеріалів. При цьому, знаючи вид ДФР у всьому діапазоні радіусів пор, можна оцінювати якісні характеристики пористої структури матеріалів – ступінь однорідності пор, радіуси превалюючих пор, дисперсність, співвідношення макро- і мікропор та ін. Отримання такої апроксимації, дозволить істотно підвищити якість експертизи. Під час розробки цієї методики нами не зачіпалися механізми взаємодії води з матрицею матеріалів.

Аналіз накопичених емпіричних даних свідчить, що методи експертизи пористих матеріалів можуть здійснюватися з урахуванням використання об'єктивних фізичних методів, що базуються на закономірностях взаємодії пористих матеріалів, як фізичних тіл, із зовнішнім середовищем. Нами теоретично обґрунтована методологія досліджень мікропористого складу матеріалів на основі аналізу закономірностей пористих матеріалів, що підлягають рівнянню набрякання

$$\frac{du}{d\tau} = k(u_0 - u), \quad (9.1)$$

де u – поточний вологовміст матеріалу, від. од.;

τ – час, с;

k – константа набрякання, с;

u_0 – граничний вологовміст у разі набрякання, відн. од.

З цього рівняння за початкової умови $u(t=0) = 0$ слідує

$$u = u_0 (1 - e^{-k\tau}). \quad (9.2)$$

Динаміка заповнення пор контролюється рівнянням масопровідності

$$\frac{du}{d\tau} = \frac{a_m}{l^2} u_0 \cdot \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r) dr. \quad (9.3)$$

де a_m – коефіцієнт дифузії рідкої вологи, m^2/c ;

l – характерний розмір зразка матеріалу, м;

$f(r)$ – диференціальна функція розподілу пор за радіусами, m^{-1} ;

r_{\max} , r_{\min} – максимальний і мінімальний радіуси пор, що заповнюються в процесі набрякання, відповідно, м.

З рівнянь 9.1, 9.2 і 9.3 отримаємо таке:

$$\int_{r_{\min}(\tau)}^{r_{\max}(\tau)} f(r) dr = e^{-k\tau} \cdot \quad (9.4)$$

Оскільки за фізичною об'єктивністю, у першу чергу, під час набрякання заповнюються крупніші пори, а в другу – дрібні, маємо, що відносні (дискретні) значення часу набрякання у момент дослідження також будуть залежати від радіусів пор матеріалу

$$\frac{\tau}{\tau_{\max}} = \hat{e}_0 \frac{r_0}{r}, \quad (9.5)$$

де τ_{\max} – максимальний час набрякання зразка матеріалу, с;

r_0 – мінімальний радіус пор у даний момент часу, м;

r – поточний радіус пор, заповнених до моменту часу τ , м;

k_0 – коефіцієнт пропорційності.

Підставляючи рівняння 9.5 у рівняння 9.4, отримаємо

$$\int_{r_{\min}(\tau)}^{r_{\max}(\tau)} f(r) dr = e^{-\frac{r_0}{r} c}, \quad (9.6)$$

де $c = k_0 \tau_{\max} = const.$ (9.7)

Константа (c) у 9.7 для даного конкретного продукту визначається величинами k_0 і τ_{\max} , які, у свою чергу, залежать від природи матриці матеріалу, особливостей його структури, тобто це емпіричний показник, який необхідно визначити, виходячи з експериментальних значень ізотерм сорбції-десорбції. Слід враховувати, що в процесі набрякання мінімальний радіус пор (r_0) змінюється. У початковий момент часу, що відповідає сухому зразку, r_0 має найменше значення, але у разі набрякання в результаті «схлопування» малих радіусів пор, відбувається фактичне зрушення значень r_0 в область їх більших значень.

Як показано в [14], розподіл пор у природних матеріалах підкоряється

$$\frac{dr_0}{dr} = \frac{132}{r}$$

ся логарифмічно-нормальному розподілу. З урахуванням цього приймаємо, що між r_0 і r виконується наступне співвідношення

$$(9.8)$$

Розв'язок цього рівняння дає

$$r_0 = a \ln(r) + b, \quad (9.9)$$

де a і b – сталі, які залежать від природи матеріалу.

Підставляючи 9.9 у 9.6, одержимо перетворення для 9.10:

$$\int_{r_{\min}(\tau)}^{r_{\max}(\tau)} f(r) dr = \exp\left(-\frac{ac \ln(r) + bc}{r}\right). \quad (9.10)$$

Диференціюючи дві частини рівняння 9.10 по (r) , одержимо аналітичний вираз для ДФР продукту:

$$f(r) = \frac{bc - ac + ac \ln(r)}{r^2} \exp\left(-\frac{ac \ln(r) + bc}{r}\right). \quad (9.11)$$

З урахуванням визначення $f(r)$ для ізотерм сорбції-десорбції можна записати

$$f(r) = \frac{du}{u_0 dr} \quad (9.12)$$

і використовуючи 9.11, приходимо до рівняння, яке дозволяє визначати вологовміст матеріалу залежно від радіусу пор, – аналітичний вираз, що описує ізотерми сорбції-десорбції капілярно-пористих матеріалів

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{ac \ln(r) + bc}{r}\right). \quad (9.13)$$

Використання наведеної залежності, за відповідного вибору значень параметрів ac , bc , u_0 , дозволяє знаходити значення рівноважної вологості кривих сорбції-десорбції у всьому діапазоні відносних вологостей повітря, аж до його гігроскопічного значення. Перехід від відносних вологостей повітря (φ) до радіусів (r) здійснюється за формулою Кельвіна [14].

Таким чином, аналітично спрогнозовано і експериментально підтверджено, що якість структурованих матеріалів, які мають капілярно-пористу будову і залежать від закономірностей ділення пор, фазових співвідношень і стабільності рухомої та твердої фаз матеріала. Підтверджено, що якість проведених досліджень під час експертизи залежить від повноти визначення пористої структури у вигляді ДФР у діапазоні $r_{\min} < r < r_{\max}$ (де $r_{\min} < 10^{-7}$ м, $r_{\max} > 10^{-7}$ м). Доведено, що роздільна здатність методів, які використовуються для проведення експертизи, визначається повнотою ви-

значення мікро- і макропор матеріала.

Теоретично підтверджено, що пориста структура матеріалів впливає на їх споживчі властивості. Встановлено, що характер пор і частинок, їх розміри і розподіл ДФР, тобто дисперсність, надають істотне значення на органолептичні показники.

Авторами теоретично обґрунтована можливість заміни реальної пористої структури матеріалів на «капілярну» модель, де пориста структура представлена «зв'язкою» наскрізних паралельних капілярів із різними радіусами [14]. На основі дослідження капілярної моделі пористого тіла, яка відображає топографію структурованих матеріалів, з використанням законів гідродинаміки теоретично обґрунтована можливість удосконалення методології під час проведення експертизи. Теоретично розглянуті шляхи створення нового методу визначення ДФР для пористих матеріалів, що мають тверду матрицю в області макропор, а також знайдено формулу для швидкості випаровування вологи через капілярно-пористу тверду мембрану.

9.1.2 Приклад використання модифікованого методу знаходження

ДФР в області мікропор для експертизи натуральної шкіри

Для пористих матеріалів (натуральних шкір) необхідна розробка методик і створення установок (приладів) для визначення їх пористої структури, оскільки ступінь дисперсності пор і закономірності їх розподілу, з одного боку, є показниками якості, а з іншого – передумовою для обґрунтування параметрів технологічного потоку і умов зберігання. Нами встановлено, що для визначення повного спектру радіусів пор від r_{\min} до r_{\max} , методи визначення ДФР доцільно згрупувати за шкалою дисперсності. Це продиктовано неможливістю розробки єдиної методики для всього спектра радіусів пор, оскільки одні з методів дозволяють знаходити ДФР у макропоровій області, а інші – в мікропоровій. Обов'язковою умовою при інтерпретації отриманих результатів є їх поєднання під час проведення експертизи продуктів із метою отримання єдиної та повної ДФР пор. Це методологічна умова експертизи забезпечує високу точність і низьку похибку експериментальних досліджень. Можливості визначення мікропорового складу нами підтверджені під час математичного опису ізотерм десорбції шкір і знаходженні виду функції $f(r)$ за формулою 9.11. Для цього з експериментальних значень обираємо три дослідні значення рівноважної вологості – за відносної вологості $\varphi = 0,2; 0,6; 0,9$ і

температури $T = 293 \text{ K}$.

Слід особливо підкреслити, що значення (φ) можуть бути обрані будь-які, але такі, щоб охоплювали весь діапазон відносних вологостей, хоча сам діапазон (φ) обирається експертом залежно від умов і тактики досліджень. Підставляючи експериментальні значення рівноважної вологості в рівняння 9.13, отримуємо систему з трьох рівнянь, рішення яких дає: $u_0 = 1,488$, $a_s = 1; 828 \text{ нм}$; $b_s = 2,914 \text{ нм}$ (цикл 1). Потім, підставляючи ці значення у формулу 9.13, знаходимо теоретичні значення рівноважної вологості для будь-яких значень відносної вологості φ . Якщо хоч би одне з набутих значень значно відрізняється від експериментального, то процедура знаходження параметрів теоретичної кривої повторюється, але вже за інших значень φ . Потім визначаються середні значення параметрів кривої ізотерми (a_s ; b_s ; u_0) і теоретичні значення рівноважної вологості (u). Кількість циклів досліджень визначається величиною похибки експерименту.

У даному прикладі вже після 1-го циклу підстановки знайдених значень параметрів ізотерми теоретичні значення практично повністю співпали з експериментальними, окрім значення рівноважної вологості при $\varphi = 0,8$, а саме, теоретично знайдене значення дорівнює $0,45$, а експериментально виміряне – $0,43$. Тому процедура була повторена (цикл 2), для знаходження параметрів ізотерми використовували експериментальні значення при відносних вологовмістах повітря: $\varphi = 0,3; 0,5; 0,8$. Рішення системи рівнянь дає $u_0 = 1,392$; $a_s = 1,742 \text{ нм}$; $b_s = 2,848 \text{ нм}$ (цикл 2). Усереднювання параметрів кривої 9.13 дало для $\varphi = 0,8$ значення рівноважної вологості – $0,44$. Середні значення параметрів теоретичної кривої наведені в таблиці 9.1. Тут же представлені експериментальні (у чисельнику) і теоретичні (у знаменнику) значення рівноважної вологості при різних температурах, а також теоретичні значення (у дужках), відомі з літератури. У даному посібнику для виконання перестановки експериментальних значень рівноважного вологовмісту і знаходження теоретичних значень рівноважної вологості використовували ПК, що підвищує точність обробки експериментальних кривих під час знаходження за ними апроксимуючого рівняння.

Таблиця 9.1 – Значення рівноважного вологовмісту натуральної шкіри, %

| Тем- пера- тура, К | Відносна вологість, % | | | | | | | | a _s | b _s | u ₀ |
|-----------------------------|-----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----------------|----------------|----------------|
| | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | | | |
| | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | |
|-----|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| 293 | $\frac{5,7}{5,7}$ (6,1) | $\frac{7,2}{7,2}$ (7,3) | $\frac{9,7}{9,7}$ (9,9) | $\frac{13,7}{13,6}$ (13,6) | $\frac{19,6}{19,6}$ (18,9) | $\frac{29}{29}$ (27,3) | $\frac{43}{44}$ - | $\frac{74}{73}$ - | 1,785 | 2,881 | 1,44 |
| 313 | $\frac{5,2}{5,3}$ | $\frac{6,4}{6,6}$ | $\frac{8,6}{8,8}$ | $\frac{12,2}{12,2}$ | $\frac{17,5}{17,6}$ | $\frac{25}{26}$ | $\frac{38}{40}$ | $\frac{68}{66}$ | 1,728 | 2,827 | 1,332 |
| 333 | $\frac{4,6}{4,6}$ | $\frac{5,6}{5,6}$ | $\frac{7,4}{7,5}$ | $\frac{10,4}{10,0}$ | $\frac{15,0}{15,0}$ | $\frac{21,7}{22,1}$ | $\frac{32,0}{33,8}$ | $\frac{57}{56}$ | 1,667 | 2,731 | 1,111 |
| 353 | $\frac{4,0}{4,1}$ | $\frac{4,8}{4,8}$ | $\frac{6,1}{6,1}$ | $\frac{8,4}{8,4}$ | $\frac{12,0}{11,8}$ | $\frac{17,5}{17,2}$ | $\frac{26,4}{26,4}$ | $\frac{42}{43}$ | 1,587 | 2,636 | 0,882 |

Примітка. В чисельнику наведені експериментальні значення, в знаменнику – розрахункові.

Порівняння експериментальних і розрахункових значень рівноважної вологості показує їх хорошу згоду в усьому діапазоні значень аж до $\varphi = 1,0$, при цьому похибка складає 5,2%. Відомі методи розрахунку за двома рівняннями, що належать до обраних ділянок ізотерми, відомих із літератури [14], дають значно менш точні результати. Крім того, ці рівняння не охоплюють весь діапазон значень вологості повітря, що звужує можливості експертизи. Знайдені значення констант ac і bc можна використовувати для розрахунку $f(r)$ за формулою (9.11), що істотно спрощує експертизу; результати розрахунку представлені на рис. 9.1.

Запропонований нами новий метод визначення диференціальної пористості $f(r)$ за експериментальною ізотермою сорбції-десорбції простий у реалізації – для знаходження параметрів, що визначають його функції $f(r)$, досить розв'язати систему з трьох рівнянь. Крім того, даний метод дозволяє заповнити за декількома експериментальними значеннями, тобто неповною експериментальною ізотермою всю криву, аж до значення гігроскопічної вологості, що істотно здешевлює експертизу і дозволяє у деяких випадках, прогнозувати якість продукту за певних умов зберігання. Значення експоненціального множника у формулі 9.13 однакове для різних температур, тому для визначення гігроскопічної вологості при довільній температурі достатньо знати будь-яке інше значення (u) при цій температурі. Оскільки диференціальна функція розподілу $f(r)$ залежить лише від значень параметрів ac і bc , то функцію $f(r)$ можна розрахувати для будь-яких температур, якщо експериментально знайдена хоча б одна ізотерма сорбції.

Як приклад визначимо параметри ac і bc ізотерми при 313 К, якщо відома ізотерма при 293 К. Для цього складаємо два рівняння

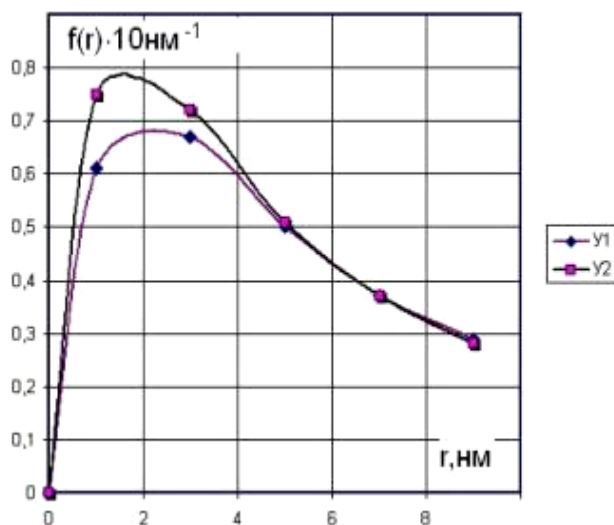
$$\text{при } \varphi = 0,3 \quad - \frac{0,173a\tilde{n} + bc}{0,841} = 2,995;$$

$$\text{при } \varphi = 0,6 \quad - \frac{0,622ac + bc}{1,979} = 2,024.$$

Розв'язуючи цю систему, знаходимо $ac_{313} = 1,74$, $bc_{313} = 2,83$.

Порівняння з даними табл. 9.1, показує, що одержані значення близькі до вказаних у таблиці 9.1, які визначені за експериментальною ізотермою при 313 К, що є підтвердженням ефективності способу.

Диференціальні функції розподілу $f(r)$ для натуральної шкіри хромового дублення при різних температурах, представлені на рис. 9.1, і показані суцільними лініями, розраховані за формулою 9.13; експериментальні точки отримані графічним диференціюванням ізотерм десорбції. Теоретичні та експериментальні функції $f(r)$ добре узгоджуються у всьому діапазоні значень рівноважної вологості повітря; за великих значень радіусів пор ($r > 6$ нм) і малих значеннях радіусів ($r < 0,9$ нм) криві $f(r)$ для різних температур практично співпадають.



**Рисунок 9.1 – Диференціальна пористість шкіри за таких температур:
 $U_1 - 293 \text{ К}$; $U_2 - 353 \text{ К}$**

Загалом, з підвищенням температури збільшується кількість дрібних пор, і відповідно, зменшується число більших (відповідно до умови нормування для $f(r)$); таким чином, з підвищенням температури зменшується значення r_{max} , що відповідає максимуму функції $f(r)$. Такий характер температурної залежності $f(r)$ можна пояснити з урахуванням тієї обставини, що об'єм пор визначається за кількістю вологи в них.

З підвищенням температури енергія зв'язку вологи зі шкірою зменшується, причому крупні пори втрачають вологу швидше, ніж дрібні. Це і призводить до зменшення r_{max} і уявного зростання числа дрібних пор на кривій $f(r)$. Крім того, при підвищенні температури максимум на кривій $f(r)$ стає гострішим і дещо зміщується у бік менших радіусів пор, що також узгоджується з висловленими вище міркуваннями.

Таким чином, основною привабливістю даного методу є можливість знаходження сімейства функції розподілу $f(r)$ для різних температур за однією експериментально знайденою ізотермою сорбції-десорбції даного виду

продукту, причому ця ізотерма не обов'язково повинна бути повною (тобто мати значення близькі до значення гігроскопічної вологи).

Це додає методу велику гнучкість і універсальність і дозволяє застосовувати його практично для будь-яких видів пористих матеріалів, напівфабрикатів і готових виробів. Крім того, даний метод по суті належить до експресних, оскільки є простим у реалізації і значно менш трудомістким і часозатратним порівняно з іншими існуючими методами дослідження диференціальної пористості матеріалів в області мікропор.

9.2. Визначення диференціальної пористості матеріалів у макропоруватій області (радіус пор $>10^{-7}$ м)

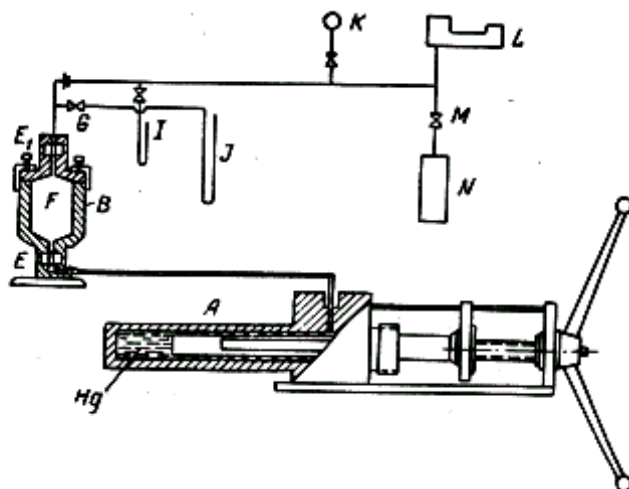
9.2.1. Метод удавлювання ртуті.

Характеристики пористої структури пористих матеріалів в області макропор вивчені до теперішнього часу явно недостатньо, головним чином через відсутність надійних методів визначення $F(r)$ у вказаній області. Найбільш розповсюдженим і універсальним для визначення диференціальної пористості є метод удавлення ртуті в пористий зразок. Незважаючи на те, що він охоплює весь спектр радіусів пор (в тому числі і мікропори), цей метод практично завжди використовують для визначення ДФР у макропоруватій області.

Метод для визначення диференціальної пористості складається з нагнітання не змочувальної рідини – звичайно ртуті – при різних тисках у зразок. Кожному значенню тиску (P) відповідає деякий мінімальний радіус (r) заповнених пор відповідно до рівняння Лапласа.

Установка для визначення розподілу розмірів пор методом нагнітання ртуті показана на рис. 9.2.

Вона складається з камери F для зразка і насосного механізму A для нагнітання ртуті. Експеримент виконується в такий спосіб. Вимірюють об'єм камери F за допомогою каліброваного насоса A . Потім поміщають зразок у камеру F і затягують кришку. Якщо в камері атмосферний тиск, рівень ртуті встановлюється в нижній контрольній точці в оглядовому вікні E , причому реєструється відлік показань насоса. Потім вклю-



камери F за допомогою каліброваного насоса A . Потім поміщають зразок у камеру F і затягують кришку. Якщо в камері атмосферний тиск, рівень ртуті встановлюється в нижній контрольній точці в оглядовому вікні E , причому реєструється відлік показань насоса. Потім вклю-

Рисунок 9.2 – Установка для визначення розподілу пор за розмірами методом удавлювання ртуті

чається вакуумний насос L і досягається вакуум менш 0,1 мм ртутного стовпця, що відраховується на закритому рукаві манометра I. Робота насоса продовжується протягом години для того, щоб видалилася адсорбована пара і проконтролювалася щільність пригону. Ртуть відкачують назад у насос A під час повного видалення повітря з лінії нагнітання.

