

Уильям Д. Каллистер, мл.
Дэвид Дж. Ретвич

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры)

Перевод с английского 3-го издания
под редакцией проф., д-ра физ.-мат. наук Малкина А.Я.

ИЗДАТЕЛЬСТВО



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ и ТЕХНОЛОГИИ

Санкт-Петербург, 2011

УДК 669+66.0+666.3
ББК 30.3Англ
К17

К17 Каллистер У., Ретвич Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) / Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. — СПб.: Научные основы и технологии, 2011. — 896 с.

ISBN 978-5-91703-022-7
ISBN 978-0-471-71046-2 (англ.)

В издании на совершенно доступном уровне, но на основании абсолютно точных физических посылок излагаются особенности структуры и свойств трех основных классов материалов, используемых в современной жизни — металлов, полимеров и керамики.

Книга прежде всего адресована студентам и преподавателям, однако огромный справочный материал, содержащийся в книге делает ее настольной и для действующего инженера.

Издание иллюстрировано прекрасными фотографиями. Оно содержит многочисленные задачи-проблемы, ставящиеся перед студентами, примеры и их решения. В книге содержатся точные определения и описание конкретных современных материалов, а также перспективы создания новых материалов.

Авторы говорят о сложных вещах понятным языком, почти не прибегая к математике, что делает учебник доступным при подготовке инженеров любого направления. Книга построена именно как учебник: в ней есть последовательность и логика изложения, контрольные вопросы, выделены основные понятия и термины, приведен обширный фактический цифровой материал.

УДК 669+66.0+666.3
ББК 30.3Англ

All Right Reserved. This translation published under license.

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-91703-022-7
ISBN 978-0-471-71046-2 (англ.)

© John Wiley & Sons, Inc., 2008
© Изд-во «Научные основы и технологии», 2011

THIRD EDITION

Fundamentals of Materials Science and Engineering

An Integrated Approach

William D. Callister, Jr.

Department of Metallurgical Engineering

The University of Utah

David G. Rethwisch

Department of Chemical and Biochemical Engineering

The University of Iowa



JOHN WILEY & SONS, INC.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	11	3.15. Линейная и планарная плотности	91
Предисловие	12	3.16. Плотнупакованные кристаллические структуры	93
Глава 1. Введение	15	Кристаллические и некристаллические материалы	96
1.1. Исторический очерк	16	3.17. Единичные кристаллы	96
1.2. Материаловедение и применение материалов	17	3.18. Поликристаллические материалы	97
1.3. Зачем нужно материаловедение и почему необходимо изучать технологии применения материалов	19	3.19. Анизотропия	97
1.4. Классификация материалов	20	3.20. Рентгеновская дифракция. Определение структуры кристаллов	99
1.5. Прогрессивные материалы	25	3.21. Некристаллические твердые тела	103
1.6. Необходимость создания новых материалов	28	Краткое содержание	106
Литература	29	Важные термины и концепции	108
Вопрос	29	Литература	108
Глава 2. Атомная структура и межмолекулярные связи ...	30	Вопросы и задачи	108
2.1. Введение	31	Глава 4. Структура полимеров	113
Атомная структура	31	4.1. Введение	114
2.2. Фундаментальные концепции	31	4.2. Углеводородные молекулы	114
2.3. Электроны в атоме	32	4.3. Полимерные молекулы	116
2.4. Периодическая таблица элементов	38	4.4. Химия полимерных молекул	117
Атомные связи в твердых телах	40	4.5. Молекулярный вес	122
2.5. Силы и энергии связей	40	4.6. Форма молекул	125
2.6. Первичные межатомные связи	42	4.7. Молекулярное строение	126
2.7. Вторичные, или вандерваальсовы связи	47	4.8. Молекулярные конфигурации	128
2.8. Молекулы	50	4.9. Термопластичные и термореактивные полимеры	132
Краткое содержание	50	4.10. Сополимеры	132
Важные термины и концепции	51	4.11. Кристалличность полимеров	134
Литература	51	4.12. Полимерные кристаллы	136
Вопросы и задачи	52	Краткое содержание	140
Глава 3. Структура металлов и керамик	53	Важные термины и концепции	141
3.1. Введение	54	Литература	141
Кристаллические структуры	54	Вопросы и задачи	141
3.2. Общие понятия	54	Глава 5. Дефекты структуры твердых тел	144
3.3. Элементарная ячейка	56	5.1. Введение	145
3.4. Кристаллическая структура металлов	56	Точечные дефекты	145
3.5. Плотность металлов. Расчет	61	5.2. Точечные дефекты в металлах	145
3.6. Кристаллическая структура керамики	61	5.3. Точечные дефекты в керамиках	147
3.7. Расчет плотности керамик	69	5.4. Примеси в твердых телах	150
3.8. Силикатная керамика	69	5.5. Точечные дефекты в полимерах	152
3.9. Углерод	73	5.6. Состав композитов	153
3.10. Полиморфизм и аллотропия	76	Различные структурные дефекты	156
3.11. Кристаллографические системы	78	5.7. Дислокации — линейные дефекты	156
Кристаллографические точки, направления и плоскости	81	5.8. Дефекты на межфазных границах	160
3.12. Точки на координатных осях	81	5.9. Объемные дефекты	163
3.13. Кристаллографические направления	81	5.10. Колебания атомов	163
3.14. Кристаллографические плоскости	86	Техника микроскопического анализа	165
		5.11. Общее описание	165
		5.12. Техника микроскопии	166
		5.13. Определение размера зерен	170

Краткое содержание	173	7.19. Вариация свойств материалов	245
Важные термины и концепции	174	Вариация свойств и коэффициент запаса (безопасности)	245
Литература	175	7.20. Коэффициент запаса (безопасности).....	247
Вопросы и задачи	175	Краткое содержание	248
Задачи на технологические расчеты	177	Важные термины и концепции	250
Глава 6. Диффузия..... 178		Литература	250
6.1. Введение	179	Вопросы и задачи	251
6.2. Механизмы диффузии	180	Задачи на технологические расчеты	256
6.3. Стационарная диффузия	182	Глава 8. Деформации и механизмы упрочнения..... 257	
6.4. Неустановившийся процесс диффузии	184	8.1. Введение	258
6.5. Факторы, влияющие на диффузию ...	187	Механизмы деформации металлов	258
6.6. Другие случаи диффузии.....	192	8.2. К истории вопроса	259
6.7. Диффузия в ионных и полимерных материалах	192	8.3. Базовая концепция дислокаций	259
Краткое содержание	197	8.4. Описание дислокаций.....	261
Важные термины и концепции	197	8.5. Система скольжения	263
Литература	198	8.6. Скольжение в единичных кристаллах.....	264
Вопросы и задачи	198	8.7. Пластические деформации поликристаллических металлов	268
Задачи на технологические расчеты	200	8.8. Деформирование путем двойникования	270
Глава 7. Механические свойства 201		Механизмы упрочнения металлов	272
7.1. Введение	202	8.9. Упрочнение путем измельчения зерен.....	272
7.2. Концепция напряжений и деформаций.....	203	8.10. Увеличение прочности при образовании твердых растворов	274
Упругие деформации..... 207		8.11. Деформационное упрочнение	275
7.3. Деформационные свойства	207	Упругое восстановление, рекристаллизация и рост зерен	279
7.4. Неупругость	211	8.12. Упругое восстановление.....	279
7.5. Упругие свойства материалов.....	212	8.13. Рекристаллизация	279
Механические свойства — металлы	214	8.14. Рост зерен	284
7.6. Свойства, измеряемые при растяжении.....	215	Механизмы деформации керамических материалов	286
7.7. Истинные напряжения и деформации.....	223	8.15. Кристаллические керамики	286
7.8. Упругое восстановление после пластических деформаций.....	225	8.16. Некристаллические керамики	286
7.9. Сжатие, сдвиг и деформации кручения	226	Механизмы деформации и упрочнения полимеров	287
Механические свойства — керамики..... 227		8.17. Упругость частично кристаллических полимеров	287
7.10. Прочность на изгиб	227	8.18. Факторы, влияющие на механические свойства частично кристаллических полимеров	288
7.11. Упругость.....	228	8.19. Деформации эластомеров	294
7.12. Влияние пористости на механические свойства керамик	229	Краткое содержание	296
Механические свойства — полимеры	230	Важные термины и концепции	299
7.13. Деформационная кривая: зависимость напряжения от деформации	230	Литература	299
7.14. Макроскопические деформации	232	Вопросы и задачи	299
7.15. Вязкоупругие деформации	233	Задачи на технологические расчеты	302
Твердость и другие механические характеристики	238	Глава 9. Разрушение	303
7.16. Твердость.....	238	9.1. Введение	304
7.17. Твердость керамических материалов.....	243		
7.18. Стойкость к раздиру и твердость полимеров	244		