Потім ртуть піднімається насосом до верхньої контрольної лінії у верхній частині вікна E, і реєструється відлік показань насоса. Зразок тепер готовий для нагнітання ртуті. Вакуумний насос від'єднується, і відкривається кран G, що пропускає ртуть у манометр J, який повинний показувати тиск близько 10 см. Ртуть знову підганяється до контрольної точки у верхнім вікні, і її залишають у такому положенні, поки не зареєструють подальше падіння.

Відліки нагнітальних об'ємів беруться за різного тиску, причому в кожному випадку витримують час, для того щоб ртуть увійшла в пори.

Для встановлення рівноваги по камері B енергійно стукають молотком. Процедура регулювання тиску й об'єму повторюється, поки не буде досягнутий

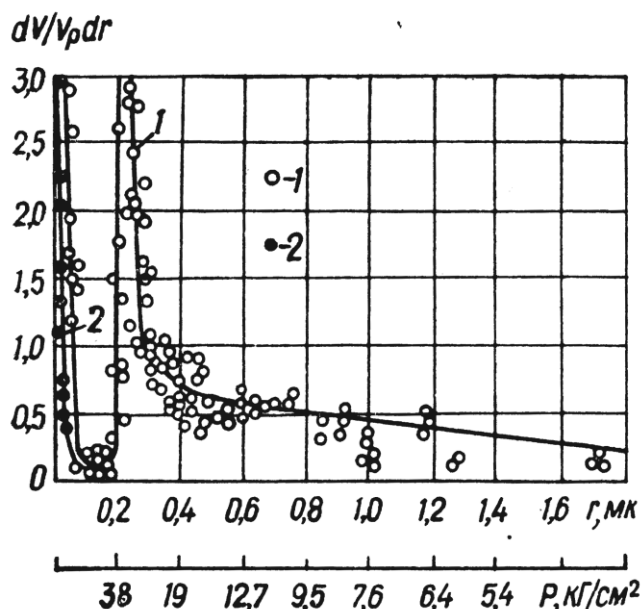


Рисунок 9.3 – Диференціальна функція розподілу пор за радіусами для натуральної шкіри (P – гідростатичний тиск, відповідний радіусам пор r)

атмосферний тиск, причому для контролю застосовують манометр J. Кран G і крани, що з'єднують манометр і вакуумний насос із системою, закривають, кран же на шляху до манометра K відкривається і азот з резервуара N під тиском проходить у систему через кран M. Це дозволяє нагнітати більше ртуті в зразок. Відліки нагнітальних об'ємів повторно беруться при різних тисках, витримують час, щоб ртуть увійшла в пори.

Криві розподілу пор за радіусами для шкіри (низ взуття) різного виду дублення (хромового, хромослинного, синтанного), узяті з різних топографічних ділянок (поли, чепрака, воротка), отримані викладеним методом, приведені на рис. 9.3 (світлі кружки). Тут же для порівняння приводиться ДФР, яка обчислена за десорбційною ізотермою (кружки зафарбовані). Основний висновок, який випливає з рис. 9.3: ДФР для натуральної шкіри не залежить від виду дублення і

топографічної ділянки.

9.2.2. Метод виштовхування інертної рідини з капілярів

Незважаючи на універсальність методу вдавнення ртуті в зразок, він має істотний недолік; тому що ртуть не змочує більшість матеріалів (за винятком заліза), то необхідно додавати до досліджуваних зразків великий тиск, що не гарантує перекручування поруватого простору. Тому нами був розроблений більш простий і доступний метод визначення диференціальної пористості по виштовхуванню інертної рідини (гасу, ксилолу) з капілярів і пор. Цей метод дозволяє визначати саме фільтруючі пори, які і обумовлюють проникність матеріалів.

Схема установки зображена на рис. 9.4.

Установка складається з балона 7 з манометром М і осередку 8 для кріплення зразка. На металеву шайбу 9, що має отвір діаметром 10 мм по центру,

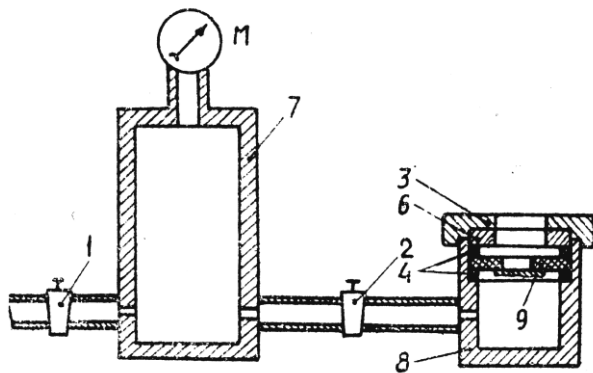


Рисунок 9.4 – Схема установки для визначення ДФР методом витискання з пор інертної рідини

наклеюється сухий зразок (кераміки чи шкіри) площею, приблизно 40 мм^2 . Гумові прокладки 4 відіграють роль ущільнення. Отвір в гумових прокладках трохи більше розмірів зразка, тому при затискуванні накладною гайкою 3, зразок не випробовує ніяких тисків, а під час дослідження надлишковий тиск, що мається в балоні, притискає зразок до металевій шайби.

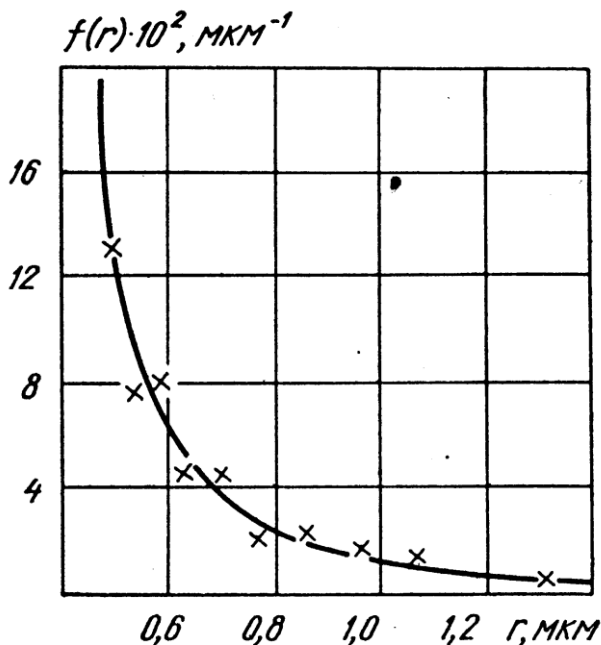


Рисунок 9.5 – ДФР шкіри хромослинного дублення (метод витискування)

Визначення диференціальної пористості виконується в такий спосіб: кран 2 закривають, а через кран 1 нагнітають повітря в балон до тиску $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$; при такому надлишковому тиску охоплюється вся макропорувата область: $r > 10^{-7} \text{ м}$. Кран 1 закривають і капають трохи га-

су (3–5 крапель) на зразок, при цьому заповнюються пори інертною рідиною. Далі відкривають кран 2 і записують показання манометра через визначені проміжки часу Δt , визначають кінетику зміни тиску $P(t)$.

Для знаходження площ перетину фільтруючих пор, що лежать в інтервалі від r до $r + \Delta r$, по експериментальній залежності $P(t)$, виходять з того, що кінетика зміни кореня квадратного з тиску через один отвір описується прямою, тобто рівнянням

$$\sqrt{P} = -\frac{C}{2}t + \sqrt{P_0}, \quad (9.14)$$

де P, P_0 – поточне і початкове показання манометра;

C – константа, що залежить від умов проведення досліду, геометрії установки; вона легко визначається розрахунковим шляхом чи експериментально, якщо замість зразка помістити металеву пластину з каліброваним отвором.

Оскільки реальні зразки мають багато наскрізних отворів (пор) і різних розмірів, то на практиці одержують криву лінію $\sqrt{P} = f(t)$. Графічно диференціюючи таку криву і знаходять площі фільтруючих пор, що відповідають інтервалам $\Delta r = r_2 - r_1$. Радіуси пор, з яких витісняється інертна рідина (гас) знаходять за формулою Лапласа:

$$r = \frac{2\sigma}{P} \cos \theta, \quad (9.15)$$

де σ – поверхневий натяг гасу (дорівнює $25 \cdot 10^3$ н/м);

$\cos \theta$ – змочування (звичайно приймається рівним 1).

Формула для обчислення площ фільтруючих пор з радіусами Δr має наступний вигляд

$$\Delta S = 12,5 \cdot 10^{-10} \frac{\Delta \sqrt{P}}{\Delta t} \text{ м}^2. \quad (9.16)$$

Вибираючи різні інтервали $\Delta \sqrt{P}$, можна за цією формулою обчислити значення ΔS , що приходяться на всі інтервали радіусів, що беруть участь у повітропроникності. Сума всіх ΔS дає загальну площу фільтруючих пор $S_n = \sum \Delta S$,

а величина $\frac{\Delta S}{S_n \Delta r} = f(r)$ являє собою середнє значення функції розподілу. ДФР,

отримана вищевикладеним методом, приведена на рис. 9.6 для зразків шкіри хромрослинного дублення.

Видно, що вона охоплює не всю макропорувату область (пори з радіусом $r = 0,5$ мкм відсутні). Для відновлення кривої, що характеризує розподіл пор, необхідно зіставити знайдений вираз для $f(r)$ з відомими в статистиці стандар-

тними розподілами випадкової величини $P(r)$. Вид функції $P(r)$ легко вибрати, якщо задатися відповідними допущеннями про характер статистики пор. Насамперед, очевидно, що $P(r)$ для шкіри повинна бути істотно асиметричною, тому що $r \geq 0$. Далі ясно (на це вказують дані на рис. 9.6), що $P(r)$, повинна швидко спадати при великих радіусах. Нарешті, функція $P(r)$ повинна мати максимум у відповідній області радіусів, що залежать від особливостей структури шкіри. Усім цим вимогам задовольняє логарифмічно нормальний розподіл, що записується

$$P(r) = \frac{0,4}{\alpha \cdot r} \exp\left[-\frac{1}{2\alpha^2} \left(\ln \frac{r}{\gamma}\right)^2\right]. \quad (9.17)$$

$$P(r) = 0, \text{ при } r \leq 0.$$

Тут одержали: для $\alpha = 0,5$ мкм, $\gamma = 0,16$ мкм.

По своєму змісту щільність розподілу випадкової величини $P(r)$ збігається з диференціальною функцією розподілу числа пор по радіусам $F(r)$, тобто

$$P(r) = F(r) = \frac{\Delta n}{n \Delta r}, \quad (9.18)$$

де n – загальне число пор у шкірі; Δn – кількість пор в інтервалі радіусів від

$r + \Delta r$.

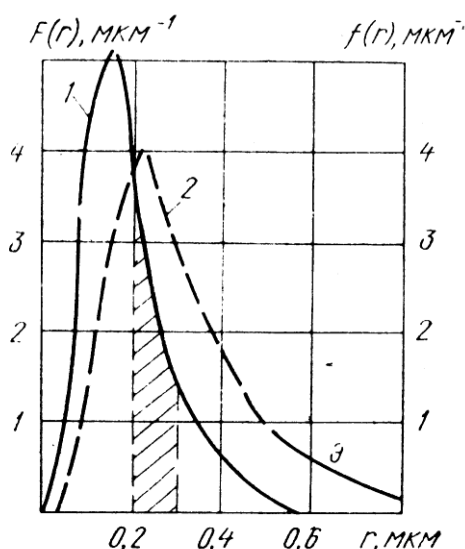


Рисунок 9.6 – Функція розподілу кількості (1) і об'єму (2) пор за радіусами у натуральній шкірі

На рис. 9.6 приведені диференціальні функції числа пор $F(r)$ (крива 1) і об'єму пор $f(r)$ (крива 2). ДФР для шкіри, яка наведена на рис. 9.5, на рис. 9.4 виглядає як суцільна ділянка кривої 2.

При зіставленні методу витискування рис. 9.5 (крива 2) і методу вдавнення ртуті (рис. 9.5) бачимо, що обидві криві мають максимум в області макропор поблизу 0,2 мкм. Надалі обидві криві плавно спадають у бік великих радіусів пор і різко у бік дрібних пор, і навіть значення $f(r)$ в інтервалі 0,3–0,8 мкм збігаються.

Якщо відома ДФР, то легко знайти відносну кількість пор у довільному інтервалі радіусів пор. Для цього необхідно від-

новити перпендикуляри із точок на осі абсцис зі значеннями r_1 і r_2 до перетинання з кривими, що характеризують ДФР. Одержувана площа (на рис. 9.6 за-

штрихована) і дає відсоткове значення кількості пор у даному інтервалі радіусів $\Delta r = r_1 - r_2$. Так, на ділянці від $r_1 = 0,2$ мкм до $r_2 = 0,3$ мкм міститься 23,5% пор від їхньої загальної кількості, в інтервалі 0,3–0,4 мкм – 9% і т.ін.

Такі результати мають важливе значення і можуть бути використані при створенні штучних шкір на основі полімерів, тому що легко підрахувати яка кількість пор повинна бути на довільній площі, якщо пористість шкіри (помітимо, що на ділянці шкіри площею 7 см², при пористості 0,22, повинно міститися $1,5 \cdot 10^7$ пор).

Для порівняння ДФР для різних матеріалів на рис. 9.7б наведена ДФР для пористої кераміки, отримана методом удавлення ртуті. Пориста кераміка виготовлялася з глинясто-шамотних мас, вона має високу проникність навіть при малих розмірах пор (0,3–0,5 мкм), володіє достатньою міцністю.

Зразки були виготовлені з маси різної тонкості помелу (10 і 2%). Кожній точці на інтегральній кривій (рис. 9.7а) з координатами $V_2 - V_1/V$, P (де P – тиск ртуті, V_1 – об'єм пор з радіусами меншими r) відповідає об'єм усіх пор, що мають розміри більші чим r . Функція розподілу пор за їхніми радіусами, яку шукали, розраховувалася за формулою

$$P(r) = \frac{P}{r} \frac{d[(V_2 - V_1)/V]}{dP} \quad (9.19)$$

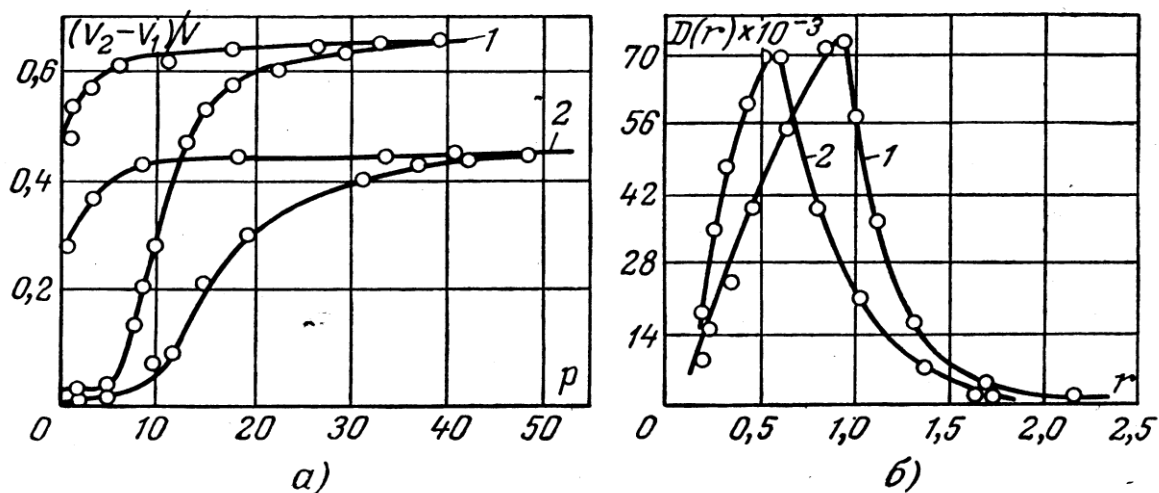


Рисунок 9.7 – Структурні характеристики пористої кераміки. а – інтегральна; б – диференціальна; 1 – тонкість помелу 10%; 2 – тонкість помелу 2%

Аналіз кривих дає наступні характеристики пористості, %: загальна пористість $\Pi_1 = 70$, $\Pi_2 = 50$; пористість, що відповідає радіусам пор, меншим за 0,9 мкм, $\Pi_1^1 = 37$, $\Pi_2^1 = 27$; пористість, що відповідає радіусам пор більшим за 0,9 мкм, $\Pi_1^2 = 33$, $\Pi_2^2 = 23$. Радіуси пор, що відповідають максимуму кривої розподілу, $r_{1max} = 0,9$ мкм, $r_{2max} = 0,55$ мкм, радіуси максимальних пор $r_1 =$

3,0 мкм, $r_2 = 2,5$ мкм.

9.3. Проникність пористих матеріалів

Проникністю називається властивість матеріалів пропускати через себе частинки повітря, пари, води. Відповідно до цього розрізняють: повітропроникність (газопроникність) паропроникність, водопроникність, пилопроникність. Проникністю володіють тільки пористі матеріали: тканини, шкіра, кераміка, папір, полімерні плівки. Вона є однією з основних властивостей при оцінці гігієнічних показників таких матеріалів як тканини, шкіра – натуральна або штучна.

Повітропроникність матеріалів. Проходження повітря через матеріал можливо при різниці тисків по обидві його сторони. Якщо з однієї сторони матеріалу тиск повітря $P_1 > P_2$, то кількість повітря (V – об'єм), яке пройшло через матеріал при даному перепаді тиску $P_1 - P_2 = h$, буде пропорційно площі (F) і часу проходження повітря (τ). Отже, повітропроникність можна визначити за формулою

$$B = \frac{V}{F \cdot \tau}, \text{ мл}/(\text{см}^2 \text{ с}). \quad (9.20)$$

Повітропроникність матеріалів залежить в основному від величини, кількості і характеру пор (тільки від фільтруючих (наскрізних) пор), тобто від загальної пористості матеріалів Π і їхньої ДФР. Чим більше в матеріалі наскрізних пор, тим більше при даному перепаді тиску його повітропроникність. Але, природно, повітропроникність не може бути більше кількості вільно переміщуваного повітря, тобто якщо замінити матеріал порожнім отвором того ж перетину.

Для практичних цілей – розробки нових технологій виробництва матеріалів – становить інтерес установлення взаємозв'язку між макроскопічними властивостями пористих матеріалів (пористістю, товщиною) і їхньою мікроструктурою (ДФР пор за розмірами, середньоквадратичним радіусом пор). А з іншої сторони необхідно знати і закони, знайдені дослідним шляхом, що характеризують ламінарний плин густої рідини чи газу через пористе середовище. Один з них – закон Дарсі.

Закон Дарсі. Якщо через горизонтально розташований зразок пористого матеріалу довжиною чи товщиною L і площею перетину F пропускати під тиском $\Delta P = P_1 - P_2$ не стисливу рідину, то витрати рідини q становлять

$$q = \frac{V}{\tau} = K \frac{F}{L\eta} \Delta P, \quad (9.21)$$

де K – коефіцієнт, що залежить від природи матеріалу, тобто визначається

характером пор у матеріалі і називається проникністю (має розмірність квадрата довжини);

η – коефіцієнт динамічної в'язкості рідини чи газу.

З формули випливає, що проникність – це властивість пористого матеріалу, що характеризує його здатність пропускати через себе рідину чи газ під дією прикладеного градієнта тиску. Проникність представляє собою провідність по відношенню до рідини чи газу. Параметр K уперше був уведений Дарсі, тому рівняння (9.21) має його ім'я (1852 р.).

Проникність є макроскопічною характеристикою пористого матеріалу. Очевидно, що проникність повинна визначатися геометрією поруватої структури матеріалу, тобто повинна бути зв'язана з його пористістю і ДФР.

Для теоретичного розрахунку проникності K звичайно використовують капілярну модель, по якій реальне тіло (матеріал) представляється у вигляді системи наскрізних капілярів різних розмірів. Підсумовуючи по всіх радіусах пор, одержують витрати рідини чи повітря. Надалі, зіставляючи отримані теоретичні вирази з емпіричним законом Дарсі, знаходять значення проникності K

$$K = \frac{\Pi \cdot \bar{r}^2}{8}, \quad (9.22)$$

де $\bar{r}^2 = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^2 f(r) dr$ – середньоквадратичний радіус пор.

Якщо підставити знайдене із капілярної моделі значення K в закон Дарсі, то для повітропроникності одержимо

$$B = \frac{V}{F \cdot r} = \frac{\Pi \cdot \bar{r}^2}{8} \frac{\Delta P}{L \eta}. \quad (9.23)$$

Ця формула зв'язує макроскопічний параметр – повітропроникність з мікроструктурою пористого матеріалу, зокрема, його пористістю, середньоквадратичним радіусом пор та товщиною. В перспективі експериментально необхідно довести межу тисків при яких можна користуватися формулою (9.23), так як вона була одержана заміною реальної пористої структури на капілярну модель.

Контрольні запитання

1. Як визначається диференціальна функція розподілу пор за радіусами (ДФР)?
2. Які методи визначення загальної та диференціальної пористості ви знаєте?
3. Яким чином можна розраховувати проникність капілярно пористих матеріалів?
4. Як формулюється закон Дарсі? Який зв'язок з проникністю капілярно-пористих тіл?
5. Яким чином визначається повітропроникність матеріалів?