Разрушение	304	10.15. Конгруэнтные фазовые переходы	387
9.2. Основы теории разрушения	304	10.16. Фазовые диаграммы керамик	388
9.3. Пластичное разрушение	305	10.17. Тройные фазовые диаграммы	392
9.4. Хрупкое разрушение	308	10.18. Правило фаз Гиббса	392
9.5. Принципы механики разрушения	308	Система железо–углерод	394
9.6. Хрупкое разрушение керамик	319	10.19. Фазовая диаграмма системы железо–карбид железа (Fe–Fe ₃ C)	395
9.7. Разрушение полимеров	323	10.20. Образование микроструктуры в сплавах железа с углеродом	398
9.8. Разрушение при ударе	325	10.21. Влияние иных элементов, присутствующих в сплаве	406
Усталость	330	Краткое содержание	407
9.9. Циклические напряжения	330	Важные термины и концепции	408
9.10. S–N-диаграмма	332	Литература	409
9.11. Усталостное разрушение полимерных материалов	335	Вопросы и задачи	409
9.12. Инициирование и распространение трещины	336	Глава 11. Фазовые превращения	414
9.13. Факторы, влияющие на долговечность	337	11.1. Введение	415
9.14. Влияние окружающей среды	341	Фазовые превращения в металлах	415
Ползучесть	341	11.2. Основные положения	416
9.15. Обобщенная характеристика ползучести	342	11.3. Кинетика фазовых превращений	416
9.16. Влияние напряжения и температуры	343	11.4. Метастабильные и равновесные состояния	427
9.17. Метод экстраполяции	345	Микроструктура и изменения свойств в сплавах железа с углеродом	428
9.18. Высокотемпературные сплавы	346	11.5. Диаграммы изотермических переходов	428
9.19. Ползучесть керамических и полимерных материалов	347	11.6. Диаграмма превращений при непрерывном охлаждении	440
Краткое содержание	347	11.7. Механические свойства сплавов железа с углеродом	444
Важные термины и концепции	350	11.8. Отпущенный мартенсит	448
Литература	350	11.9. Обзор фазовых превращений и механических свойств железистоуглеродистых сталей	452
Вопросы и задачи	350	Дисперсионное твердение (упрочнение)	453
Задачи на технологические расчеты	353	11.10. Термическая обработка	457
Глава 10. Фазовые диаграммы	354	11.11. Механизм твердения	459
10.1. Введение	355	11.12. Остальные соображения	461
Определения и основные концепции	355	11.13. Кристаллизация	462
10.2. Предел растворимости	356	Кристаллизация, плавление и стеклование в полимерах	463
10.3. Фазы	357	11.14. Плавление	463
10.4. Микроструктура	357	11.15. Стеклование	464
10.5. Фазовые равновесия	357	11.16. Температуры плавления и стеклования	464
10.6. Однокомпонентные (или униарные) фазовые диаграммы	358	11.17. Факторы, влияющие на температуры плавления и стеклования	465
Фазовые диаграммы бинарных систем	360	Краткое содержание	468
10.7. Бинарные изоморфные системы	360	Важные термины и концепции	469
10.8. Интерпретация фазовых диаграмм	362	Литература	470
10.9. Образование микроструктуры в изоморфных сплавах	366	Вопросы и задачи	470
10.10. Механические свойства изоморфных сплавов	370	Задачи на технологические расчеты	473
10.11. Бинарные эвтектические системы	370	Глава 12. Электрические свойства	475
10.12. Образование микроструктуры в эвтектических сплавах	376	12.1. Введение	476
10.13. Равновесные фазовые диаграммы с промежуточными фазами или соединениями	383		
10.14. Эвтектоидные и перитектические реакции	386		

Проводимость	476	13.8. Абразивы	563
12.12. Закон Ома	476	13.9. Цементы	564
12.3. Проводимость	477	13.10. Керамики с особыми свойствами	565
12.4. Электронная и ионная проводимость	478	13.11. Алмаз и графит	568
12.5. Структура энергетических зон в твердых телах	478	Виды полимеров	571
12.7. Проводимость как функция зонной структуры и модели атомных связей	481	13.12. Пластмассы	571
12.7. Подвижность электронов	483	13.13. Эластомеры	573
12.8. Электрическое сопротивление металлов	484	13.14. Волокна	576
12.9. Электрические свойства промышленно выпускаемых сплавов	487	13.15. Остальные области применения	577
Полупроводники	489	13.16. Современные материалы	579
12.10. Собственные полупроводники	489	Краткое содержание	584
12.11. Примесные полупроводники	492	Важные термины и концепции	586
12.12. Температурная зависимость концентрации носителей	496	Литература	586
12.13. Факторы, влияющие на подвижность носителей	498	Вопросы и задачи	586
12.14. Эффект Холла	501	Задачи на технологические расчеты	587
12.15. Полупроводниковые устройства	503	Глава 14. Синтез, производство и переработка материалов	589
Проводимость в ионных керамиках и полимерах	508	14.1. Введение	590
12.16. Проводимость ионных материалов	509	Производство изделий из металлов	590
12.17. Электрические свойства полимеров	510	14.2. Операции формования	591
Диэлектрические свойства	512	14.3. Литье	593
12.18. Емкости (конденсаторы)	512	14.4. Остальные технологические процессы	594
12.19. Векторы поля и поляризация	512	Термические воздействия на металлы	596
12.20. Типы поляризации	517	14.5. Отжиг	597
12.21. Зависимость диэлектрической постоянной от частоты	518	14.6. Термическая обработка сталей	599
12.22. Диэлектрическая прочность	520	Изготовление изделий из керамических материалов	610
12.23. Диэлектрические вещества	520	14.7. Формование изделий из стекла и стеклокерамики	612
Другие электрические свойства веществ	520	14.8. Производство изделий из глин	618
12.24. Сегнето- (ферро)электричество	520	14.9. Прессование порошка	623
12.25. Пьезоэлектричество	521	14.10. Полив на движущуюся ленту	626
Краткое содержание	522	Синтез и получение изделий из полимеров	627
Важные термины и концепции	524	14.11. Полимеризация	627
Литература	525	14.12. Добавки к полимерам	629
Вопросы и задачи	525	14.13. Технологии переработки полимеров	631
Задачи на технологические расчеты	527	14.14. Переработка эластомеров	634
Глава 13. Виды материалов и области их применения	529	14.15. Производство волокон и пленок	635
13.1. Введение	530	Краткое содержание	636
Типы металлических сплавов	530	Важные термины и концепции	638
13.2. Сплавы на основе железа	530	Литература	638
13.3. Цветные сплавы	545	Вопросы и задачи	639
Типы керамик	558	Задачи на технологические расчеты	640
13.4. Стекла	558	Глава 15. Композиционные материалы (композиты)	641
13.5. Стеклокерамика	558	15.1. Введение	642
13.6. Глины	560	Композиты с дисперсным наполнителем	644
13.7. Огнеупоры	561	15.2. Композиты с крупными частицами наполнителя	644
		15.3. Дисперсионно-упрочненные композиты	649