Тести

1. Які методи визначення диференціальної пористості ви знаєте?
 - 1) оптичний, просочення інертними рідинами та розширення газу;
 - 2) оптичний, просочення інертними рідинами та виштовхування інертної рідини;
 - 3) удавлювання ртуті та виштовхування інертної рідини;
 - 4) удавлювання ртуті, розширення газу та виштовхування інертної рідини.
2. Які типові адсорбенти ви знаєте?
 - 1) активоване вугілля, силікагель;
 - 2) повітря та інші гази;
 - 3) вода та інші рідини;
 - 4) сажа, двоокис титану, аеросил.
3. Радіуси яких пор можуть бути заповнені водою шляхом сорбції водяної пари?
 - 1) пори, радіуси яких більші 10^{-7} м;
 - 2) пори, радіуси яких більші 10^{-9} м;
 - 3) пори, радіуси яких менші за 10^{-7} м;
 - 4) пори, радіуси яких менші 10^{-9} м.

Тема10. ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

10.1. Електропровідність твердих тіл

За класичною теорією електропровідності валентні електрони всередині металів вільні і рухаються всередині металу так, ніби позитивні іони решітки не створюють ніякого електричного поля.

Насправді справа значно складніша. Позитивно заряджені іонні вузли кристалічної решітки утворюють всередині металу електричне поле, що впливає на рух електронів провідності. ВУЗЛИ решітки розміщені у кристалі в чіткому порядку, тому утворюване ними електричне поле є періодичною функцією координат.

Періодичне електричне поле у кристалі приводить до зміни енергетичних станів електронів у твердому тілі порівняно з їх станами в ізольованих атомах. Електрони ізольованих атомів можуть бути лише в таких станах, які відповідають цілком певним дискретним значенням їхніх енергій.

У твердому тілі енергетичний стан електронів визначається не тільки їх взаємодією з ядром свого атома, а й електричним полем кристалічної решітки, тобто взаємодією з іншими атомами. Внаслідок цієї взаємодії енергетичні рівні електронів розщеплюються. Замість кожного енергетичного рівня ізольованого атома в твердому тілі, виникають енергетичні смуги, тобто енергетичний рівень розщеплюється в зону (смугу) (рис. 10.1а, б).

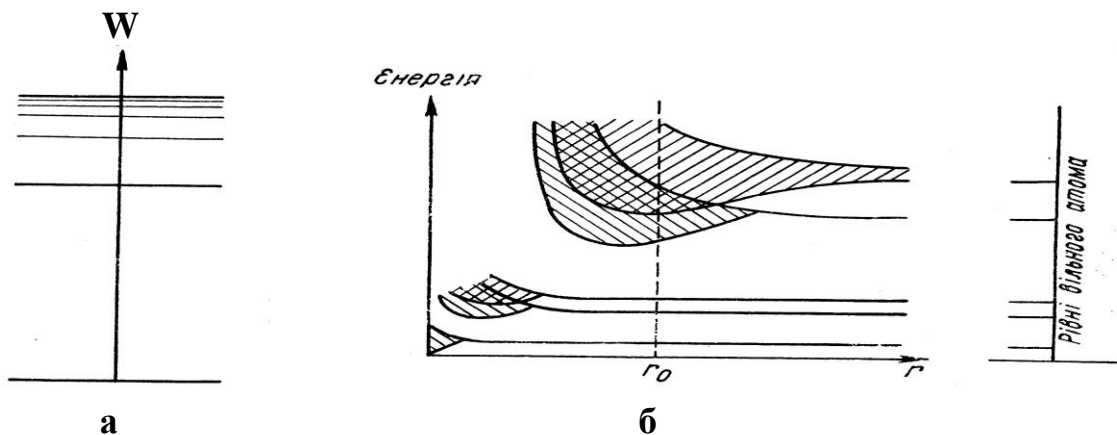


Рисунок 10.1 – Енергетична характеристика атома: а – дискретні рівні енергії в атомі; б – розщеплення рівнів енергії ізольованих атомів при їх наближенні

Кожна дозволена енергетична зона має N близьких рівнів, де N – загальна кількість атомів твердого тіла. В 1 см^3 твердого тіла міститься 10^{22} – 10^{23} атомів. Такий самий порядок має і число рівнів у зоні. Відстань між сусідніми рівнями

зони становить близько 10^{-22} еВ. Тому загальна ширина зони становить близько кількох електрон-вольт. Подібно до того, як в ізолюваному атомі дискретні рівні енергії розділені областями недозволених значень енергії, так у твердому тілі дозволені енергетичні зони розділені ділянками (зонами) заборонених значень енергії.

Із зростанням енергії ширина дозволених енергетичних зон збільшується, а ширина заборонених зон зменшується. На рис. 10.1 подано розщеплення рівнів енергії ізолюваних атомів при їх наближенні і утворенні смуг твердого тіла.

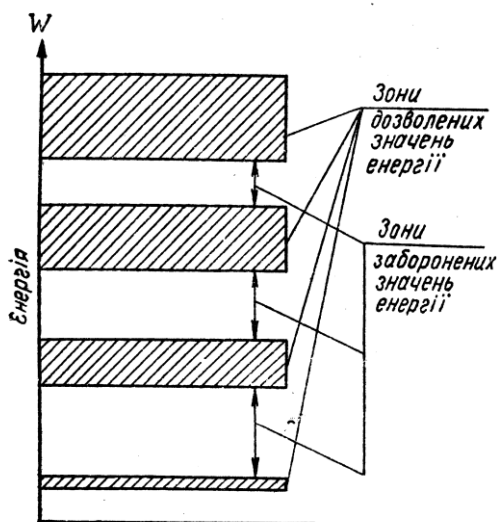


Рисунок 10.2 – Схема енергетичних зон твердого тіла

Для зображення енергетичних зон кристала використовують спрощену енергетичну схему. Схема енергетичних зон твердого тіла подана на рис. 10.2. Виходячи з того, що більшість властивостей (електричних, оптичних, магнітних) пояснюється станом валентних електронів, то на схемі відображають тільки дві зони: валентну зону, яка відповідає нормальному (не збудженому) стану валентних електронів, і наближену до неї зону збуджених атомів цих електронів – зону провідності, або збуджену зону.

В ізолюваному атомі дозволені енергетичні рівні можуть бути зайняті електронами або залишатимуться вільними. Відповідно, у твердому тілі енергетичні зони можуть мати різну «наповненість» електронами. В граничних випадках вони можуть бути цілком заповнені або зовсім вільні.

Подібно до того, як електрони в окремому атомі можуть переходити з одного енергетичного рівня на інший, так електрони в кристалах можуть переходити з однієї дозволеної зони в іншу, а також переходити всередині тієї самої зони. Щоб електрони переходили з нижньої енергетичної зони в сусідню верхню, треба витратити енергію, яка дорівнює ширині забороненої зони, що лежить між ними (енергію близько кількох електрон-вольт). Щоб електрон переходив усередині дозволеної зони, енергії потрібно дуже мало.

За зонною теорією відмінність електричних властивостей різних типів твердих тіл (діелектриків, провідників, напівпровідників) можна пояснити такими причинами: а) шириною заборонених енергетичних зон; б) різним заповненням дозволених енергетичних зон електронами.

Залежно від цих двох чинників вирішують основне питання, яке виникає

при вивченні електричних властивостей цього тіла, а саме, чи проводить тверде тіло електричний струм, чи ні. Необхідною умовою провідності твердого тіла є наявність вільних енергетичних рівнів, на які поле сторонніх сил могло б перевести електрони. При звичайних, не дуже сильних полях, можуть відбуватися переходи лише всередині зони. Тому легко вказати, коли тверде тіло може бути провідником електричного струму.

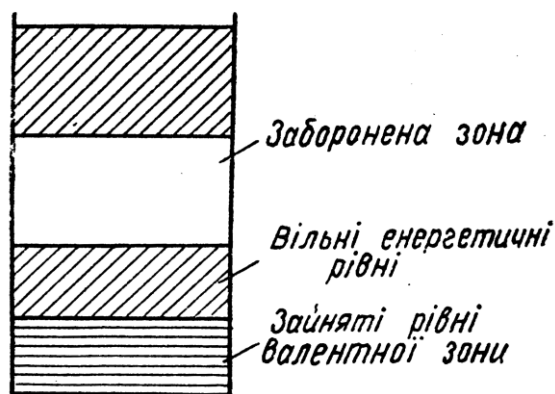


Рисунок 10.3 – Схема розташування енергетичних зон у кристалічного натрію

і другій заповненим оболонкам ізолюваних атомів відповідають цілком заповнені електронні зони. Валентні електрони утворюють зону провідності кристала, заповнену електронами лише наполовину (рис. 10.3). Електрони, розміщені в цій зоні кристала натрію, можуть брати участь у провідності. Під дією електричного поля, створеного джерелом струму, валентні електрони переходитимуть на верхні вільні енергетичні рівні, які є в зоні провідності.

Отже, коли зона заповнена валентними електронами не повністю, тверде тіло завжди буде провідником електричного струму.

При утворенні твердого кристалічного тіла зона, що виникає при розщепленні верхнього (збудженого) стану атома, може перекриватися з зоною, що виникла за рахунок розщеплення нижнього стану валентних електронів (рис. 10.1б). Це властиво для елементів другої групи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва (Be, Cd, Mg, Zn, та ін.). У цьому випадку утворюється більш широка гібридна зона, в якій розміщуються валентні електрони. Електрони заповнюють гібридну зону лише частково. Такі кристали теж є провідниками.

Таким чином, поведінка електронів у заповненій і незаповненій зонах суттєво відрізняється. Зовнішнє електричне поле в кристалі може визвати зміну в русі електронів не повністю заповненої зони і не змінить рух електронів у зоні, яка заповнена повністю. Зонна теорія пояснює поділ речовин на провідники, напівпровідники та ізолятори, насамперед, заповненням валентної зони криста-

Припустимо, що енергетичні зони твердого тіла поділені забороненими зонами відповідно до рис. 10.2. Для прикладу розглянемо металічний натрій. В ізолюваному атомі натрію є дві заповнені електронні оболонки (третя напівзаповнена), на яких перебуває відповідно 2 і 8 електронів. Одинадцятий валентний електрон атома натрію лише частково заповнює верхній енергетичний рівень атома. У кристалічному натрії першій

ла електронами. Якщо валентна зона кристала заповнена не повністю, то кристал являється провідником. Але при утворенні енергетичної зони в кристалі можливо перекриття валентної та збудженої зони. В цьому випадку гібридна зона буде заповнена не повністю і кристал буде теж провідником. Якщо в кристалі повністю заповнена валентна зона відділена від зони провідності забороненою зоною, то в відсутність зовнішнім збудженням (нагрівання, опромінювання) кристал являє собою діелектрик. Умовно прийнято, що у напівпровідників ширина забороненої зони менше трьох електронвольт. Тоді як у діелектриків ширини забороненої зони більші трьох електронвольт.

10.2. Провідникові матеріали

У залежності від питомого електричного опору і застосування провідникові матеріали підрозділяють на наступні групи: 1) метали і сплави високої провідності; 2) припої; 3) надпровідники; 4) контактні матеріали; 5) сплави з підвищеним електричним опором.

Метали і сплави високої провідності. Провідникові метали крім високої електричної провідності (малий електричний опір) повинні мати достатню міцність, пластичність, що визначає технологічність, а також корозійну стійкість в атмосферних умовах і в деяких випадках високу зносостійкість. Крім того, метал повинний добре зварюватися і піддаватися пайці для одержання з'єднання високої надійності й електричної провідності.

Практичне застосування мають хімічно чисті метали: Cu, Sn, Fe. Ці метали володіють високою електричною провідністю при мінімальному змісті домішок і дефектів кристалічних решіток. У зв'язку з цим такі метали (табл.10.1) використовують у технічно чистому виді і для досягнення максимальної електричної провідності у відпаленому стані.

Таблиця 10.1 – Електричні властивості металів за 20°C

| Властивості | Ag | Cu | Au | Al | Fe | Sn | Zn | W |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ρ , мк.Ом·м | 0,006 | 0,017 | 0,022 | 0,028 | 0,098 | 0,120 | 0,059 | 0,055 |
| α_p , °C ⁻¹ | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,006 | 0,004 | 0,004 | 0,005 |

Мідь – провідниковий матеріал (ДСТ 859-78). Найбільш чиста безкиснева мідь М006, має сумарний вміст домішок 0,01%, М0б – 0,03% і М1 – 0,1%.

Найбільш шкідлива домішка в міді – кисень. Крім погіршення провіднос-

ті кисень при відпаленні напівфабрикатів і виробів з чистої міді у водні викликає розтріскування і утрату міцності, тому зміст кисню в міді суворо обмежено.

Найбільшою електричною провідністю володіє безкиснева мідь М00б. Електричний опір такої міді близький до значення, приведену в табл.10.1. Таку мідь одержують переплавою електролітично очищеної міді в вакуумі чи переробкою катодної міді методами порошкової металургії.

Мідь зазначених марок використовують у виді прокату: дротів різних діаметрів, шин, смуг і прутків.

Прокат з міді М1 поставляється або у відпаленому, або нагартваному стані. Відпалена мідь має більш високу провідність, нагартвана – більшу міцність (табл. 10.2). Механічні властивості міді залежать від діаметра проводу. Малим діаметрам відповідають велика міцність і менша пластичність як у нагартваному, так і у відпаленому станах.

Відпалену мідь використовують для обмотувальних проводів і кабельних виробів, нагартвану для підвісних струмонесучих і контактних проводів, колекторних пластин.

Для виробів, від яких потрібна міцність вище 400 МПа, використовують латуні і бронзи з кадмієм і берилієм, що забезпечують велику міцність і зносостійкість, чим мідь, при деякій втраті електричної провідності.

Алюміній високої чистоти АД0ч, у якому загальний зміст домішок складає 0,02%, і алюміній технічної чистоти АД000, АД00, АД0, у якому домішок відповідно 0,2; 0,3; 0,5%, використовують в електротехніці (ДСТ 4784-74).

Усі домішки, так само як і в міді, знижують провідність алюмінію, що трохи нижче, ніж у міді (табл. 10.1).

Таблиця 10.2 – Механічні властивості та питомий електричний опір міді й алюмінію

| Властивості | Мідь | | Алюміній | |
|------------------|-----------|------------|------------|-------------|
| | відпалена | нагартвана | відпалений | нагартваний |
| ρ , мк.Ом·м | 0,0175 | 0,0182 | 0,0295 | 0,0295 |
| σ_B , МПа | 250–280 | 340–390 | 60 | 130 |
| δ , % | 20–30 | 0,5–2,0 | 28 | 5 |

Алюміній високої чистоти має гарну пластичність, тому з нього виготовляють конденсаторну фольгу товщиною 6–7 мкм. Технічно чистий алюміній використовують у виді дроту у виробництві кабелів і струмонесучих проводів. Алюміній поступає міді в електричній провідності і міцності, але він значно ле-

гше, більше розповсюджений у природі. При заміні мідного проводу алюмінієвим останній повинний мати діаметр у 1,3 рази більше, але маса його й у цьому випадку буде в 2 рази менше. Так само, як і мідь, алюміній використовують чи у відпаленому, чи нагартваному стані (табл.10.2).

Для струмонесучих проводів повітряних ліній електропередач з великими відстанями між опорами використовують алюмінієві сплави (Al–Mg–Si) більш міцні, ніж чистий алюміній. Легування алюмінію магнієм і кремнієм у невеликих кількостях (менш 1% кожного) трохи погіршує електричну провідність, але зміцнює сплав, практично не погіршуючи пластичність і корозійну стійкість: $\sigma_B = 350$ МПа при $\rho = 0,032$ мк.Ом · м.

Алюміній володіє високою корозійною стійкістю внаслідок утворення на поверхні захисної оксидної плівки Al_2O_3 . Ця плівка утрудняє пайку алюмінієвих проводів звичайними методами. Необхідний спеціальний припій чи ультразвукові паяльники. Місця контакту алюмінієвого проводу з мідним варто покривати лаком для захисту від атмосферної корозії. У вологій атмосфері алюміній у контакті з міддю швидко руйнується внаслідок електрохімічної корозії.

Залізо значно уступає міді й алюмінію по провідності, але має велику міцність, що в деяких випадках виправдує його застосування як провідникового матеріалу.

У таких випадках використовують низько-вуглецеві якісні сталі зі змістом вуглецю 0,1–0,15%, а також сталі звичайної якості. Ці сталі забезпечують досить високу міцність $\sigma_B = 300–700$ МПа і йдуть на виготовлення шин, трамвайних рейок, рейок метро і залізниць з електричною тягою. Перетин проводу визначається не електричною провідністю, а механічною міцністю матеріалу.

Біметалічний провід (сталевий провід, покритий міддю) використовують при передачі перемінних струмів підвищеної частоти. Така конструкція дозволяє зменшити електричні втрати, зв'язані з феромагнетизмом заліза, і витрати дефіцитної міді. Провідність визначає метал зовнішнього шару, тому що струми підвищеної частоти внаслідок скін-ефекту поширюються по зовнішньому шарі проводу. Серцевина зі сталі сприймає силове навантаження. Покриття створюється гальванічним способом чи плакуванням. Зовнішній мідний шар охороняє залізо від атмосферної корозії.

Біметалічний провід використовують у лініях зв'язку й електропередачі. Крім цього, з біметалічного матеріалу виготовляють шини для розподільних пристроїв, різні частини електричних апаратів, що проводять струм.

Припої. Сплави, використовувані при пайці металів високої провідності, – припої повинні забезпечувати невеликий *перехідний опір* (опір контакту).

Розрізняють припої двох типів: для низькотемпературної пайки, що ма-

ють температуру плавлення до 400°C, і для високотемпературної пайки з більш високою температурою плавлення. Для одержання гарного з'єднання припій повинний мати більш низьку температуру плавлення, чим метал, що піддається пайці; у розплавленому стані припій повинний добре змочувати поверхні. Температурні коефіцієнти лінійного розширення металу і припою повинні бути близькі.

Для цих цілей використовують припої на основі Sn, Pb, Zn, Ag, що мають гарну електричну провідність. Сплави цих металів утворюють евтектичні суміші, електричний опір яких мало відрізняється від металів, що утворюють сплав.

У приладобудуванні для *низькотемпературної пайки* застосовують олов'яно-свинцеві й олов'яно-цинкові припої. Сплави олова і свинцю утворюють діаграму стану евтектичного типу з твердими розчинами обмеженої розчинності. Сплав евтектичного типу (склад 61% Sn і 39% Pb) має низьку температуру плавлення 183°C і гарну рідко текучість, що забезпечує якісне формування шва і високі механічні властивості. Такий сплав позначають ПОС-61. Застосовують також сплави доевтектичного ПОС-18, ПОС-30, ПОС-40, ПОС-50 і заевтектичного ПОС-90 складів. Цифра в марці вказує на зміст олова. Припої такого типу мають перехідний електричний опір $\rho = 0,14\text{--}0,21$ мк. Ом·м і застосовуються для пайки дуже тонких проводів з міді і мідних сплавів, а також у тих випадках, коли неприпустиме високе нагрівання в зоні пайки.

Сплави олова і цинку також утворюють діаграму евтектичного типу. Найкращим припоєм є сплав ПОЦ-90, що відповідає евтектичному складу: 90% Sn і 10% Zn. Сплав має саму низьку температуру плавлення 199°C із усіх сплавів цієї системи. Сплави ПОЦ-70, ПОЦ-60, ПОЦ-40, так само як і ПОЦ-90, використовують для пайки алюмінію і його сплавів. У тих випадках, коли потрібна дуже низька температура (< 100°C) нагрівання, для пайки використовують сплави вісмуту зі свинцем, оловом, кадмієм. У процесі сплавки метали утворюють між собою легкоплавкі потрійні і більш складні евтектики, чим і пояснюється низька температура плавлення сплавів. Слід зазначити, що такі припої не забезпечують високої міцності з'єднання. Крім того, сплави з вісмутом крихкі.

Припої для *високотемпературної пайки* забезпечують більш міцні з'єднання, чим припої для низькотемпературної пайки, тому що унаслідок високої температури нагрівання відбувається взаємна дифузія елементів основного металу і припою. Перехідний електричний опір таких припоїв нижче, ніж низькотемпературних припоїв.

У якості високотемпературних припоїв використовують мідь, мідно-цинкові і мідно-фосфористі припої, а також припої, що містять срібло. Мідно-цинкові припої ПМЦ-36, ПМЦ-48, ПМЦ-54 (цифра вказує зміст міді) мають пе-

рехідний електричний опір у межах 0,03–0,04 мк.Ом·м, температура плавлення їх при збільшенні змісту міді зростає від 825 до 880°C. Застосування мідно-фосфористих припоїв ПМФ-7 (цифра вказує процентний уміст фосфору) дозволяє вести пайку міді без флюсу, що практично зручніше і простіше.