Композиты с волокнистым наполнителем ... 650	Краткое содержание	746
15.4. Влияние длины волокон	Важные термины и концепции	747
15.5. Влияние ориентации волокон и их концентрации	Литература	747
15.6. Армирующие волокна	Вопросы и задачи	747
15.7. Матрицы	Задачи на технологические расчеты	749
15.8. Композиционные материалы с полимерной матрицей	Глава 18. Магнитные свойства 748	
15.9. Композиционные материалы с металлической матрицей	18.1. Введение	749
15.10. Композиты с керамической матрицей	18.2. Основные представления	749
15.11. Углерод-углеродные композиты	18.3. Диамагнетизм и парамагнетизм	754
15.12. Гибридные композиты	18.4. Ферромагнетизм	755
15.13. Переработка композиционных материалов, армированных волокнами	18.5. Антиферромагнетизм и ферримагнетизм	757
Структурные композиты 677	18.6. Влияние температуры на магнитные свойства	761
15.14. Слоистые композиты (ламинаты)	18.7. Домены и гистерезис	762
15.15. Сэндвичевые панели	18.8. Магнитная анизотропия	766
Краткое содержание	18.9. Магнитно-мягкие материалы	767
Важные термины и концепции	18.10. Магнитнотвердые материалы	769
Литература	18.11. Магнитная запись	773
Вопросы и задачи	18.12. Сверхпроводимость	777
Задачи на технологические расчеты	Краткое содержание	780
Глава 16. Коррозия и деструкция материалов 686	Важные термины и концепции	782
16.1. Введение	Литература	782
Коррозия металлов 687	Вопросы и задачи	783
16.2. Электрохимическая теория	Задачи на технологические расчеты	785
16.3. Скорость коррозии	Глава 19. Оптические свойства 786	
16.4. Снижение скорости коррозии	19.1. Введение	787
16.5. Пассивация	Основные принципы 787	
16.6. Роль окружающей среды	19.2. Электромагнитное излучение	787
16.7. Виды коррозии	19.3. Взаимодействие света с веществом	789
16.8. Коррозионные среды	19.4. Атомные и электронные взаимодействия	790
16.9. Защита от коррозии	Оптические свойства металлов 791	
16.10. Оксидирование	Оптические свойства неметаллов 792	
Коррозия керамических материалов 722	19.5. Преломление (рефракция)	792
Деструкция полимеров 722	19.6. Отражение (рефракция)	794
16.11. Набухание и растворение	19.7. Поглощение (абсорбция)	795
16.12. Разрушение связей	19.8. Пропускание	798
Краткое содержание	19.9. Цвет	799
Важные термины и концепции	19.10. Прозрачность и непрозрачность изоляционных материалов	800
Литература	Применение оптических явлений 802	
Вопросы и задачи	19.22. Люминесценция	802
Задачи на технологические расчеты	19.12. Фотопроводимость	802
Глава 17. Теплофизические свойства ... 732	19.13. Лазеры	805
17.1. Введение	19.14. Оптические волокна в системах связи	810
17.2. Теплоемкость	Краткое содержание	813
17.3. Тепловое расширение	Важные термины и концепции	814
17.4. Теплопроводность	Литература	815
17.5. Температурные (термические) напряжения	Вопросы и задачи	815
	Задачи на технологические расчеты	816

Глава 20. Проблемы экономики, охраны окружающей среды и социальные аспекты материаловедения	817
20.1. Введение	818
Проблемы экономики	818
20.2. Конструкция изделия	819
20.3. Материалы	819
20.4. Технология производства изделий	820
Охрана окружающей среды и социальные аспекты производства	820
20.5. О роли рециклинга в материаловедении и технологии материалов	823
Краткое содержание	827
Литература	828
Задачи на технологические расчеты	828
Приложение А. Международная система единиц (СИ)	829
Приложение Б. Свойства основных технических материалов	831
Приложение В. Цены и относительная стоимость ряда технических материалов	861
Приложение Г. Структуры повторяющихся звеньев базовых полимеров	867
Приложение Д. Температуры стеклования и плавления базовых полимеров	871
Словарь терминов	872
Ответы на некоторые задачи	892

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Если бы книги нуждались в слоганах, то для этой подошел бы такой: «Это должен знать каждый инженер!».

Я бы очень хотел, чтобы по этой книге учились все студенты любых технических специальностей. Эта книга представляет собой совершенно уникальное издание, которое с полным основанием можно назвать и учебником и в значительной мере справочной литературой.

Ее английское название «*Fundamentals of Material Science and Engineering*» довольно многозначно. Конечно, проще всего сказать, что это учебник по курсу материаловедения, основанный на фундаментальных представлениях о строении вещества (слово «*Fundamentals*» здесь весьма на месте. Это правда. Но в названии есть и вторая часть «*Engineering*». В русском языке нет простого эквивалента этому слову, чрезвычайно популярному во всей англоязычной и учебной и научной литературе. Его смысл — нечто обобщающее такие понятия как «Применения», «Технология», «Переработка» и даже «Машиностроение». В сущности — это понятие отражает весь комплекс инженерных дисциплин. Поэтому для русского издания мы выбрали такое название:

«Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамики, полимеры)».

Для кого эта книга? Конечно, прежде всего, для студентов и преподавателей, но не только, ибо огромный справочный материал, содержащийся в книге делает ее настольной и для действующего инженера. Материал этой книги — тот фундамент, которым что должны знать (а, может быть, и чувствовать) инженеры любых специальностей. К глубокому сожалению, великолепное и гордое определение специальности «инженер» утратило свою привлекательность, а ведь инженеры на протяжении столетий, начиная, может быть, с создателей египетских пирамид, и уж точно со времен инженерного гения Леонардо да Винчи, оставались «белой костью», элитой общества, теми, кто создавал новый вещественный мир. Недаром слово «инженер» происходит от латинского глагола *ingenium* — «способность, изобретательность». Сегодня одного таланта для этого мало. Способность создавать должна покоиться на твердом

фундаменте знаний обо всех уровнях структуры материала, поскольку она определяет его свойства и тем самым оптимальный выбор для конкретных условий применения. А области применения фантастически многообразны — от создания космической техники до производства предметов быта, и всё это в равной степени важно.

В российском высшем образовании обычно свойства различных материалов рассматриваются отдельно — металловедение и наука о полимерах практически не соприкасаются друг с другом, а применение различных материалов, вообще, предмет отдельных дисциплин. В данной книге использован другой подход: здесь особенности строения и комплекс свойства различных материалов рассматриваются в сравнении. Это особенно оправдано тем, что сегодня по объему производства полимерные материалы практически сравнялись с выпуском металлов, и в ряде случаев керамики составляют им достойную конкуренцию.

Мне глубоко импонирует то, что авторы говорят о сложных вещах понятным языком, почти не прибегая к математике, что делает учебник доступным при подготовке инженеров любого направления. Книга построена именно как учебник: в ней есть последовательность и логика изложения, контрольные вопросы, выделены основные понятия и термины (которые необходимо запомнить на всю жизнь!), приведен огромный фактический цифровой материал. Бесспорно, важнейшую часть книги составляют примеры и задачи, либо доведенные до конкретного численного решения, либо составляющее «домашнее задание». Важную часть книги составляют отсылки к Интернету, без чего современное образование невозможно.

Я совершенно уверен, что студент, реально изучивший эту книгу (что, кстати, совсем не просто) будет хорошим инженером, понимающим суть вещей и имеющим применить свои знания на практике. У меня нет формального права рекомендовать эту книгу как учебник для российских инженерных вузов, но я уверен, что преподаватели должны и будут использовать ее именно как учебник, ибо учебника, эквивалентного по глубине изложения и обширности круга рассматриваемых вопросов, на русском языке пока не существует.

Доктор физ.-мат. наук, профессор
А. Я. Малкин
Российская академия наук

Предисловие

При подготовке третьего издания мы стремились сохранить цели книги и методы, предлагаемые для обучения специальности «Материаловедение и технологии», которые лежали в основе предшествующих изданий.

Первая и основная цель состояла в изложении основных принципов дисциплины на уровне, отвечающем задачам подготовки студентов университетов и колледжей, которые прошли первичные курсы математики, химии и физики. Для достижения этой цели мы стремились использовать терминологию, знакомую студентам, которые впервые встречаются с понятиями материаловедения и технологий, подробно объясняя новые термины и понятия.

Вторая цель состояла в попытке изложения материала в логической последовательности, переходя от более простого к более сложному. Каждая последующая глава основана на ранее изложенном материале.

Третья цель, или та философия, которой мы придерживались на протяжении всей книги, состояла в том, что если какая-либо тема или концепция заслуживает упоминания, то она должна быть изложена в таком объеме, чтобы студенты могли воспринять ее в полном объеме, не прибегая к другим источникам. Также во многих случаях мы старались сослаться на практическую значимость излагаемых вопросов.

Четвертая цель нового издания состояла в том, что мы включили в текст ряд подразделов, которые должны способствовать обучению. Для этого были добавлены следующие элементы:

- Сформулированы вопросы, на которые студент должен обратить внимание и уметь ответить в результате изучения каждой главы.
- Включены такие разделы как «Зачем изучать...» и «Интересная информация», которые подчеркивают наиболее важные обсуждавшиеся вопросы.
- На поля вынесены ключевые термины и описание основных уравнений, что позволяет быстро найти интересующие читателя темы.
- В конце каждой главы дан список вопросов и задач, сформулированных так, чтобы последовательно развивать понимание проблем и умение быстро находить решение.
- Ответы на некоторые задачи, приведенные с тем, чтобы студент мог проверить результаты своей работы.
- Для лучшего понимания предмета изучения в книгу включены словарь терминов, список обозначений и приведены ссылки на основные работы.

Пятой целью было усовершенствование процесса обучения путем рассмотрения новейших технологий, которые должны быть понятны для большинства преподавателей и студентов, изучающих инженерные дисциплины.