Припої, що містять срібло, дуже технологічні, тому що володіють гарною розчинністю і змочуванням; придатні для пайки будь-яких металів і сплавів, забезпечують з'єднання з гарними механічними властивостями і мають невисокий перехідний опір. Крім срібла, зміст якого вказує цифра в маркуванні, припої містять мідь чи мідь з цинком. У припоях ПСр–72, ПСр–61, ПСр–45, ПСр–10 перехідний опір зростає від 0,022 до 0,065 мк.Ом·м. Температура плавлення відповідно змінюється від 779 до 920°C.

10.3. Діелектрики

Діелектриками називають речовини, у яких валентна зона відділена від зони провідності широкою зоною заборонених енергій. Найважливішими твердими діелектриками є кераміка, полімери і скло. У них переважає іонний чи ковалентний тип зв'язку, немає вільних носіїв зарядів. Їх питомий електричний опір дорівнює 10^{12} – 10^{20} Ом·м. Електричні властивості діелектрика визначають область його застосування; при цьому приймаються до уваги механічні властивості матеріалу, його хімічну стійкість і інші параметри. Характерною рисою діелектрика є здатність *поляризуватися* в електричному полі. Сутність поляризації полягає в зсуві зв'язаних електричних зарядів (вільних зарядів у діелектрика немає) під дією електричного поля. Трагування властивостей кристалічних діелектриків у сучасній фізиці істотно відрізняється від класичних. Як відомо молекула речовини в цілому нейтральна. Однак це не означає, що молекули речовини не мають електричних властивостей. Якщо замінити всі позитивні заряди ядер молекули одним сумарним зарядом, що перебуває в центрі ваги позитивних зарядів, а всі негативні заряди – одним сумарним негативним, що перебуває в центрі ваги негативних зарядів, тоді в першому наближенні можна розглядати молекулу діелектрика як диполь, що складається із зарядів $+q$ і $-q$. Відомо, що такий диполь має електричний момент і створює електричне поле. Отже молекула речовини може створювати в навколишньому просторі електричне поле.

У молекулах деяких діелектриків (H_2 , N_2 , CCl_4 , вуглеводні та ін.) електрони розміщені симетрично навколо ядер. У цих молекулах центри ваги позитивних і негативних зарядів, коли немає зовнішнього електричного поля, збігаються, і дипольний момент молекули дорівнює нулю. Тому молекули таких діелек-

триків називають *неполярними*. Якщо ж неполярну молекулу діелектрика помістити у зовнішнє електричне поле, то в ній індукується (наводиться) дипольний момент, тим більший чим більша напруженість електричного поля.

Велику групу діелектриків (H_2O , NH_3 , HCl , CH_3Cl та деякі інші) становлять речовини, в молекулах яких електрони розміщені несиметрично відносно ядер. У таких молекул центри ваги позитивних і негативних зарядів не збігаються, і молекули цих діелектриків характеризуються наявністю сталого дипольного електричного моменту, який визначається їхньою структурою. Молекули цього типу називають *полярними*. Якщо діелектрик з полярними молекулами не перебуває у зовнішньому електричному полі, то внаслідок безладного теплового руху молекул вектори їхніх дипольних моментів зорієнтовані хаотично. Тому векторна сума дипольних моментів усіх молекул, що перебувають у довільному об'ємі діелектрика, дорівнює нулю.

Іншу картину спостерігають, якщо внести діелектрик в електричне поле. Під дією поля полярні молекули діелектрика (жорсткі диполі) намагаються повернутися так, щоб вектори їхніх дипольних моментів збіглися з напрямком вектора напруженості електричного поля. Однак тепловий рух молекул заважає розміщенню їхніх векторів дипольних моментів вздовж поля. Внаслідок спільної дії обох цих причин у діелектрику переважає орієнтація дипольних моментів молекул вздовж поля. Ця орієнтація буде тим повнішою, чим сильніше електричне поле в діелектрику і чим слабший тепловий рух молекул, тобто чим нижче температура. Цей процес називають *орієнтаційною поляризацією* діелектрика з полярними молекулами. Найбільш важливими видами поляризації є *дипольно-орієнтаційна, електронна, іонна і мимовільна (спонтанна)*.

Неполярні молекули набувають в електричному полі індукованих дипольних моментів за рахунок деформації електронних орбіт. Дипольний момент пружного диполя утворюється в кожній частинці, причому в не дуже сильних полях і при не дуже великій густині речовини. Дуже важливо, що електричні дипольні моменти наводяться в таких молекулах завжди у напрямі дії електричного поля, незалежно від температури діелектрика і пов'язаного з нею теплового руху. Тепловий рух, хаотично розкидаючи пружні диполі, не впливає на зміщення центрів ваги позитивних і негативних зарядів у молекулах під дією електричного поля. У цьому випадку відбувається *електронна поляризація* діелектрика. Таким чином, електронна поляризація викликається деформацією електронних оболонок атомів, які перебувають у електричному полі, і виникає у неполярних молекул. Електрони зміщуються майже миттєво, час установлення поляризації мізерно малий (10^{-15} с), і тому вона не залежить від частоти.

У кристалічних діелектриках, які мають кубічні іонні кристалічні решіт-

ки (наприклад, NaCl, CsCl), під дією електричного поля всі позитивні іони зміщуються у напрямі напруженості електричного поля, а всі негативні іони – у протилежному напрямі. При цьому всередині кристала у кожній одиниці об'єму перебуває однакове число позитивних і негативних іонів, а на кожній з двох протилежних граней обмеженого кристала, перпендикулярних до вектора напруженості електричного поля, містяться іони якого-небудь одного знака. Такий вид поляризації називають *іонною поляризацією*. Час встановлення іонної поляризації дуже малий (10^{-13} с), і тому вона також не залежить від частоти.

Таким чином, дія зовнішнього електричного поля завжди призводить до деякої деформації молекули і виникнення індукованого дипольного моменту. Мірою поляризації є *діелектрична проникність* ϵ . Вона оцінюється відношенням ємностей C_d/C_0 конденсатора. Ємність C_d визначається, коли між пластинами конденсатора знаходиться діелектрик, а ємність C_0 – коли замість діелектрика вакуум.

У твердому діелектрику може одночасно виявляється кілька видів поляризації, що у сумі визначають величину ϵ і її залежність від температури і частоти поля. Конструкційні діелектрики загального призначення мають невелике значення ϵ – до 10–12. Діелектрики, що використовуються в конденсаторах, повинні мати високі значення ϵ , щоб збільшити ємність конденсатора. У конденсаторних діелектриках ϵ міняється від 12–15 до 10^5 .

У неполярних діелектриків ϵ не набагато більше 2, а у полярних – у кілька разів більше. Повороти диполів при накладенні поля, чи їх повернення до неупорядкованого стану після зняття поля, вимагають подолання деякого опору молекулярних сил. Ця поляризація з'являється і зникає значно повільніше електронної чи іонної поляризації, тому ϵ залежить від частоти зовнішнього електричного поля.

При нагріванні діелектрична проникність ϵ змінюється, температурний коефіцієнт ϵ (ТК ϵ) приймає значення від -1300 до $3000 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Негативний ТК ϵ мають діелектрики з електронною поляризацією; при нагріванні збільшується їхній об'єм і відповідно зменшується щільність зарядів. Діелектрики з іонною поляризацією мають позитивний ТК ϵ . При нагріванні поляризація збільшується (ϵ зростає) аж до верхньої границі робочого інтервалу температур. Це пояснюється ослабленням притягання між іонами і збільшенням їхнього зсуву. Особливо сильно підвищується поляризація, коли іони починають зміщатися на відстані більші між іонних. У цьому випадку поляризація залежить від частоти, устанавлюється повільно за 10^{-5} – 10^{-3} с і називається іонно-релаксаційною.

Зміни дипольно-орієнтаційної поляризації при нагріванні визначаються співвідношенням міжмолекулярного притягання і теплового руху. Ослаблення притягання полегшує орієнтацію диполів, а посилення теплового руху їй заважає. У зв'язку з цим поляризація спочатку збільшується до деякого максимуму, а потім зменшується.

Мимовільна (спонтанна) поляризація спостерігається тільки в одного класу діелектриків – *сегнетоелектриків*. Вони мають своєрідні електричні властивості. Свою назву сегнетоелектрики дістали від першої дослідженої речовини цього типу – сегнетової солі $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Властивості сегнетової солі були вивчені групою працівників під керівництвом І.В. Курчатова. Представником сегнетоелектриків є також титанат барію – BaTiO_3 , досліджений Б.М. Вулом та його співробітниками. Характерна особливість сегнетоелектриків полягає в тому, що у певному температурному інтервалі різко зростає відносна діелектрична проникність. При температурах близько 120°C діелектрична проникність має величини, що наближаються до 2000. Відносна діелектрична проникність ϵ сегнетоелектриків залежить від напруженості E електричного поля в речовинах, тоді як в інших діелектриках ϵ не залежить від E .

Для сегнетоелектриків, як і для діелектриків з полярними молекулами, характерне явище насиченості, яке полягає в тому, що, починаючи з деякого досить великого значення напруженості поля E , вектор поляризації не змінюється.

Значні величини відносної діелектричної проникності, які спостерігаються в сегнетоелектриків, зумовлені особливостями процесу поляризації в цих речовинах. Виявляється, що монокристал сегнетоелектрика поділено на кілька самочинно поляризованих областей – *доменів*. Ця самочинна (спонтанна) поляризація є наслідком орієнтації дипольних моментів усіх молекул усередині домену в деякому певному напрямі. Однак, коли зовнішнього поля немає, області спонтанної поляризації розміщуються так, що електричні дипольні моменти різних доменів компенсують один одного, і середня поляризація досить великого монокристала або полікристала дорівнює нулю. Якщо внести кристал сегнетоелектрика у зовнішнє електричне поле, відбувається переорієнтація електричних моментів доменів і весь кристал виявляється поляризованим.

Дослід показує, що спонтанна орієнтація дипольних моментів, яка приводить до утворення доменів, відбувається в сегнетоелектриків у певному температурному інтервалі між так званими *точками Кюрі* – верхньою і нижньою. Для сегнетової солі $T_{\text{вер.}} = 298 \text{ K}$, а $T_{\text{ниж.}} = 258 \text{ K}$. При температурі, що дорівнює верхній точці Кюрі, сили взаємодії між диполями вже не можуть протидіяти тепловому руху, внаслідок чого порушується орієнтація в областях спонтанної

поляризації. Поблизу точки Кюрі в сегнетоелектриках спостерігається також різке підвищення теплоємності речовини. Перетворення сегнетоелектриків у звичайний полярний діелектрик, що відбувається в точці Кюрі, є прикладом фазового переходу другого роду. Вище точки Кюрі є неупорядкована фаза, причому діелектрик не поляризований, коли немає зовнішнього поля. Нижче точки Кюрі є впорядкована фаза, яка характеризується наявністю спонтанної поляризації в доменах.

При охолодженні сегнетоелектрика нижче точки Кюрі, мимовільно, без зовнішніх впливів, виникає поляризація, тобто орієнтація дипольних моментів вдовж електричного поля. Об'єм сегнетоелектрика розбивається на домени, у кожному з яких речовина сильно поляризована. У відсутність електричного поля домени розташовані безладно, і сумарна поляризація дорівнює нулю. При накладенні поля поляризація збільшується нелінійно завдяки переорієнтації доменів. При циклічній зміні поля від $+E$ до $-E$ виникає петля гістерезиса (рис. 10.4а). Коли напруженість поля зростає, поляризація досягає насичення; при

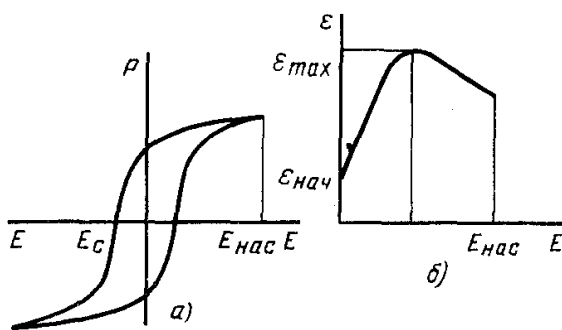


Рисунок 10.4 – Залежність поляризації P (а) і діелектричної проникності ϵ (б) сегнетоелектрика від напруженості поля E

цьому ϵ збільшується до максимального значення і знову зменшується. За аналогією з феромагнетиками напруженість поля, при якій міняється напрямок поляризації, називається коерцитивною силою. Коли $E_c < 0,1$ МВ/м, сегнетоелектрик є м'яким; коли $E_c > 1$ МВ/м, матеріал жорсткий. Відомо близько 500 сегнетоелектриків. Вони належать до класу активних діелектриків, що використовуються для генерації і перетворення елект-

ричних сигналів (модуляції), для виготовлення конденсаторів великої електроємності і невеликих розмірів. Між електричними, механічними, тепловими й іншими властивостями сегнетоелектриків існують нелінійні залежності. Значення властивостей поблизу точки Кюрі мають максимуми чи мінімуми. Зокрема, максимальне значення ϵ досягається біля точки Кюрі.

Електропровідність твердих діелектриків зв'язана з появою в них вільних іонів чи електронів. Основне значення має іонна провідність, обумовлена домішками.

Електропровідність діелектрика підрозділяють на об'ємну (наскрізну) і поверхневу. Кожна з них характеризується своїм питомим електричним опором – об'ємним ρ_v (Ом · м) і поверхневим ρ_s (Ом). Діелектрики мають високий питомий об'ємний електричний опір ($\rho_v \geq 10^{12}$ Ом·м). При нагріванні воно зни-

жується в результаті росту рухливості іонів.

Поверхневий електричний опір ρ_s залежить як від сполуки і структури діелектрика, так і стану його поверхні і вологості середовища. Забруднення і волога на шорсткуватій чи пористій поверхні утворюють провідну плівку, діелектрик може цілком втратити ізоляційні властивості, хоча його об'ємний електричний опір при цьому залишиться високим. Для підвищення поверхневого електричного опору поверхню виробів прагнуть зберегти чистою і гладкою, використовуючи для цього покриття – лаки й емалі.

Діелектричні втрати являють собою частину енергії електричного поля, що перетворюється всередині діелектрика в теплоту і нагріває його. При частотах понад 20 кГц величина втрат стає одним з найважливіших параметрів діелектрика. Для визначення втрат діелектрик зручно розглядати як конденсатор у ланцюзі змінного струму (рис. 10.5). В ідеального конденсатора кут зрушення фаз між струмом I і напругою U дорівнює 90° , тому активна потужність $P = I \cdot U \cos \varphi$ дорівнює нулю. Діелектрик не є ідеальним конденсатором, і кут зрушення фаз у нього менше 90° на кут δ . Цей кут називають кутом діелектричних утрат. Тангенс кута δ і діелектрична постійна ϵ характеризують питомі втрати (на одиницю об'єму діелектрика), Вт/м³:

$$P = \kappa \cdot E^2 f \epsilon \operatorname{tg} \delta, \quad (10.1)$$

де κ – коефіцієнт; E – напруженість електричного поля, В/м; f – частота електричного поля, Гц.

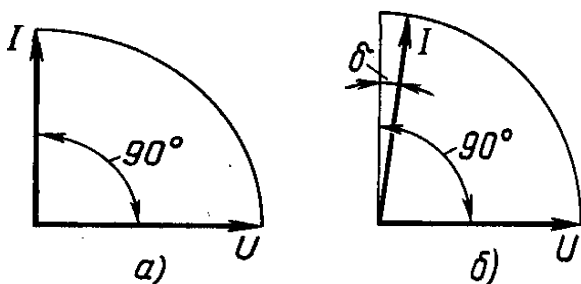


Рисунок 10.5 – Векторні діаграми ідеального (а) і реального (б) діелектрика

Добуток $\epsilon \operatorname{tg} \delta$ називають коефіцієнтом діелектричних утрат. За величиною $\operatorname{tg} \delta$ діелектрики підрозділяють на низькочастотні ($\operatorname{tg} \delta = 0,1-0,001$) і високочастотні ($\operatorname{tg} \delta < 0,001$). До основних джерел утрат діелектрика відносяться його поляризація й електропровідність, електропровідність, іонізація газів у на-

явних порах і неоднорідність структури через домішки і включення.

Електрична міцність характеризується опором пробою. Це необоротне руйнування твердого діелектрика під дією поля і втрата ним ізолюючих властивостей. Електричною міцністю чи пробивною напруженістю $E_{\text{пр}}$ називається відношення пробивної напруги $U_{\text{пр}}$ до товщини діелектрика в місці пробою. Розрізняють три види пробою: електричний, тепловий і електрохімічний.

Електричний пробій виникає внаслідок ударної іонізації наростаючою

лавиною електронів. Пробій настає майже миттєво (за 10^{-7} – 10^{-8} с) під дією поля великої напруженості (понад 1000 МВ/м) незалежно від нагрівання діелектрика. Звичайно діелектрик пробивається при включенні напруги чи при його різкому стрибку.

Тепловий пробій настає при комбінованому впливі поля і нагрівання, при чому пробивна напруженість $E_{пр}$ через підвищення температури діелектрика знижується. Чим краще відвід теплоти в навколишнє середовище, тим нижче температура діелектрика і вище $E_{пр}$. Тепловий пробій прискорюється при підвищенні частоти (тому що при цьому зростають діелектричні утрати) і уповільненні тепловідводу.

Електрохімічний пробій настає при тривалій дії електричного поля, що супроводжується необоротними змінами в структурі діелектрика і зниженні його електричної міцності.

По хімічному складі діелектрики розділяють на *органічні і неорганічні*. До органічних відносяться полімери, гума, шовк; до неорганічних – слюда, кераміка, скло, ситали.

По електричним властивостям діелектрики підрозділяють на низькочастотні (електротехнічні) і високочастотні (радіотехнічні).

Для електроізоляційних матеріалів вирішальне значення має їхня здатність без збитку для властивостей витримувати нагрівання протягом тривалого часу. По стійкості до нагрівання діелектрики розділяють на сім класів (ГОСТ 8865-70), позначених У, А, Е, В, Ф, Н, С. У класі У об'єднані найменш стійкі целюлозні, шовкові і полімерні матеріали, для них робоча температура не перевищує 90°C . Самими стійкими до нагріву є матеріали класу С – слюда, кераміка, скло, ситали а також поліаміди і фторопласт-4. Вони витримують тривале нагрівання 180°C і вище.

Великий вплив на властивості діелектриків роблять гігроскопічність і вологопроникність. Утворення струмопровідникових плівок на поверхні й у товщі виробів знижує ізолюючу здатність і може закінчитися пробоем. Найбільше гігроскопічні матеріали з порами і капілярами на поверхні – папір, звичайна пориста кераміка, шаруваті пластики. Проникність для водяних пар винятково важлива для просочувальних, заливальних і інших захисних матеріалів. Діаметр молекули води дорівнює всього $2,5\text{--}10^{-10}$ м, і водяна пара проходить крізь дрібні пори. Щільні, непористі матеріали не пропускають водяні пари і не гігроскопічні. До них відносяться: ситали, малолужне скло, вакуумно-густа кераміка, епоксидні пластмаси і неполярні полімери. Для виробів з гігроскопічних діелектриків використовують просочення, захищають поверхні лаками, глазур'ю і т.п.

Міцність діелектриків і особливості їхніх механічних властивостей є додатковим критерієм вибору матеріалів. Кераміка, скло і ситали – найбільш міцні діелектрики. Характерною рисою їх є крихкість; їхня міцність на стиск у кілька разів більше міцності на вигин. Межа міцності на вигин дорівнює 30–300 МПа, збільшуючись до 500 МПа в ряду ситалів. Для крихких діелектриків важливо враховувати теплове розширення, особливо коли мова йде про роботу в умовах швидких змін температури чи про сполуку діелектриків з металами. Температурні коефіцієнти лінійного розширення кераміки і тугоплавкого скла не перевищують $8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, у легкоплавких стеклах він дорівнює $(15 \dots 30) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, а в ситалів у залежності від хімічного складу – $(4 \dots 31,5) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Особливо велике теплове розширення органічних діелектриків – $(60 \dots 100) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, але в пластмасах з неорганічними наповнювачами воно приблизно таке ж, як у металевих сплавів. Крім того, органічні діелектрики досить пластичні, для них термічні напруги не настільки небезпечні.

Стабільність структури і властивостей діелектриків визначає терміни їхньої експлуатації. Найбільшу стабільність мають кераміка і ситали, у стеклах під впливом поля мігрують іони лужних металів і утворюються електропровідні містки. Додатки РbO і BaO збільшують стійкість скла проти електрохімічного пробою, з'язаного з міграцією іонів лужних металів. Органічні діелектрики руйнуються при комбінованій дії нагрівання, окислювання на повітрі й іонізації, тому їхній термін служби менший, ніж у кераміки чи скла. Більшість пластмас під дією розрядів обвуглюється і втрачає ізолюючу здатність. Цього недоліку позбавлені полістирол, органічне скло, фторопласти і кремнійорганічні пластики. Серед діелектриків самими важливими є керамічні матеріали й особливо сегнетокераміка. Кераміка має найбільш різноманітні електричні властивості (табл. 10.1), майже не піддана старінню і стійка до нагрівання.