Организация текста

Возможны два принципиальных подхода к изучению материаловедения и технологий. Один из них может быть назван «традиционным», а другой — «интегральным». При интегральном подходе рассматривается структура,

характеристики или свойства трех основных типов материалов, а затем об-суждается другая часть комплекса «структура/характеристики/свойства». Именно такой путь изложения выбран в настоящей книге, который может быть представлен в виде следующей диаграммы:

Структура → Дефекты → Диффузия → Механические свойства

Металлы	Металлы	Металлы	Металлы
Керамики	Керамики	Керамики	Керамики
Полимеры	Полимеры	Полимеры	Полимеры

Некоторые преподаватели предпочитают именно такой способ изложения по следующим причинам;

- 1) студенты лучше понимают различия характеристик и свойств материалов различных типов;
- 2) при рассмотрении свойств сопоставляются все классы материалов.

Если бы мы придерживались традиционного способа изложения, то вначале рассматривались бы структура/характеристики/свойства металлов, затем давалось бы аналогичное описание керамических материалов и потом полимеров. По такому принципу построена наша другая книга — *«Материаловедение и технологии: Введение»*, 7-е издание.

Новое в этом издании

Новый или переработанный материал

В третьем издании были сделаны некоторые важные изменения. Одно из наиболее существенных состоит во введении ряда новых разделов. Некоторые из имевшихся разделов были существенно переработаны. Были добавлены или переработаны следующие разделы:

- Однокомпонентные (или униарные) фазовые диаграммы (раздел 10.6).
- Чугун с компактным графитом (в раздел 13.2 — «Сплавы железа»).
- Литье в форму с удаляемым пенопластом (в разделе 14.3 — «Литье»)
- Температурная зависимость дефектов Френкеля и Шоттки (в разделе 5.13 — «Точечные дефекты в керамиках»).
- Кристаллизация в стеклокерамиках как непрерывное изменение диаграмм при охлаждении (в разделе 13.5 — «Стеклокерамика»).
- Проницаемость в полимерах (в разделе 6.7 — «Диффузия в ионных и полимерных материалах»).

Следующие разделы были пересмотрены или расширены:

- Обсуждение в главе 1 («Введение») некоторых типов материалов было расширено с тем, чтобы включить в него примеры различных свойств (в виде гистограмм).
- Была использована более точная терминология при представлении структуры полимеров (в разделах с 4.3 по 4.8).
- Исключено описание модели бахромчатых мицелл (которое имелось в разделе 4.12 предшествующего издания).
- Расширено обсуждение дефектов в полимерах (раздел 5.5).
- Приведено сопоставление диапазона размеров различных структурных элементов и разрешения, достигаемого при использовании различной микроскопической техники (в разделе 5.12 — «Техника микроскопии»).
- Дано более современное изложение техники измерения твердости (раздел 7.16).
- Пересмотрено изложение понятия о векторах Бургерса (раздел 8.5).

- Заново написано обсуждение вопроса о том, почему температура рекристаллизации зависит от чистоты металла (раздел 8.13).
- Пересмотрено обсуждение вопроса о деформациях частично кристаллических полимеров (раздел 8.17).
- Расширено обсуждение неразрушающих испытаний (раздел 9.5).
- Расширено обсуждение проблем, связанных с полимерными адгезивами (раздел 13.15).
- Приведено более современное описание процесса изготовления листов из стекла (раздел 14.7).
- Переработано описание процессов полимеризации (раздел 14.11) и изготовления волокон и пленок (раздел 14.15).
- Переработано обсуждение процесса деструкции полимеров (раздел 16.12).

Интересная информация

В разделах «Интересная информация» дано обсуждение хорошо знакомых и интересных материалов или применения этих материалов. Эти части текста относятся к тем темам, которые излагаются в данной главе. Соответствующие примеры приведены почти во всех главах.

Они включают в себя:

- емкости для хранения газированных напитков;
- вода (расширение при охлаждении);
- олово (в связи с его аллотропными превращениями);
- катализаторы (и поверхностные дефекты);
- алюминий и его применение в интегральных схемах;
- припой, не содержащие свинец;
- сплавы, обладающие памятью;
- металлические сплавы, используемые для изготовления монет евро;
- углеродные нанотрубки;
- пьезоэлектрические керамики;
- термоусаживающиеся полимерные пленки;
- бильярдные шары, сделанные из фенольных смол;
- нанокompозиты в теннисных мячах;
- электропроводка, изготовленная из алюминия;
- инвар и другие сплавы с низким коэффициентом термического расширения;
- сплавы железа с кремнием, используемые в сердечниках трансформаторов;
- светодиоды.