Настановна кераміка застосовується для виготовлення ізоляторів, колодок, плат, каркасів, котушок і т.п. Вона повинна мати низькі втрати, гарні електроізоляційні властивості і міцність.

Для роботи при низьких частотах використовують електрофарфор, який дешевий і має непогані електричні властивості. Його недолік – великі втрати, що різко зростають при нагріванні вище 200°C , і низька механічна міцність. Недоліки електрофарфору пов'язані із властивостями скла, якого в ньому міститься досить багато.

Основним матеріалом, використовуваним для виготовлення деталей, призначених для роботи при високих частотах, є стеатит, що одержують з тальку. Стеатити не містять шкідливих домішок, їхні властивості стабільні до 100°C . Вони легко пресуються, при випалі дають усадку всього 1–2% і викори-

стовуються для деталей із щільною і пористою структурою і точними розмірами. На відміну від інших видів кераміки стеатит задовільно ріжеться (після попереднього випалу). Недоліки стеатиту – розтріскування при швидких змінах температури і труднощі випалу.

Конденсаторна кераміка повинна мати велику ϵ , що забезпечує підвищену питому ємність, низькі втрати і малий ТК ϵ . Застосування такої кераміки збільшує надійність роботи і теплостійкість конденсаторів, зменшує їхні розміри.

Конденсаторна кераміка, застосовувана за високих частот, не повинна мати дуже великі значення ϵ щоб уникнути втрат. Для високочастотних конденсаторів застосовують ультрафарфор, стеатит, але кращі властивості має кераміка на основі TiO_2 . Цю кераміку підрозділяють на дві групи: тіконди (Т-60, Т-80, Т-150) і термоконди (Т-20, Т-40), цифра в них указує значення ϵ . У тікондах основним видом кристалів є рутил – найбільш щільна модифікація TiO_2 .

Чим більше зміст TiO_2 у кераміки, тим вище значення ϵ і ТК ϵ . Основна область застосування тікондів – теромкомпенсуючі конденсатори. Термоконди поряд з TiO_2 містять ZrO_2 і інші добавки. Вони мають низькі значення ТК ϵ і використовуються для конденсаторів високої стабільності.

Краща конденсаторна кераміка, яка застосовується при низьких частотах, – сегнетокераміка, тому що має великі значення ϵ . Недоліками сегнетокераміки є порівняно великі втрати і невисока електрична міцність. Сегнетокераміку підрозділяють на матеріали з невеликою і великою нелінійністю.

У матеріалів першої групи ϵ у всьому інтервалі робочих температур і напруженостей поля змінюється не більше ніж на 30%. Різні марки кераміки цієї групи відрізняються одна від одної значенням $\epsilon = 1000 - 7500$ і положенням температурного максимуму ϵ . У матеріалів другої групи залежність ϵ від напруженості поля характеризується коефіцієнтом нелінійності K . Він дорівнює відношенню $\epsilon_{\text{мак}}$ до $\epsilon_{\text{поч}}$, визначеному у слабкому полі (2–5 В/м).

Матеріали з великою нелінійністю використовують у варикондах – конденсаторах змінної ємності.

При одночасній дії постійних і перемінних полів ϵ стає мінливою і її значення визначається співвідношенням напруженостей полів. Чим більше напруженість постійного поля, тим краще орієнтовані домени і слабкіше дія перемінного поля на поляризацію.

Задане значення ϵ одержують відповідним вибором постійної і перемінної напруг, прикладених до конденсатора. Змінюючи постійну чи перемінну напругу, можна змінити ємність конденсатора в кілька разів (у межах, обумовлених коефіцієнтом нелінійності). Вариконди використовують у підсилювачах,

дільниках, множниках частоти й інших пристроях.

П'єзоелектрики – речовини, у яких під дією механічних напруг виникає поляризація (прямий п'єзоэффект) і під дією електричного поля змінюються розміри (зворотний п'єзоэффект). До п'єзоелектриків відносяться поляризовані сегнетоелектрики з залишковою поляризацією, а також кристали, що не мають центра симетрії.

До таких кристалів належать кварц, турмалін, сегнетова сіль, цукор, цинкова обманка, титанат барію та інші. П'єзоелектричний ефект, який у 1880 р. відкрили брати Жак і Поль Кюрі, полягає в тому, що на гранях деяких кристалів при їх стисканні виникають електричні заряди, подібні до поляризаційних.

В основі п'єзоэффекту лежить зсув іонів у кристалічних решітках при пружній деформації. П'єзоэффект анізотропний і характеризується зарядом, що з'являється на поверхні пластин п'єзоелектрика під дією одиничної сили–п'єзомодуль.

Від п'єзоелектриків вимагають високі значення п'єзомодуля і малі втрати. Сегнетокераміка має п'єзомодулі біля 10^{-10} Кл/Н, що на один-два порядків більше, ніж у кварцу.

Структура п'єзокераміки – тверді розчини на основі титанату барію (ТБС і ТБКС), ніобата барію (НБС), ніобата і титанату свинцю (НТС).

10.4. Напівпровідники

10.4.1. Власна провідність напівпровідників

Між металами, які мають питомий опір 10^{-6} – 10^{-2} Ом·м, і діелектриками з питомим опором 10^8 – 10^{13} Ом·м є багато матеріалів, що належать до напівпровідників, питомий опір яких змінюється в широкому інтервалі: від 10^{-5} до 10^8 Ом·м. Окиси металів, сульфіді, телуриди і селеніди багатьох металів мають напівпровідникові властивості. Але типовими представниками напівпровідників є германій, кремній і телур.

Германій – це один з напівпровідникових елементів, який найбільш широко використовують. У кристалі германію електрони сусідніх атомів вступають у хімічні або ковалентні зв'язки, так що «вільних» електронів при $T = 0^\circ\text{K}$ у чистому германію немає. 32 електрони вільного атома германію розташовані так, що на зовнішній оболонці є 4 валентних електрони. З рис. 10.6 видно, що валентні електрони атомів у кристалі германію перебувають у хімічному зв'язку. Тому чистий германій має бути добрим ізолятором. Германій дуже розсіяний у природі і тому досить дорогий.

Велике значення у сучасній напівпровідниковій техніці має кремній. 14 електронів атома кремнію розміщені так, що чотири з них, як і в германії, перебувають на зовнішній оболонці. Вони також вступають у хімічні зв'язки з електронами сусідніх атомів.

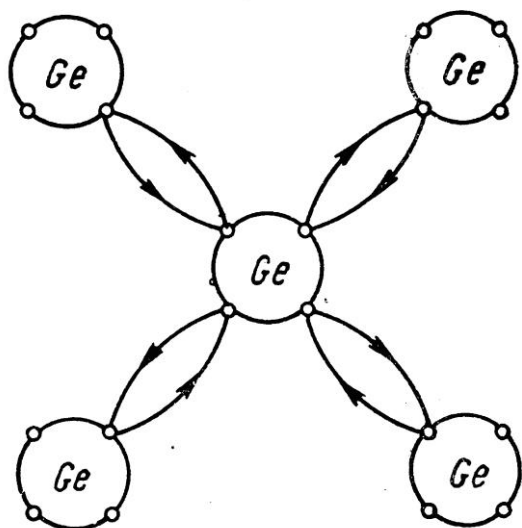


Рисунок 10.6 – Схема зв'язку валентних електронів атомів у кристалі германію

Щоб виникла так звана власна провідність чистого напівпровідника, треба електрони з нижньої заповненої зони перекинути у зону провідності. Для цього потрібно витратити енергію, яка принаймні дорівнює ширині забороненої зони. Цю величину вважають найважливішою характеристикою електричних властивостей напівпровідника і називають енергією активізації власної провідності.

Якщо в електрично нейтральній речовині один з електронів залишає своє місце і переходить в інше, то в місці, яке він залишив, виникає залишок позитивного заряду, або, як кажуть, «позитивна дірка».

Ця «дірка» поводить себе як позитивний заряд, який за величиною дорівнює заряду електрона. На місце, звільнене електроном («дірку»), може перейти сусідній електрон, а це рівнозначно тому, що перемістилася й позитивна дірка: вона виникне в іншому місці, звідки перемістився електрон.

У зовнішньому електричному полі електрони рухаються в бік, протилежний напрямку напруженості електричного поля. Позитивні дірки прямують в напрямку напруженості електричного поля, тобто в той же бік, куди під дією електричного поля переміщувався позитивний заряд.

Електропровідність напівпровідника, зумовлену переміщенням «дірок», називають дірковою провідністю. Процес переміщення «дірок» у напрямку напруженості зовнішнього електричного поля, а електронів – у протилежному напрямку відбувається по всій масі напівпровідника. Усе сказане стосується хімічно чистих напівпровідників, технологія виготовлення яких, зокрема кремнію, досить складна.

10.4.2. Домішкова провідність напівпровідників

Якщо в напівпровідник увести домішки, то це дуже впливає на його електричні властивості. Це пов'язано з тим, що енергетичні системи їхніх валентних електронів не розміщуються в дозволених енергетичних зонах основного кристалу. При наявності домішок виникають домішкові енергетичні рівні, розміщені в забороненій зоні.

Домішки можуть відігравати подвійну роль. З одного боку, вони можуть бути додатковими постачальниками електронів у кристалах, з другого боку, вони можуть бути центрами «прилипання» електронів, що є в кристалі (рис. 10.7).

Розглянемо, наприклад, що відбуватиметься, якщо в решітку германію

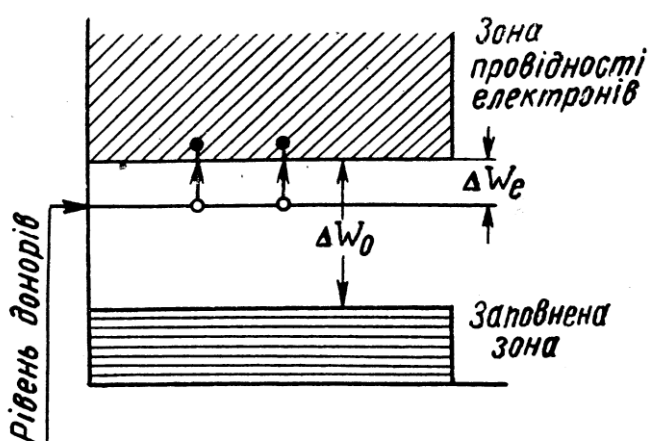


Рисунок 10.7 – Схема енергетичних рівнів напівпровідника n-типу

один атом германію замінити атомом домішки, який має п'ять валентних електронів (фосфор, миш'як, сурма). Чотири електрони домішкового атома будуть хімічно зв'язані з сусіднім атомом германію, а п'ятий електрон не може утворити валентного зв'язку. Цей «зайвий» електрон слабо зв'язаний з ядром, і його досить легко можна перевести у зону провідності напівпровідника.

Енергія «зайвих» домішкових електронів дещо менша, ніж енергія, що відповідає нижній межі незаповненої зони провідності напівпровідника. Тому енергетичні рівні домішкових електронів розміщуються поблизу дна зони провідності (рис. 10.7).

Ці рівні заповнені деяким числом електронів і тому їх називають *донорними*, а атоми домішок, які постачають «зайві» електрони до решітки, називають атомами – донорами. Щоб перевести електрони з донорних рівнів у зону провідності, потрібно витратити невелику енергію ΔW , яку можна одержати за рахунок теплового збудження.

Внаслідок переведення електронів з донорних рівнів у зону провідності у напівпровіднику виникає електронна домішкова провідність (провідність n-типу). Напівпровідники такого типу називають електронними, або *напівпровідниками n-типу*.

Припустимо, що в решітку германію введено домішковий атом з трьома валентними електронами (індій, бор, алюміній). Такий атом не може сформувати повного комплекту зв'язків у решітці германію, оскільки до цього потрібен ще один електрон, якого у нього не має. Проте він зможе заповнити всі зв'язки, якщо позичити електрон у найближчого атома германію. Тоді на місці електрона, що перейшов з атома германію виникає «позитивна дірка», яку заповнить електрон з сусіднього атома германію. Процес заповнення послідовного зв'язку еквівалентний рухові «дірки» в напівпровіднику.

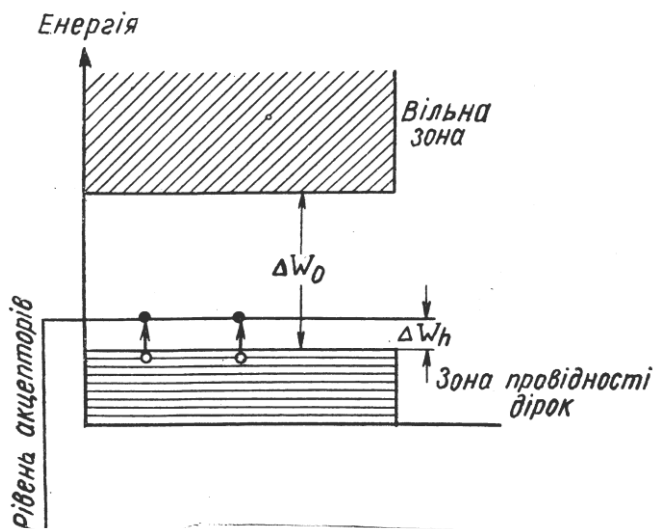


Рисунок 10.8 – Схема енергетичних рівнів напівпровідника р-типу

Тривалентні домішки приводять до появи у забороненій енергетичній зоні домішкових енергетичних рівнів не зайнятих електронами. Їх називають *акцепторними* рівнями. Атоми домішок в цьому випадку називають атомами-акцепторами (рис. 10.8).

Акцепторні рівні розміщуються дещо вище верхнього краю заповненої енергетичної зони основного кристала.

Виникнення діркової домішкової провідності у такому напівпровіднику пов'язано з тим, що електрони, розміщені поблизу верхнього краю заповненої зони, легко можна перевести на акцепторні рівні. Внаслідок цього нижня зона матиме «вакантні» електронні рівні, які поводять себе як «позитивні дірки»; вона стає зоною діркової провідності. Під дією електричного поля електрони у нижній зоні будуть послідовно заповнювати дірки, а це еквівалентно переміщенню «дірки» в напрямі, протилежному руху електронів. Такий вид провідності називають провідністю р-типу, а напівпровідники з таким типом провідності дірковими, або *напівпровідниками р-типу*.

Під кінець звернемо увагу на одну істотну відмінність властивостей носіїв струму в напівпровідниках від властивостей електронів у металу. В металах кількість носіїв струму та їхня енергія майже не залежить від температури, тоді як у напівпровідників кількість носіїв струму значно менша, ніж у металах, і, що особливо важливо, концентрація носіїв струму та енергія дуже залежить від температури, з її підвищенням вони зростають.

10.5. Будова діода

Розглянемо явища, які відбуваються при дотиканні двох напівпровідників з різними типами домішкової провідності.

На цьому контакті ґрунтується робота напівпровідникових приладів. Межу дотику двох напівпровідників, один з яких має електронну, а другий діркову провідність, називають електронно-дірковим переходом (р-п переходом).

Області різної провідності напівпровідника утворюють або обробкою однорідних монокристалів, або під час їх вирощування. Так, якщо під час вирощування монокристала германія у розтопленій метал вводити необхідні домішки, то одержимо монокристал, у якому є послідовне розміщення області з різним типом провідності. В однорідному монокристалі германію р-п перехід дістають при місцевій термічній обробці. Дотик двох напівпровідників з різними типами провідності, внаслідок переміщення електронів і «дірок» через поверхню розділу приводить до утворення подвійного електричного шару; електрони з n напівпровідника переходять до р напівпровідника, «дірки» ж переміщуються в протилежному напрямку (рис. 10.9).

В області *ав* n-напівпровідника утворюється надлишковий позитивний заряд. В області *вс* на р-напівпровіднику накопичується надлишковий негативний заряд. Подвійний шар, збіднений рухомими носіями струму, створює контактне електричне поле з напруженістю $E_{кр}$ і певну різницю потенціалів на його межах. Це поле заважає дальшому переходу носіїв струму (електронів) зліва направо і «дірок» – справа наліво. Товщина шару р-п переходу в напівпровідниках має величину від 10^{-4} до 10^{-5} см.

Розглянемо вплив зовнішнього електричного поля на властивості р-п переходу. Для цього ввімкнемо р-п напівпровідники, що контактують між собою,

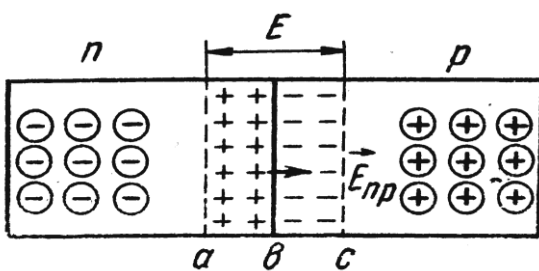


Рисунок 10.9 – Перехід електронів і «дірок» через поверхню розділу напівпровідників

у зовнішнє коло джерела струму. У випадку, зображеному на рис. 10.10, зовнішнє поле джерела струму підсилюватиме поле контактного шару і призведе до зростання потенціального бар'єру для електронів і «дірок», що переходять через контакт. Разом з тим зовнішнє поле викличе рух електронів у n-напівпровіднику і «дірок» у р-напівпровіднику в протилежні боки від контакту. Це призводить до збільшення товщини запірного шару і зростання його опору.

Напряг зовнішнього поля при якому розширюється заперний шар, називають *заперним*. У цьому напрямі електричний струм майже не проходить через контакт двох напівпровідників.

Якщо змінити полярність прикладеної зовнішньої напруги, то зовнішнє електричне поле буде спрямовано протилежно до поля контактного шару. Кількість рухомих носіїв струму в області контакту буде зростати. Цьому сприяє зустрічний рух електронів та «дірок», які переміщуються під впливом зовнішнього поля з глибини напівпровідників до р-п переходу. Товщина контактного шару і його опір при цьому зменшується. Отже, електричний струм може більш або менш вільно проходити через р-п перехід у напрямі від р до п-напівпровідника.

Цей напрям називають пропускним. Таким чином, контакт двох домішкових напівпровідників з різними ознаками носіїв струму має односторонню провідність. Тому напівпровідниковий прилад, що має один р-п перехід, називають напівпровідниковим діодом. Більш складні напівпровідникові прилади, що мають два р-п переходи, які називають кристалічними тріодами або транзисторами, розглянемо нижче.

10.6. Транзистор

Транзистори вперше були створені у 1948 році завдяки ряду переваг перед електронними лампами (малі габарити й вага, тривалий строк роботи, відсутність кіл розжарення). Транзистори знайшли широке й дедалі зростаюче застосування у різних радіотехнічних пристроях.

Напівпровідникові тріоди, на відміну від розглянутих вище діодів, містять два електронно-діркових переходи. Для виготовлення напівпровідникових

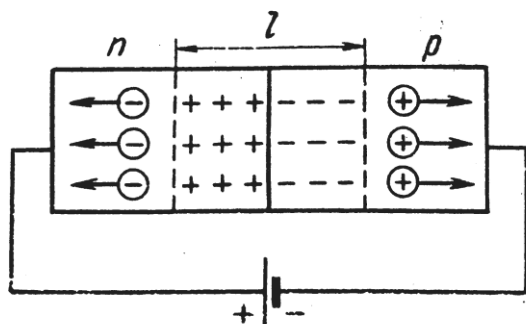


Рисунок 10.10 – Вплив зовнішнього електричного поля на властивості р-п переходу

тріодів застосовують германій, кремній, оскільки рухливість носіїв струму в германії і кремнії більше ніж в інших напівпровідниках. Крім того, вони мають більшу механічну міцність і хімічну стійкість. Нарешті, що дуже важливо для нормальної роботи транзисторів, рекомбінація електронів і дірок в цих напівпровідниках відбувається порівняно повільно, тому різнойменно заряджені носії струму проходять

через тонкі шари германію або кремнію, практично не рекомбінуючи один з одним. Найпростіший точковий германієвий тріод являє собою невеликий кристал А германію, який має електронну провідність (n-типу) (рис. 10.11).

Знизу кристал припаяний до плоского металевого електрода О – основи. Зверху він контактує з двома близько розташованими один від одного точковими електродами: емітером Е і колектором К, які виготовлені з досить тонкого

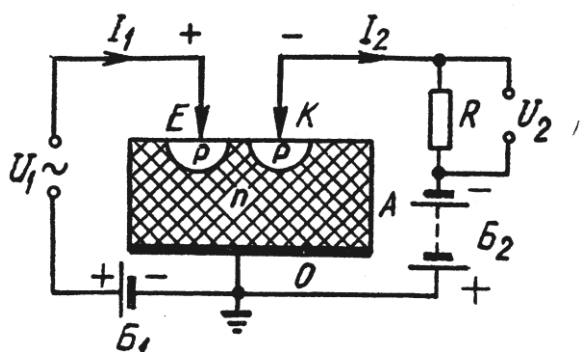


Рисунок 10.11 – Схема вмикання германієвого тріода в електричне коло підсилювача

металевого дроту. Поблизу емітера та колектора в кристалі германію є невеликі області діркової провідності (р-типу). Схему вмикання германієвого тріода в електричне поле підсилювача показано на (рис. 10.11). Основу тріода заземляють, на емітер подають підсилену змінну напругу U_1 , в коло колектора вмикають акумуляторну батарею B_2 і навантажувальний опір R , з якого знімається підсилена напруга U_2 . Е.р.с. E , батареї B , вибирають так,

щоб при будь-яких значеннях U_1 напруга між емітером і основою була позитивна. Тому електричний струм I , в колі *емітер – основа* завжди йде через кристал германію від E до O , тобто в пропускному напрямі р-n переходу поблизу емітера. Інакше стоїть справа в колі колектора. Батарея B_2 під'єднана так, що напруга між колектором і основою негативна. Отже, електричний струм в колі колектор-основа повинен іти через кристал германію тільки від O до K , тобто в напрямі, протилежному до пропускного для р-n переходу поблизу колектора.

Цей р-n перехід відіграє роль заперного шару з дуже великим опором. Нагадаймо, що заперна дія р-n переходу, зумовлена збідненням контактного шару рухливими носіями струму (електронами і «дірками») і пов'язаним з цим ростом його товщини.

З'ясуємо, як впливає на провідність р-n переходу поблизу колектора позитивна напруга U_{cx} між емітером і колектором. Навіть при невеликих значеннях U_{eo} і U_{ek} напруженість електричного поля біля вістря емітера настільки велика, що в прилеглому до емітера р-германії частина електронів переходить на акцепторні рівні й утворюються вільні носії струму – позитивно заряджені «дірки». Під дією електричного поля «дірки» вільно переходять з р-германію в основну частину кристалу (n-типу).

Цей процес називається *інжекцією* (впорскуванням) «дірок» в n-германій. Із сказаного зрозуміло, що емітер і прилеглий до нього р-германій

відіграють роль, подібну до ролі катода електронної лампи: є джерелом виникнення рухливих носіїв струму.

Потенціал колектора значно нижчий від потенціалу основи і емітера. Отже, «дірки», інжектвані в п-германій, переміщуються в ньому у напрямі до колектора. Контакт р- і п-германію поблизу колектора має малий опір для цих «дірок». Справді, перехід «дірок» з п в р-германій еквівалентний переходу електронів з високих енергетичних рівнів р-типу на більш низькі діркові рівні п-типу. При цьому висота потенціального бар'єру р-п переходу поблизу колектора і його опір зменшується, що в свою чергу веде до збільшення струму I_2 в колі колектора і спаду напруги U_2 на опорі R . Зростання числа «дірок» n_2 , які надходять за одиницю часу до р-п переходу поблизу колектора, різко збільшує I_2 та U_2 . Позначимо через n_1 число дірок, які інжектуються в п-германій за одиницю часу. Тоді

$$n_2 = n_1 - \Delta n_1, \quad (10.2)$$

де Δn – втрати «дірок» за рахунок їх рекомбінації з електронами п-германію на шляху від емітера до колектора.

Число дірок n залежить від напруженості електричного поля поблизу емітера, тобто змінюється відповідно до коливань підсилюваної змінної напруги U_1 . Таким чином, n_2 і вихідна напруга U_2 підсилювача залежить від вхідної напруги U_1 . Із сказаного вище випливає, що коефіцієнт підсилення $K = U_2/U_1$ буде тим більший, чим менше величина Δn . Ймовірність рекомбінації дірок з електронами, а отже, і Δn зростають при збільшенні шляху, які дірки проходять в п-германії. Тому емітер і колектор бажано розміщувати якомога ближче один до одного. Звичайно відстань між ними не перевищує 0,1 мм.

Серйозним недоліком напівпровідникових тріодів є те, що їх нормальна робота можлива в порівняно малому інтервалі температур. Для германію температура переходу до області власної провідності становить близько 100°C . Поблизу цієї температури різко зростає концентрація вільних носіїв струму в напівпровіднику і керувати їх числом, що цілком необхідно для роботи підсилювача, стає важко. Тому верхня межа робочої температури германієвих тріодів не перевищує $50\text{--}75^\circ\text{C}$. При такій температурі енергія теплового руху виявляється недостатньою для звільнення з об'єму напівпровідника потрібного числа носіїв струму. Це призводить до великого збільшення опору приладу і порушення режиму його роботи. Для звичайних напівпровідникових тріодів нижня межа робочої температури лежить поблизу 55°C .

Напівпровідникові тріоди з точковими контактами значно підсилюють напругу, але їхні вихідні потужності малі через небезпеку перегріву. Більш потужними є *площинні напівпровідникові тріоди*. Для їх виготовлення використо-

вують монокристали германію, в яких введенням відповідних домішок (тривалентного індію і п'ятивалентних сурми або миш'яку) утворюють або прошарок n-германію між двома частинами p-германію, або, навпаки, шар p-германію між двома частинами n-германію. Залежно від цього розрізняють тріоди на основі n-напівпровідника (типу p-n-p) і тріоди на основі p-напівпровідника (типу n-p-n).

Принцип дії площинного тріода типу p-n-p аналогічний принципу дії точкового германієвого тріода (рис. 10.12).

Емітером є ліва частина кристала (p-германій), колектором – його права частина, а прошарок з n-германію заземлений через основний електрод. Товщина шару n-германію звичайно не перевищує 0,025 мм, оскільки її збільшення призводить до зростання «втрат дірок», внаслідок рекомбінації з електронами.

Схема вмикання площинного тріода, типу n-p-n порівняно з тріодом типу p-n-p відрізняються тільки полярністю емітера і колектора – змінені на протилежні. Це роблять тому, що в цьому випадку рухливі носії струму, які інжектують в роздільний шар p-германію, являють собою негативно заряджені електрони, а не позитивно заряджені «дірки». В усьому іншому принципі дії площинних тріодів обох типів збігаються.

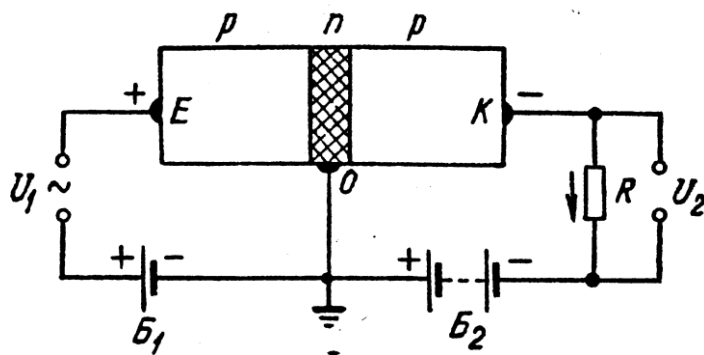


Рисунок 10.12 – Схема вмикання площинного тріода типу p-n-p

Використання площинних тріодів обмежується частотою. Верхня межа частоти, яка використовується в транзисторах, визначається декількома чинниками. Відзначимо два з них:

1. Для дифузії «дірок» від емітера до колектора потрібен деякий час, причому «дірки», які одночасно залишили емітер, добігають до колектора в різний час. Якщо відносно запізнення «дірок» можна порівняти з періодом підсиленого сигналу, то багато «дірок» добігають до колектора в фазі, яка не відповідає підсиленню.

2. P-n-перехід має деяку ємність, яку можна розглядати включеною паралельно опору p-n-переходу.

Площинні напівпровідникові тріоди можуть працювати на частотах в декілька сотень мегагерц.

Контрольні запитання

1. Які кристали є провідниками, якщо виходити із зонної теорії електропровідності? Діелектриками?
2. Які процеси відбуваються у діелектрику при його поляризації?
3. Що характеризують верхні та нижні точки Кюрі у сегнетоелектрика?
4. Чим відрізняється сегнетоелектрик від звичайного діелектрика?
5. Чим характеризуються п'єзоелектрики?
6. Які особливості напівпровідників за зонною теорією електропровідності?
7. Що являють собою напівпровідники n-типу, p-типу?
8. Охарактеризуйте будову діода та транзистора.

Тести

1. Які кристали являються провідниками, виходячи із зонної теорії електропровідності?
 - 1) валентна зона заповнена електронами не повністю;
 - 2) валентна зона заповнена електронами повністю;
 - 3) валентна зона заповнена електронами повністю, а зона провідності пуста;
 - 4) валентна зона заповнена електронами повністю, а зона провідності заповнена частково.
2. Які матеріали мають найбільшу провідність?
 - 1) алюміній відпалений;
 - 2) мідь відпалена;
 - 3) мідь нагартована;
 - 4) алюміній нагартований.
3. Які матеріали використовуються як діелектрики для височастотних конденсаторів?
 - 1) ультрафарфор;
 - 2) стеатит;
 - 3) кераміка звичайна;
 - 4) кераміка на основі TiO_2 .
4. Які кристали є діелектриками, виходячи із зонної теорії електропровідності?
 - 1) валентна зона заповнена електронами не повністю;
 - 2) валентна зона заповнена електронами повністю;
 - 3) валентна зона заповнена електронами повністю, а зона провідності пуста;
 - 4) валентна зона заповнена електронами повністю, а зона провідності заповнена частково.

Тема 11. ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ТОВАРІВ

11.1. Основи технології ливарного виробництва

Відповідно до сучасної технології лиття є спосіб виготовлення заготовлі заповненням порожнини заданої конфігурації рідким металом з наступним його затвердінням. Заготовлю, отриману методом лиття, називаються виливком.

Ливарне виробництво – основна заготовельна база всіх напрямків машинобудування, приладобудування й ряду інших галузей народного господарства. У багатьох випадках лиття - єдиний можливий спосіб одержання заготовлі складної форми. Лиття заготовлі є найбільш дешевим, а найчастіше й має мінімальний припуск на механічну обробку. Більшість виливків одержують у відповідності зі схемою, яка наведена на рис. 11.1.

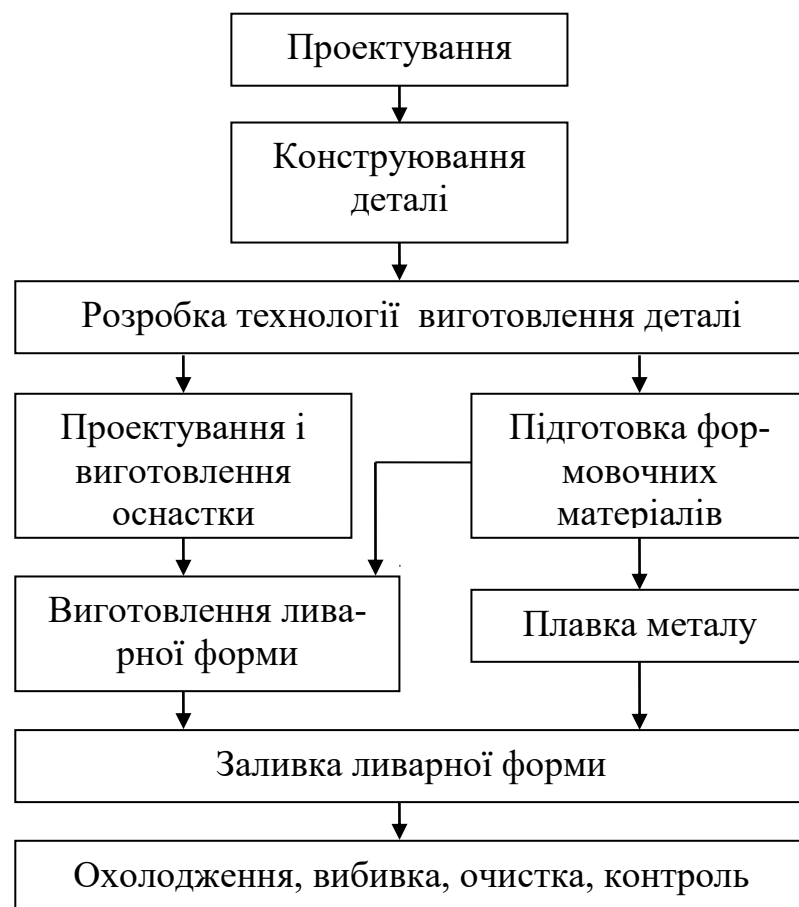


Рисунок 11.1 – Схема отримання виливків

Способи виготовлення виливків діляться на дві групи: лиття у звичайні піщані форми; спеціальні способи лиття. У свою чергу способи лиття в піщані форми можуть бути ручними й машинними.

1. Призначення ливарної форми складається в забезпеченні: 1) необхідної конфігурації й розмірів виливка; 2) заданої точності і якості поверхні виливка; 3) певної швидкості охолодження залитого металу, що сприяє формуванню необхідної структури сплаву і якості виливків.

Для виготовлення піщаної форми виливка необхідно мати модельний комплект і інше ливарне оснащення. Модельний комплект містить у собі все оснащення для одержання порожнини форми. Він складається з моделі, стрижневого ящика (рис. 11.2), моделей елементів ливарної системи. При необхідності модельний комплект повинен включати також шаблони для контролю розмірів і конфігурацій форми. Маючи все необхідне оснащення, можемо виготовити ливарну форму.

Модель служить для отримання відбитка у формі 1, стрижневий ящик для виготовлення стрижня 8, що встановлюється у форму з метою створення порожнини в оливі. Ливникова система потрібна для підведення рідкого металу з

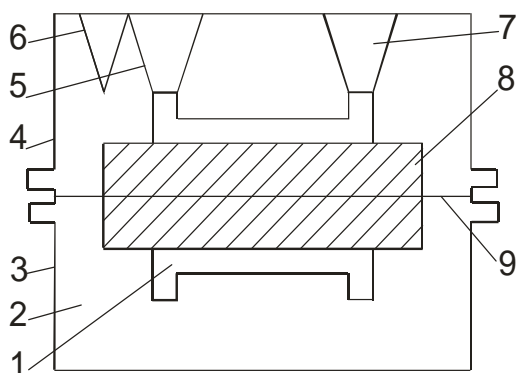


Рисунок 11.2 – Стрижневий ящик

ливарного заливного ковша, у який розплавлений метал надходить із плавильного агрегату або роздавального ковша, до порожнини форми 1. Прибутком 7 називається технологічний приплив, що твердіє в останню чергу, запобігає утворенню усадочних раковин у тілі виливка. Усадочна раковина при цьому формується в прибутку, через випор 5 виходить повітря й інші гази, які утворюються в порожнині форми під час її заливання розплавленим металом. Гази виникають і в парах формувальної й стрижневої суміші 2. Якщо їх не видаляти, то вони можуть пройти через границю «форма-метал» і потрапити у виливок, утворюючи так названі газові раковини. Тому для кращого видалення газів у напівформах в верху й низу, а також у стрижнях улаштовують вентиляційні канали 6, що сприяють виходу газів з форми.

Ущільнення формувальної суміші у верхній і нижній напівформах, як правило виконують в опоках 3, 4, що представляють собою відкриті із двох протилежних сторін металеві ящики. Після виготовлення напівформ низу, верху й стрижнів роблять зборку форм і їхнє заливання рідким металом. Після заливання металу, його затвердіння й охолодження до необхідної температури роблять выбивку форм (витяг виливка з форми).

Ущільнення формувальної суміші у верхній і нижній напівформах, як правило виконують в опоках 3, 4, що представляють собою відкриті із двох протилежних сторін металеві ящики. Після виготовлення напівформ низу, верху й стрижнів роблять зборку форм і їхнє заливання рідким металом. Після заливання металу, його затвердіння й охолодження до необхідної температури роблять выбивку форм (витяг виливка з форми).

Вибитий з форми виливок піддається обрубанню й очищенню, потім, якщо необхідно – термообробці. Перед здачею в механічний цех всі виливки про-

ходять необхідний контроль. Основними причинами браку виливків є тріщини, газові раковини.

Формувальні матеріали. Матеріали, з яких виготовляють ливарні форми, крім металевого, називаються формувальними. Всі формувальні матеріали розділяють на: вихідні; формувальні суміші; стрижневі суміші; матеріали остаточної обробки форм і стрижнів; відпрацьовані – колишні у вживанні суміші.

Вихідними є матеріали, з яких наготовлюють формувальні й стрижневі суміші, а також матеріали остаточної обробки форм і стрижнів.

Формувальні й стрижневі суміші являють собою попередньо підготовлені взяті в певній пропорції рівномірно перемішані між собою вихідні матеріали.

Матеріалами для остаточної обробки форм і стрижнів є вогнетривкі фарби, замазки, клеї й т.ін. матеріали які часто називаються допоміжними.

Формувальні й стрижневі суміші, а також багато матеріалів обробки форм і стрижнів включають всі три групи складових: вогнетривку основу; сполучні матеріали; спеціальні добавки. Основним матеріалом вогнетривкої основи формувальних сумішей є кварцовий пісок. Крім нього використовують деякі інші вогнетривкі матеріали. Сполучні матеріали призначені для зв'язування між собою часток вогнетривкої основи для додання їм міцності. По об'єму споживання на першому місці серед всіх цих матеріалів перебувають формувальні глини, рідке скло, різні синтетичні смоли.

Останнім часом у ливарному виробництві як сполучні матеріали все більшого поширення отримують синтетичні смоли.

Спеціальні способи лиття. Відмінною особливістю виливків, одержуваних спеціальними способами, у порівнянні з литтям у звичайні піщані форми є, як правило, їх більше висока точність, краще якість поверхні, менше величини припусків на механічну обробку. Спеціальні способи одержання виливків є прогресивними методами формування.

1. Лиття в кокіль. Кокіль – це ливарна форма, виготовлена з металу. Основні достоїнства кокілів у порівнянні з піщаними формами – багаторазове використання форм, більше висока продуктивність праці, точність виливка, якість їхньої поверхні й стабільність розмірів. Матеріали, використовувані для виготовлення кокілів, повинні добре протистояти термічним ударам, що виникають при заливанні металу, добре оброблятися, бути недорогим та не-дефіцитним. Найбільше повно цим вимогам задовольняє чавун, іноді використовується сталь, алюміній та інші сплави. Для дрібних виливків із чавуну й сталі матеріалом кокілю є чавун, легований хромом і нікелем. Кокіль для середніх і великих виливків зі сплавів заліза й інших чорних металів виготовляють зі сталей, легованих хромом. Форми для виливків з алюмінію виготовляють із сірого чавуну, а

також з алюмінієвих сплавів.

2. *Лиття за виплавленими моделями.* Сутність способу складається в одержанні спеціальних моделей з легкоплавких матеріалів, зборка їх у блоки, покритті модельних блоків вогнетривкою оболонкою, видалення моделей, у прожарюванні форм і заливань у них рідкого металу.

До переваг лиття за виплавленими моделями відносять можливість одержання складних виливків з різноманітних сплавів, у тому числі важкооброблюваних різанням і куванням. Переклад пакувань на лиття по виплавлених моделях знижує грузомність механічної обробки на 30–80%, підвищує коефіцієнт використання металу, знижує собівартість виготовлення деталей. Литтям по виплавлених моделях одержують виливки масою від декількох грамів до 100 кг.

3. *Відцентрове лиття* – спосіб виготовлення виливків, при якому метал заливають у форму й він твердіє у ній під дією відцентрової сили. Розплавлений метал заливається в обертову форму, що приводиться у рух спеціальною машиною, яка називається відцентровою. Розрізняють машини з обертанням форми навколо вертикальної й горизонтальної осей. Відцентровим способом лиття з обертанням форми навколо горизонтальної осі одержують виливки типу тіл обертання, труби, кільця, втулки, гільзи й т.д. На машинах з обертанням форми навколо вертикальної осі, крім виливків типу тіл обертання одержують також і фасонні виливки, що мають порівняно тонкі стінки. Відцентрові сили в цьому випадку використовують для поліпшення заповнюваності форми металом і одержання більше щільного виливка. Відцентровий спосіб лиття дозволяє виготовляти також двошарові біметалічні виливки, заливаючи спочатку сплав однієї сполуки, потім іншої. При відцентровому литті застосовують в основному три типи ливарних форм: металеві не футеровані, металеві футеровані й разові форми, виготовлені різними методами.

4. *Лиття під тиском.* Сутність процесу полягає в тому, що метал надходить у робочу порожнину металевої форми під тиском, що становить (300–3000) 10^5 Па. Швидкість впуску металу в порожнину форми становить 0,5–140 м/с. Литтям під тиском одержують виливки масою від декількох грамів до декількох десятків кілограмів зі сплавів на основі свинцю, олова, цинку, алюмінію. По складності – від елементів замка до блоків циліндрів та автомобілів. При масовому виробництві лиття під тиском є досить рентабельним. Виливка, одержувані цим процесом, мають найвищий коефіцієнт використання металу. Одержання ряду деталей литтям під тиском є більше дешевше, ніж виготовлення із прокату механічної обробки.

У цей час в умовах масових виробництв процес лиття під тиском прагне

автоматизувати. Для знімання й видалення виливків з форми використовують різні механізми, у тому числі роботи-маніпулятори. Універсальні роботи-маніпулятори з убудованими ЕОМ можуть послідовно виконувати до 200 різних команд. На деяких машинах установлюють роботи для заливання рідким металом у камеру пресування.

5. Лиття в оболонкові форми. Назва даного виду лиття виходить із того, що ливарна форма тут являє собою оболонку товщиною 6–10 мм, виготовлену з матеріалу вогнетривкої основи (наповнювача) і синтетичної смоли в якості сполучного. Принцип одержання оболонок закладений у властивостях єднального матеріалу, здатного необратимо тверднути при нагріванні. Литтям в оболонкові форми виготовляють вилівка середньої маси 5–15 кг практично з будь-яких сплавів.

Як вогнетривка основа широко використовують кварцовий пісок, чим менше в піску домішок тим вище його якість. Підвищення вмісту домішок призводить до збільшеної витрати єднального, підвищеної газотворності суміші, зниженої якості поверхні виливків. Литтям в оболонкові форми одержують вилівки підвищеної точності й більше кращої якості поверхні, чим при литті в піщані форми. Процес надзвичайно продуктивний і легко піддається механізації. Витрата суміші зменшується в 10–12 разів у порівнянні з литтям у піщані форми. До недоліків процесу варто віднести високу вартість сполучних матеріалів і встаткування, токсичність.

Контрольні запитання

1. У чому полягає суть сучасної технології ливарного виробництва?
2. Що являють собою формувальні й стрижневі суміші, що використовуються в ливарному виробництві?
3. У чому полягає відмінна особливість спеціальних способів лиття у порівнянні з литтям у звичайні піщані форми?
4. Яким чином литтям в оболонкові форми отримують вилівки підвищеної точності й більш кращої якості поверхні?
5. Що є основним матеріалом вогнетривкої основи формувальних сумішей?

Тести

1. Які основні способи лиття ви знаєте?
 - а) спеціальні способи лиття, лиття у піщані форми;
 - б) лиття в кокіль;
 - в) лиття за виплавленими моделями;
 - г) лиття в кокіль та за виплавленими моделями.

2. Що являють собою формувальні й стрижневі суміші?

- а) підготовлені в певній пропорції рівномірно перемішані між собою вихідні матеріали;
- б) попередньо підготовлені вогнетривкі фарби;
- в) попередньо підготовлені замазки таклі;
- г) допоміжні матеріали.

3. Які складові включають формувальні й стрижневі суміші?

- а) вогнетривку основу;
- б) спеціальні добавки;
- в) спеціальні матеріали;
- г) все разом.

4. Що є основним матеріалом вогнетривкої основи формувальних сумішей?

- а) формувальна глина;
- б) рідке скло;
- в) різні синтетичні смоли;
- г) кварцовий пісок.

5. Які речовини у ливарному виробництві використовуються як сполучні матеріали?

- а) синтетичні смоли;
- б) кварцовий пісок;
- в) формувальна глина;
- г) рідке скло.

Тема 12. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВИРОБНИЦТВО ТОВАРІВ МЕТОДАМИ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ (ОМТ)

12.1. Загальні відомості

Застосування в машинобудуванні раціональних заготівель дозволяє скоротити витрати металу на 20–50%, знизити об'єм механічної обробки й істотно підвищити коефіцієнт використання металу. Впровадження й широке застосування таких методів як одержання точних профілів методом прокатки, пресування, штампування, волочіння, обробка тиском дозволяє підвищити точність заготівель і різко знизити трудомісткість механічної обробки при значному зниженні витрати металу.

Процес обробки тиском – це додання матеріалу необхідної форми, розмірів і фізико-механічних властивостей без порушення його сплошности шляхом пластичної деформації. У процесі ОМТ пружна й пластична деформація супроводжують одна одну. Процеси обробки тиском розділяють на дві групи: гарячу й холодну деформації. До процесів гарячої деформації відносять процеси, що протікають при температурі вище температури рекристалізації. Рекристалізація – це утворення й виростання нових рівноосних зерен з деформованих кристалів. Для чистих металів $T_{рек} = 0,4T_{пл}$. Температура рекристалізації заліза 600°C, для усунення процесу на практиці використовується більш висока температура.

При нагріванні металу його здатність до пластичної деформації збільшується, а опір деформації падає, тому процеси гарячої обробки є менш трудомісткими й енергоємними. Однак вироби, отримані гарячою обробкою, мають гіршу якість поверхні й меншу точністю геометричних розмірів у порівнянні з виробами, отриманими методом холодної деформації. На сучасних металургійних заводах застосовують кування, штампування, прокатку, волочіння й пресування. Нагрівання металу – одна з істотних операцій технологічного процесу обробки методом тиску. Строге дотримання режиму нагрівання значно впливає на якість і точність геометричних розмірів готового профілю, техніко-економічні показники виробництва. Для проведення процесів гарячої пластичної деформації метал необхідно нагріти вище 0,65–0,75 абсолютної температури плавлення для забезпечення повного протікання тривких процесів (для сталі 900–1150°C).

В інтервалі температур гарячої деформації пластичність підвищується в кілька разів, а міцнісні характеристики знижуються приблизно в 10 разів у порівнянні з кімнатною температурою. Нагрівати сталь до температур, близьких до температури плавлення, не можна, тому що відбувається розвиток явища перегріву, що супроводжується окислюванням і оплавленням границь зерен, по-

рушенням зв'язку між ними. Такий метал зовсім непридатний до подальшої переробки або використання. Нагрівання бажано здійснювати з найбільшою швидкістю, тобто за короткий час. При цьому в меншому ступені відбувається ріст зерен, знижуються відходи металу на вигар, менше вуглецю вигорає з поверхні сталевих заготовель.

У сучасних процесах ОМТ нагрівання заготовель здійснюють у полум'яних і електричних печах, в установках контактного й індукційного електричного нагрівання.

Нагрівання в полум'яних печах відбувається за рахунок випромінювання, конвекції й теплопровідності металу. Нагрівання металу із застосуванням електричної енергії здійснюється за рахунок тепла, що виділяється при проходженні струму через заготовку (контактний метод), або за рахунок струмів Фуко (індукційний нагрів). Істотним недоліком нагрівання в полум'яних печах із звичайною атмосферою є утворення вигару металу. Крім того окалина повинна перед обробкою заготовлі видалятися. Вигар при нагріванні злитків становить 1,5–2%, а готового металу 3–4% від загальної маси металу, що нагрівається. Для зменшення вигару застосовують захисні атмосфери. Найбільше широко застосовується оксид вуглецю, одержуваний при неповнім спалюванні палива. Простіше здійснюється безокисне нагрівання в електропечах опору, тому що відсутність у робочій зоні полум'я дозволяє заповнювати її газом. Електронагрів забезпечує більш високу точність регулювання температур, що важливо з погляду попередження перегріву. Недоліком електронагріву є обмеження по асортиментах виробів, що нагріваються, і маркам сталей, висока вартість установок і електроенергії. Але для дорогих сплавів витрати окупаються.

12.2. Прокатка – один з найпоширеніших видів ОМТ

При поздовжній прокатці метал деформується між двома валиками, що обертаються на зустріч один одному (рис. 12.1). У наш час цим способом виробляється майже 90% прокатної продукції, у тому числі

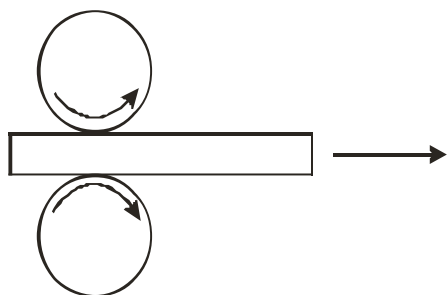


Рисунок 12.1 – Повздовжна прокатка

весь листовий і профільний прокат. Великий сорт, профіль і товстий аркуш роблять методом гарячої поздовжньої прокатки. Тонкий аркуш, стрічку, дрібний профіль точних розмірів – методом холодної прокатки. Гаряча прокатка більш продуктивна й економічно вигідна, холодна забезпечує значно більш високу точність і часто є чистовим

етапом виробництва аркушів, труб і профілів. Крім того, тонкий аркуш (менше 1,5 см) виготовляти гарячою прокаткою важко, через швидке охолодження металу.

Загальною тенденцією для технології гарячого плющення листового і профільного прокату є широке впровадження методів «контрольованого плющення»: регламентація умов деформації і температурних режимів, об'єднуючих в собі процес плющення і термічної обробки, що різко підвищує властивості готового прокату при зниженні витрат на його виробництво. Метод холодного плющення займає особливе місце при виробництві листів і стрічок завтовшки 0,2–5 мм при ширині 200–2300 мм і, що особливо важливо, з точними розмірами і високою якістю поверхні. Із зменшенням товщини листів до певної величини гаряче плющення супроводжується швидким охолодженням металу, росте опір деформації і збільшуються відходи металу в окалину унаслідок неминучих частих підігрівів. У нагрітому стані із сталі можна прокатати листи завтовшки не меншого 1,5 мм, вузькі смуги – не менше 1,0 мм і пакетами (по 6–8 листів) забезпечити товщини до 0,25 мм.

Для гарячекатаного листа допуск по товщині складає $\pm 0,1-4,0$ мм залежно від сортаменту, більш тонші листи і смуги з допусками по товщині від $\pm 0,001$ до 0,02 мм з гладкою і чистою поверхнею отримують тільки холодним плющенням на шліфованих або полірованих валках із використанням мастил.

Останніми роками холодне плющення почали широко застосовувати для виробництва точних фасонних профілів наряду з волочінням. Потреби в холоднокатаному металі зростають з року в рік: електромашинобудування, авіація, автомобільна і тракторна промисловість, криогенна техніка і ін. Холоднокатаний лист є самою високоякісною продукцією, хоча собівартість його вища, ніж гарячекатаного. Холодним плющенням виготовляють лист і стрічку із сталі всіх класів, кольорових металів (алюмінію, титану, мідних сплавів) і тугоплавких сплавів.

У сучасних цехах листову сталь виготовляють рулонним методом. Змотаний в рулони лист поставляється споживачам, що проводять розмотування і розрізання листів на потрібні по довжині розміри.

Рулонний спосіб дозволяє створювати безперервні процеси з повною механізацією і автоматизацією всіх операцій в потоці. Початковою заготівкою є гарячекатаний лист або стрічка (підкат). Перед холодним плющенням підкат очищають від окалини і зачищають від дефектів, для чого

використовують дробоструйний метод, травлення, механічні методи.

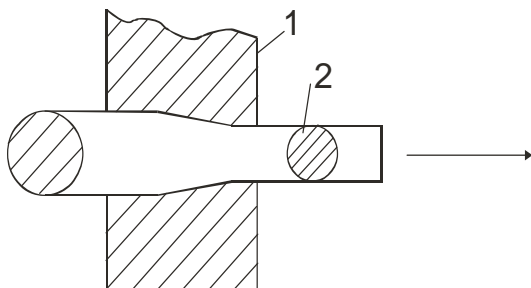
Холодне плющення проводять на реверсивних або неперервних станах, як правило, багатовалкових. Багатовалкові стани мають жорсткішу конструкцію, унаслідок чого забезпечують високу точність виробів. При холодному плющенні питомий тиск на валки дуже великий (до 2000 МПа) і жорсткість кліті забезпечує уникнення прогинання валків. В процесі обробки метал зміцнюється (наклепується) і при подальшій деформації може руйнуватися. Тому рулони піддають проміжному розупрочнюючому відпалу. Товщина готових виробів коливається в межах від декількох міліметрів до декількох мікрон. З метою підвищення механічних властивостей холоднокатаного металу після остаточної термообробки у ряді випадків метал піддають дресируванню – плющенню з невеликим обжиманням (0,5–5%). При цьому підвищується міцність, поліпшується штампуємість, якість поверхні. Дресирування проводять за один прохід без мастила на спеціальних дресировочних станах.

До основних тенденцій розвитку конструкції листових станів і технології виробництва холоднокатаного листа відносяться:

1. Будівництво безперервних 5–6-кліткових чотирьохвалкових станів для виробництва листів і жерсті з високими швидкостями плющення.
2. Реконструкція безперервних станів в стани нескінченного плющення шляхом поєднання плющення з операціями підготовки смуги, а дресирування з термообробкою і обробкою.

12.3. Волочіння

Сутність процесу волочіння складається з деформації металу шляхом протягання через канал, що звужується по довжині, круглого, квадратного або більш складного профілю (рис. 12.2). Зусилля волочіння значною мірою визначають сили тертя на поверхні метал – волока, які прагнуть максимально знизити підбором раціональних змазок. Змащення бувають рідкі, рідкі з добавками, сухі, покриття. Для зменшення зовнішнього тертя й підвищення стійкості воло-



чильного інструмента часто застосовують волочіння із противонатягом, тобто прикладають до металла, що протягується, силу, спрямовану убік, протиллий його руху. При волочінні змінюється профіль поперечного перерізу з одночасною витяжкою по довжині. Процес во-

Рисунок 12.2 – Деформація металу шляхом протягування через канал круглого перерізу: 1–волока; 2–виріб, що протягується

лочіння багаторазовий і чергується з більшою кількістю проміжних отжигів, травлень, змащень і т.ін. Волочінням виготовляють дрiт і труби, рiдше використовують для калiбрування сорту й виробництва профiлiв. Цей процес дозволяє виготовити вироби рiзного перетину з дуже високою точнiстю й чистотою поверхнi. У бiльшостi випадкiв метал не нагрiвають, а тепло, що утворюється при деформацiї вiдводять за допомогою емульсiї або обдуву повітрям. Метал має блискучу гладку поверхню й точнi розмiри поперечного перерiзу. Волочінням можна виготовити труби дiаметром вiд 0,3 до 220 мм i бiльше з товщиною стiн вiд 0,05 до 5–6 мм.

Сполучення процесiв холодної прокатки й волочіння як останньої операцiї є найбільш економiчно вигiдним, тому що скорочує число циклiв волочіння в 2 рази.

1. Виробництво дроту

Виробництво дроту здiйснюється iз широкої гамми сталей i сплавiв: вуглецевих i високолегованих сталей, сплавiв на основi мiдi, нiкелю, титану i чистих металiв. Дрiт знаходить широке застосування в рiзних виробках технiки практично всiх галузей промисловостi (тросах, торсiонах вертольотiв, пружинах, струнах, стропах високотемпературних парашутiв i т. iн.), а також як зварювальнi матерiали для автоматичної i напiвавтоматичної зварки, матерiалiв для армування при виробництвi композицiйних матерiалiв т. iн. За об'ємом виробництва зi всiх видiв металургiйних виробiв дрiт поступається лише листовому прокату i трубам. Початковим матерiалом для виробництва дроту служить катанка дiаметром 5–12 мм, що виготовляється методом гарячого плущення.

У практицi виробництва дроту кольорових металiв застосовується також метод гарячого пресування. Не дивлячись на те, що вiдходи при пресуванні досягають 10%, цим способом можна виготовляти заготiвку з малопластичних сплавiв. Окрiм того, процес пресування дозволяє проводити швидше переналагодження устаткування i вести обробку металiв i сплавiв, що рiзко вiдрiзняються за фiзико-хiмiчними властивостями.

Катанку з високолегованих сталей i складнолегованих сплавiв на основi кольорових металiв для пiдвищення пластичних властивостей i забезпечення стабiльностi фiзико-механiчних властивостей по довжинi пiддають термiчнiй обробцi. Це сприяє рiзкому зниженню обривностi проволоки в процесi її волочіння. Окалина на поверхнi катанки робить значний вплив на процес волочіння. Вмiст шару окалини на сталевiй катанцi, що перевищує 18 г/м², практично виключає процес волочення. Окалину з катанки необхідно видалити, що здiйснюють травленням, вигином катанки в ро-

ликах, дробоструйним очищенням. Найбільш поширене кислотне і лужно-кислотне травлення. Останнім часом частіше стали застосовувати механічні методи очищення (дробоструйну, зачистку різцями, голкофрезерування і ін.).

Очищена від окалини катанка піддається нанесенню мастила. Матеріал мастила повинен щільно зчіплюватися з поверхнею катанки, не руйнуватися при тиску і температурах, що розвиваються у волочильному каналі, і забезпечувати щодо матеріалу волоки найменший коефіцієнт тертя. Якщо за умовами виготовлення дроту недостатньо однієї переробки, то операції підготовки поверхні після розміщуючої термічної обробки повторюються.

2. Виробництво прутиків і профілів

Методом холодного волочіння, окрім дроту, можна виготовляти прутки і профілі фасонного перерізу із широкої гами марок сталей і сплавів, а також кольорових металів. Стосовно прутиків простого перетину (круг, квадрат) метод холодного волочіння використовують для калібрування, тобто отримання точніших розмірів з високою якістю поверхні за 1–3 проходи. Як правило, прутки, що калібруються, подальшій термічній обробці не піддаються. Точні або фасонні профілі раніше виготовляли методами механічної обробки сортової заготовки. Проте такий метод, досягши необхідних характеристик по точності, має ряд недоліків, зокрема обмежена довжина виробу, великі відходи металу в сторону (20–25 %), висока трудомісткість операцій.

Метод холодного волочіння забезпечує отримання фасонних профілів довжиною до 10 м і більше за будь-якої конфігурації з поперечним перетином необхідної точності і чистоти поверхні. Метод дає можливість широко варіювати (за рахунок наклепу, а також термічної обробки) діапазон міцностних і пластичних властивостей металу готового виробу, різко скорочує відходи і збільшує продуктивність.

Одним з основних чинників, що визначають отримання точного профілю, є якість і профіль волочильного інструменту. Отримання точного профілю складної конфігурації забезпечується за 5–12 пропусків в послідовно змінюваних волоках, профіль яких послідовно наближається до профілю готового виробу. Волоки повинні володіти високою зносостійкістю і мінімальною деформацією при гарті. Тому для їх виготовлення застосовують спеціальні леговані інструментальні сталі і тверді сплави на основі карбідів тугоплавких металів (ВК8, ВК10 і ін.).

3. Виробництво труб

У загальному випадку волочінням можна виготовляти труби діаметром від 0,3 до 220 мм і більші з товщиною стінки від 0,05 до 5–6 мм. Як вже мовилося, розвиток методів холодного плющення привів до використання волочіння як останньої операції ОМТ в технологічному циклі – деформація без облямовування із зменшенням діаметру до заданих розмірів. Поєднання процесів холодного плющення і волочіння як останньої операції є дуже вигідним, оскільки скорочує число циклів волочіння в 2 рази. Використовують всі методи волочіння, як із стоншуванням по стінці і діаметру, так і з зміною тільки діаметра. Промислове значення мають наступні способи волочіння труб: 1) волочіння без облямовування; 2) волочіння на довгому рухомому облямовуванні; 3) волочіння на короткому нерухомому облямовуванні.

Безоправочне волочіння (редукування) не супроводжується значними змінами товщини стінки. Волочіння на облямовуванні дозволяє не тільки зменшувати діаметр, але і стоншувати стінку труби. Технологічний процес виробництва труб волочінням має ряд ефективних напрямів свого вдосконалення, реалізація яких дозволить значно скоротити втрати металу і збільшити продуктивність роботи трубоволоочильних цехів.

12.4. Пресування

1. Пресове обладнання. По виду енергії приводу преси поділяються на гідравлічні і механічні. В гідравлічних пресах передача енергії деформуючим органам виробляється за допомогою тиску рідини.

Механічні преси мають кривошипні або кулачкові механізми, що перетворюють обертальний рух електроприводу у повернено-поступальне переміщення деформуючого інструменту.

Максимальні зусилля гідравлічних пресів 750 НМ, механічних до 100 МН. Найбільш поширені преси 8–50 МН (гідравлічні) і 6–1,5 МН (механічні). Нижні межі зусиль не обмежені, дрібні преси випускаються на широку гаму робочих зусиль. Великі преси (більше 100 МН) є унікальні споруди, що утілюють в собі новітні досягнення інженерної і наукової думки.

По розташуванню інструменту преси діляться на вертикальні і горизонтальні. Горизонтальні преси найбільш зручні при виготовленні профілів і труб, оскільки в цьому випадку не потрібні підвальні приямки для виходу пресованого виробу і відповідно знижуються обмеження по їх довжині.

2. Технологія пресування

Пресуванням називають процес витискування (екструзії) металу, що знаходиться в порожнині контейнера, через вихідний отвір-очко матриці. Методом гарячого пресування в даний час виготовляють надзвичайно широкий сортамент виробів: прутики діаметром від 3 до 250 мм, труби діаметром від 20 до 560 мм (з товщиною стінки 1,5–15 мм) і найрізноманітніші складного перетину.

Пресування частіше застосовують для обробки кольорових металів і рідше сталі. Пресують як злитки, так і деформований метал. Великого поширення пресування кольорових металів набуло зважаючи на нижчі температури обробки і необхідні зусилля. Проте в даний час все більш широке застосування знаходить пресування сталевих виробів. Використовується пресування і для виготовлення виробів з тугоплавких металів (вольфраму, ніобія та ін.) і сплавів на їх основі. Це пов'язано з успіхами в справі конструювання могутніх пресів і створення жароміцних і зносостійких матеріалів для пресового інструменту. По схемі деформації процес пресування ідентичний волочінню, а по схемі об'ємного напруженого стану різко від нього відрізняється.

При пресуванні має місце найсприятливіша схема напруженого стану оброблюваного металу в порівнянні з іншими процесами ОМТ. Ця схема дозволяє обробляти малопластичні і навіть крихкі метали без небезпеки руйнування. Так, сьогодні обробляють ті, що не деформуються іншими способами обробки тиском чавуну (виробництво труб).

Методом пресування виготовляється дуже широкий сортамент суцільних

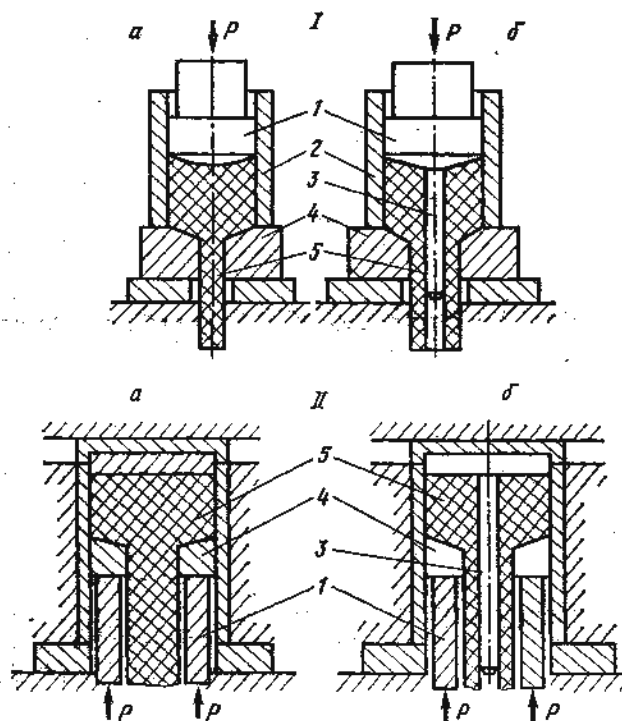


Рисунок 12.3 – Методи прямого (I) і оберненого (II) пресування прутиків (а) і труб (б);
 1 – штемпель; 2 – контейнер; 3 – трубна оправа (голка); 4 – матриця;
 5 – пресуємий метал

і порожнистих профілів, труб і панелей, зокрема оребрених. Практично будь-який з видів профільного прокату може бути виготовлений пресуванням.

Процес універсальний, з точки зору переходу із розміра на розмір і одного типу профіля на інший. Зміна інструмента не потребує великих затрат часу. Крім того, можливість досягнення дуже високих ступеней деформації робить цей процес високопродуктивним. Швидкість пресування досягає 5 м/с і більше. Із недоліків слідую вказати на підвищений відхід матеріалу в прес-залишок (10–20%), нерівномірність деформації в контейнері, високу вартість і витрату інструменту, підвищені енерговитрати.

Існують два методи пресування: прямий і зворотний. При прямому метал видавлюється у напрямі руху пуансона. При зворотному метал рухається з контейнера назустріч руху пуансона. При прямому пресуванні якість поверхні вища, зате зворотний метод вимагає менше зусилля. Інструмент для пресування складається: з контейнера, матриці, пуансона (штемпеля), голки і голкотримача (при пресуванні порожнистих профілів і труб). В деяких випадках застосовуються такі методи пресування як: пресування з підігрівом інструменту, вакуумне, з противотиском, що додається до виробу на виході з матриці (для металів і сплавів з низькими пластичними властивостями) і т.ін.

Останніми роками разом з традиційним методом гарячого пресування широке застосування знайшов спосіб холодного пресування точних профілів, що не вимагає подальшої механічної обробки. Цей метод вимагає дуже великих зусиль і застосовується для профілів малого перетину з високопластичних в холодному стані металів і сплавів. Холодне пресування виключає один істотний недолік гарячого процесу: нестабільність розмірів і властивостей по довжині пресованого виробу, зважаючи на зміну температури і розмірів інструменту в ході пресування. Проте не дивлячись на це основним і найбільш поширеним є метод гарячого пресування.

3. Вільне кування.

Процес вільного плину металу під впливом періодичних ударів або статичних впливів інструмента називається вільним куванням. Вільним куванням виготовляють деталі масою від декількох грамів до 250 і більше тонн і розмірами від сантиметрів до десятків метрів. Кування застосовується в індивідуальному й дрібносерійному виробництві. Вільне машинне кування здійснюється на молотах і пресах. Молотами називається машини ударної дії, у яких енергія привода ударом перетворюється в кінетичну енергію лінійного руху робочих мас із закріпленими на них інструментами, а під час удару – у корисну роботу деформування кування. Існують молоти з масою падаючих частин від 160 кг до 16 тонн.

Куванню піддають найчастіше литий метал. При куванні литого металу процес роздроблення литої структури й появи волокнистості в цілому аналогічний прокатці. Кування й штампування характеризуються більшою нерівномірністю деформації, що обумовлено контактним тертям і рядом інших факторів. Куванням одержують вироби досить складної форми для наступної механічної обробки. До основних переваг вільного кування відносяться:

1. Одержання металу високої якості й властивостей у порівнянні з виливком.

2. Можливість отримання великого кування по масі й габаритам, що іншими способами або не досяжно, або економічно недоцільно.

3. Для виготовлення великих кувань потрібні порівняно невеликі зусилля, тому що обробка здійснюється обтисненням окремих невеликих ділянок, а окремі зусилля невеликі через відносно вільний плин металу в сторони.

4. Застосування універсального устаткування різко знижує витрати виробництва особливо при дрібносерійному виробництві.

Недоліки: 1) низька продуктивність у порівнянні з гарячим штампуванням; 2) більші напуски на куваннях, що вимагає великого об'єму наступної обробки. Більші допуски й припуски, особливо на великих куваннях. Обидві ці причини викликають підвищення відходів металу в стружку. Тому в теперішній час область застосування вільного кування усе більше скорочують у порівнянні з об'ємним штампуванням.

12.5. Штампування

Штампування – це спосіб виготовлення виробів тиском за допомогою спеціальних інструментів. Штампування за своїми розмірами, точністю, допускам і припускам значно краще аналогічних деталей, що виготовляють вільним куванням. Штамповані заготівлі значно наближені за формою й розмірами до готової деталі.

Сутність процесу гарячого штампування полягає в тім, що нагріта до оптимальної температури заготівля міститься в порожнині однієї з половин штампа, де вона при впливі другої половини здобуває задану форму. До переваг об'ємного штампування в порівнянні з куванням відноситься:

- 1) більше висока продуктивність;
- 2) виключення напусків для складних за формою заготівель;
- 3) одержання штампувань зі значно меншими припусками;
- 4) економія металу.

Недоліки: 1) обмеження по масі штампувань і розмірам до 100 кг; 2) більші зусилля, необхідні на проведення деформації в порівнянні з вільним

куванням.

12.6. Методи порошкової металургії

Методи порошкової металургії дозволяють створювати принципово нові матеріали, які складно або взагалі неможливо створити іншими способами. За допомогою цих методів можна одержати малочасткові композиції, різні комбінації металевих і неметалевих компонентів, пористі матеріали із широким діапазоном пористості, вироби з тугоплавких матеріалів. Порошкова металургія дає можливість звести до мінімуму відходи металу в стружку, спростити технологію виготовлення деталей і знизити трудомісткість їхнього виробництва.

Технологічний процес виготовлення виробів з порошків включає одержання порошків, підготовку шихти, формовання, гаряче пресування й штампування.

Розміри часток порошку звичайно становлять 0,1 мкм – 0,1 мм. Більші фракції називаються гранулами, а більше дрібні – пудрою. Металеві порошки одержують фізико-механічними й хіміко-металургійними способами. В основі фізико-механічних способів одержання порошків лежать методи механічного здрибнювання металів у твердому й рідкому станах. До них відносяться дроблення й розмел стружки в млинах, розпилення розплавленого металу струменем стисненого повітря, газу або рідини, грануляція при литті розплавленого металу в рідину.

При формуванні заготівлі з порошків певного хімічного складу пресуванням задають форму й розміри готових деталей, після чого їх направляють на спікання. При спіканні неміцні пресовані заготівлі перетворюються в міцне суцільне тіло із властивостями, що наближаються до властивостей беспористого контактного матеріалу. Температура спікання деталей із заліза з добавками графіту, нікелю й інших компонентів становить 1100–1200°C, на основі бронзи 850–950°C. Спікання роблять у плинні 0,5–1,5 год у нагрівальних печах, як правило, у захисній атмосфері або вакуумі для запобігання окислювання часток порошку. Після спікання додатково роблять гаряче пресування, штампування, прокатку.

Методом порошкової металургії виготовляють деталі машин і механізмів, фільтри для очищення рідин і газів, твердих сплавів і швидкорізальні сталі.

Контрольні запитання

1. Що відбувається з металом в процесі обробки його тиском?
2. В чому особливість гарячого плющення листового профільного прокату методом «контрольованого плющення»?
3. В чому особливість методу холодного плющення металу при виробництві листів і стрічок з точними розмірами і високою якістю поверхні?
4. В чому полягає сутність процесу волочіння? Які вироби виготовляють цим методом?
5. В чому полягає сутність процесу пресування при виготовленні виробів цим методом?
6. В чому різниця між пресуванням прямим і зворотнім методом?

Тести

1. Що дає використання в машинобудуванні раціональних заготівель?
 - а) дозволяє скоротити витрати металу на 20–50%,
 - б) знизити об'єм механічної обробки,
 - в) істотно підвищити коефіцієнт використання металу,
 - г) все разом.
2. Що таке температура рекристалізації?
 - а) утворення і зростання нових рівноосних зерен (кристаликів);
 - б) процеси, що протікають в кристалі при температурі вище температури плавлення;
 - в) процеси, що протікають в кристалі при температурі нижче температури плавлення;
 - г) а) і б).
3. Для проведення процесів гарячої пластичної деформації метал необхідно нагріти:
 - а) вище $0,7 T_{\text{пл}}$;
 - б) нижче точки плавлення $T_{\text{пл}}$;
 - в) для сталі вище 1500°C ;
 - г) для сталі вище 1200°C .

4. Де здійснюють нагрівання заготівель у сучасних умовах?

- а) у полум'яних печах,
- б) у полум'яних печах, та електричних печах,
- в) в установках контактного й індукційного електричного нагрівання,
- г) а), б), в).

5. Які види обробки металів (ОМТ) ви знаєте?

- а) поздовжна прокатка, пресування;
- б) прокатка і волочіння;
- в) волочіння та вільне кування;
- г) все разом.

6. Чому застосування вільного кування усе більше скорочують у порівнянні з об'ємним штампуванням?

- а) низька продуктивність у порівнянні з гарячим штампуванням;
- б) більші допуски на куваннях, що вимагає великого об'єму наступної обробки;
- в) обидві причини викликають підвищення відходів металу в стружку;
- г) економія металу при штампуванні.

Рекомендована література

1. Захаренко В. О. Матеріалознавство непродовольчих товарів : навчальний посібник / В. О. Захаренко. –Харків.:ХДУХТ, 2005 –245с.
2. Захаренко В. О. Матеріалознавство непродовольчих товарів. Опорний конспект лекцій /В. О. Захаренко. –Харків.: ХДАТОХ, 2011 – 74с.
3. Захаренко В.О. Матеріалознавство та виробництво непродовольчих товарів: методичні вказівки до виконання лабораторних робіт / В. О. Захаренко. – Харків: ХДАТОХ, 2010. –57с.
4. Андриенко В. Н. Материаловедение товаров народного потребления: учеб. пособие / В. Н. Андриенко, Ю. П. Литвиненко.– К.: Київ. торг.-экон. ин-т,1990 –95с.
5. Арзамасов Б. Н. Материаловедение/ Б. Н. Арзамасов. – М.: Машиностроение, 1986. – 383 с.
- 6.Зиміна Н. К., Савчук Н.В., Андрієнко В.М. Матеріалознавство та технологія виробництва непродовольчих товарів/ Н. К Зиміна, Н.В. Савчук, В.М. Андрієнко. –К.: 1998. – 315с.
- 7.Мозберг Р.К. Материаловедение./ Р.К Мозберг –М.: Выс. шк., 1991.–444с
- 8.Солнцев Ю.П., Веселов В.А. и др.Металловедение и технология металлов. Учеб. для вузов/ Ю.П. Солнцев, В.А. Веселов и др. –М.:Металлургия, 1988, 512с.
- 9.Домокеев А.Г. Строительные материалы / А.Г. Домокеев. –М.: Выс.шк.,1989. –495с.
10. Гильман К. А. Основы производства непроизводных товаров. Учеб. посібник / К. А. Гильман. –К.: Київ. Торг.-экон.ин-т.,1980р.
- 11.Лыков А. В. Теорія сушки/ А. В. Лыков. –М. : Энергия, 1968. – 472с.
- 12.Захаренко В. А., Исследование размеров пор яичной скорлупы/ В. А. Захаренко, Ю. Р. Князев,, В. С. Оболенський // Известие вузов. Пищевая технология.– 1978р. –№ 6. –С. 139.
- 13.Башмаков В. И. Исследование пористой структуры кож для низа обуви методом вдавливания ртути. / В. И. Башмаков, В. А., Захаренко, П.Л. Пахомов //Известия вузов. Технология легкой промышленности. –1971. –№ 5. –С. 79.
- 14.Захаренко В. А. Особенности течения жидкостей и газов в пористых системах : лекція / Харьков ; ХИОП, 1991. – 26 с.
15. В мире науки. Scientific American. –М.:”Мир”, №12.1986. –56с.
- 16.Эндерлайн Р. Микроэлектроника для всех/ Р. Эндельман. –М. : Мир, 1989. –352с.
17. Исследование непродовольственных товаров/ И.М. Лифиц [и др.] – М. :

Экономика, 1988. – 265с.

18.Ристич М. М. Основы науки о материалах /М.М. Ристич. –К. : Наук. Думка, 1984. – 152 с.

19.Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве.Материалы IX Международной научно-технической интернет-конференции. Харьков: ХНАГХ, 2010.–142с.

20. Алексеева Н.С, Ганцов Ш.К., Кутянин Г.И. Теоретические основы товароведения непродовольственных товаров. / Н.С. Алексеева, Ш.К. Ганцов, Г.И. Кутянин –М. : Экономика, 1988. – 403 с.

21. Травин О.В., Травина Н.Т. Материаловедение/ О.В. Травин, Н.Т. Травина. М. : Металлургия. 1989.– 384с.

22. Пивоваров П.П. Удосконалення методології експертизи поруватих хачових продуктів / П.П. Пивоваров, В.О. Захаренко, Т.В. Троций / Х. : ХДУХТ, Монографія.–2012 р.–347с.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| Вступ | 3 |
| Розділ 1. Особливості побудови матеріалів та її вплив на властивості | |
| Тема 1. Матеріалознавство – наука про матеріали..... | 5 |
| 1.1. Історія розвитку матеріалознавства..... | 5 |
| 1.2. Загальна характеристика і структурні методи дослідження матеріалів... | 11 |
| Контрольні запитання | 14 |
| Тема 2. Будова і властивості матеріалів..... | 16 |
| 2.1. Кристалічна будова матеріалів | 16 |
| 2.2. Класифікація кристалів за типами сил зв'язку..... | 19 |
| 2.2.1. Іонні кристали | 20 |
| 2.2.2. Кристали з ковалентним типом зв'язку (атомні кристали)..... | 21 |
| 2.2.3. Металевий тип зв'язку | 24 |
| 2.2.4. Молекулярні криста..... | 26 |
| Контрольні запитання | 29 |
| Тема 3. Дефекти кристалів..... | 31 |
| 3.1. Дефекти будови кристалічних тіл..... | 31 |
| 3.2. Теоретична і фактична тривкість кристалів..... | 37 |
| 3.3. Рідкі кристали..... | 38 |
| Контрольні запитання..... | 46 |
| Тема 4. Кристалізація. Формування структури при твердінні матеріалів..... | 48 |
| 4.1. Кристалізація металів..... | 48 |
| 4.2. Механізм процесу кристалізації | 50 |
| 4.3. Одержання монокристалів | 51 |
| 4.4. Природа властивостей ниткоподібних кристалів і можливості їх використання..... | 53 |
| 4.5. Будова та властивості сплавів..... | 57 |
| Контрольні запитання та тести..... | 63 |
| Тема 5. Діаграма стану сплавів | 65 |
| 5.1. Фазові перетворення в сплавах | 65 |
| 5.2. Діаграма стану сплавів..... | 66 |
| 5.2.1. Сплави, що утворюють необмежені тверді розчини | 66 |
| 5.2.2. Фазові діаграми евтектичного типу..... | 69 |
| 5.3. Правило фаз..... | 72 |
| 5.4. Діаграма стану залізовуглецевих сплавів | 73 |
| Контрольні запитання..... | 79 |
| Тема 6. Полімери – основа неметалічних матеріалів..... | 81 |
| 6.1. Загальна характеристика матеріалів на основі високомолекулярних з'єднань (полімерів)..... | 81 |

| | |
|--|-----|
| 6.2. Класифікація полімерів..... | 81 |
| 6.3. Синтез полімерів..... | 83 |
| 6.4. Особливості властивостей полімерних матеріалів..... | 85 |
| 6.5. Механічні властивості полімерів..... | 87 |
| 6.6. Перспективні полімери. Сучасні технології виробництва полімерів...89 | |
| Контрольні запитання..... | 94 |
| Розділ 2. Особливості пористих матеріалів | |
| Тема 7. Механічні властивості матеріалів..... | 96 |
| 7.1. Особливості механічних властивостей металів..... | 96 |
| 7.2. Пружна і пластична деформації металів | 97 |
| 7.3. Дислокаційний механізм пластичної деформації..... | 100 |
| 7.4. Показники механічних властивостей металів..... | 102 |
| 7.5. Випробування на твердість | 103 |
| 7.6. Випробування під час динамічного навантаження | 104 |
| 7.7. Основні напрямки підвищення конструкційної міцності матеріалів.. | 106 |
| 7.8. Сучасні та перспективні технології одержання металів..... | 108 |
| Контрольні запитання та тести | 113 |
| Тема 8. Фізико-хімічні властивості матеріалів..... | 115 |
| 8.1. Структурні характеристики пористих матеріалів..... | 115 |
| 8.2. Методи визначення адсорбції газів і пари..... | 119 |
| 8.3. Аналіз існуючих методів дослідження пористої структури..... | |
| матеріалів..... | 123 |
| 8.3.1. Методи визначення загальної пористості матеріалів..... | 123 |
| 8.3.2. Методи визначення адсорбції газів і пари..... | 126 |
| Контрольні запитання..... | 129 |
| Тема 9. Диференціальна пористість матеріалів..... | 131 |
| 9.1. Розробка прогресивних методів визначення диференціальної пористості матеріалів..... | 131 |
| 9.1.1. Розробка модифікованого методу знаходження ДФР в області мікропор..... | 131 |
| 9.1.2. Приклад використання модифікованого методу знаходження ДФР в області мікропор для експертизи натуральної шкіри..... | 134 |
| 9.2. Визначення диференціальної пористості матеріалів у макропоруватій області (радіус пор $>10^{-7}$ м)..... | 138 |
| 9.2.1. Метод удавлювання ртуті..... | 138 |
| 9.2.2. Метод виштовхування інертної рідини з капілярів..... | 140 |
| 9.3. Проникність пористих матеріалів..... | 144 |
| Контрольні запитання..... | 146 |

| | |
|--|-----|
| Тема 10. Електричні та діелектричні властивості матеріалів..... | 147 |
| 10.1. Електропровідність твердих тіл..... | 147 |
| 10.2. Провідникові матеріали..... | 150 |
| 10.3. Діелектрики..... | 154 |
| 10.4. Напівпровідники..... | 163 |
| 10.4.1. Власна провідність напівпровідників..... | 163 |
| 10.4.2. Домішкова провідність напівпровідників..... | 165 |
| 10.5. Будова діода..... | 167 |
| 10.6. Транзистор..... | 168 |
| Контрольні запитання..... | 172 |
| Тема 11. Основи технології виробництва товарів..... | 173 |
| 11.1. Основи технології ливарного виробництва..... | 173 |
| Контрольні запитання..... | 177 |
| Тема 12. Загальні відомості про виробництво товарів методами пластичної деформації(ОМТ)..... | 179 |
| 12.1. Загальні відомості..... | 179 |
| 12.2. Прокатка..... | 180 |
| 12.3. Волочіння..... | 182 |
| 12.4. Пресування..... | 185 |
| 12.5. Штампування..... | 188 |
| 12.6. Методи порошкової металургії..... | 189 |
| Контрольні запитання..... | 190 |
| Рекомендована література | 192 |

Навчальне видання

ЗАХАРЕНКО Віталій Олександрович

**МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ
ВИРОБНИЦТВА ТОВАРІВ**

Навчальний посібник

Відповідальний за випуск зав. кафедри товарознавства в митній справі
д-р техн. наук, проф. М.П. Головка

Техн. редактор О.В. Щегольська

План 2016р., поз.

Підп. до друку _____
Умовно друк. арк. 12,8

Формат 60×84 1/16 Папір офсет.
Тираж 50 прим.

Видавець і виготівник

Харківський державний університет харчування та торгівлі
61051 Харків-51, вул. Клочківська, 333.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №4417 від 10.10.2012р



**Захаренко Віталій Олександрович,
доктор технічних наук,
професор кафедри товарознавства в митній справі
Харківського державного університету харчування та торгівлі**



Ножниці