Обратная связь

Мы искренне заинтересованы в том, чтобы максимально удовлетворить потребности и преподавателей и студентов в учебнике по материаловедению и применению материалов. Поэтому мы очень хотели бы получить отзывы о третьем издании книги. Комментарии, предложения и критические замечания можно направлять авторам по электронной почте по следующему адресу: billcalister@comcast.net.

Уильям Д. Каллистер, мл.
Дэвид Дж. Ретвич

Глава 1. Введение



На фотографии вы видите хорошо известные емкости для хранения освежающих напитков, при изготовлении которых были использованы материалы трех различных типов: в верхней части фото показаны банки, изготовленные из алюминия (металла); в средней — бутылки, сделанные из стекла (керамики); в нижней части — пластмассовые бутылки (полимеры).

Разрешение на воспроизводство этих фотографий получено от фирмы *Coca-Cola Company*. *Coca-Cola*, *Coca-Cola Classic*, форма бутылки *Contour Bottle Design* и логотип *Dynamic Ribbon* — зарегистрированные торговые марки компании *The Coca-Cola Company* и использованы здесь с разрешения этой компании.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Перечислите шесть основных свойств, которые лежат в основе классификации различных материалов и определяют области их применения.
2. Укажите четыре компонента, которые важны при проектировании, производстве и использовании материала, и кратко опишите взаимосвязи между этими компонентами.
3. Определите три критерия, которые важны в процедуре выбора подходящего материала.
- 4а. Перечислите три основных принципа классификации твердых материалов и затем укажите существенные химические особенности этих материалов.
- 4б. Выделите два типа перспективных новых материалов и укажите их основные особенности.
- 5а. Кратко объясните, что понимается под «умными» материалами (системами).
- 5б. Кратко опишите концепцию «нанотехнологии» применительно к материалам.

1.1. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Материалы гораздо глубже входят в нашу культуру, чем многие думают. Необходимыми элементами нашей повседневной жизни являются транспорт, жилища, средства связи, отдых, производство пищи, и все они в той или иной степени зависят от выбора подходящих материалов. С исторической точки зрения развитие и успехи общественного строя неразрывно связаны с возможностями людей производить и перерабатывать материалы для удовлетворения существующих потребностей. Ранние цивилизации даже определялись по названиям материалов, которые люди научились использовать — каменный век, бронзовый век, железный век¹.

На ранних этапах человеческого существования люди использовали крайне ограниченное число материалов. Это были, естественно, материалы, имеющиеся в природе, — камни, дерево, глина, шкуры животных и т. п. Со временем люди научились производить материалы, по свойствам превосходящие природные продукты. Это были такие новые материалы как керамика и различные металлы. В дальнейшем было обнаружено, что свойства материалов могут видоизменяться в результате термической обработки или добавления к ним различных субстанций. В то время выбор материала определялся сопоставлением очень ограниченного количества вариантов, исходя из их качества применительно для той или иной цели. Лишь сравнительно недавно ученые поняли, что существует соответствие между структурными элементами, составляющими материал, и им самим. Эти знания стали доступными примерно 100 лет назад, и в значительной степени были обусловлены тем, что люди научились оценивать характеристики материала. Все это привело к тому, что появились десятки тысяч различных материалов с весьма специфическими свойствами, что позволило удовлетворять самые сложные потребности современного общества. К числу материалов, используемых в наши дни, относятся металлы, полимеры, стекла и волокна.

Успехи современных технологий, которые сделали наше существование столь комфортным, связаны с тем, что стали доступными подходящие материалы. Успехи в понимании того, чем определяется тип материала, зачастую предшествуют развитию новых технологий. Так, например, становление автомобильной промышленности было бы невозможным без разработки сравнительно недорогих сталей или иных подходящих материалов. В наше время

¹ Ориентировочная датировка этих исторических периодов: каменный век — 2,5 млн лет тому назад; бронзовый век — 3500 лет до Новой Эры, железный век — 1000 лет до Новой Эры.

развитие многочисленных сложных электронных устройств основывается на использовании компонентов, производимых из так называемых полупроводниковых материалов.

1.2. МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Иногда полезно разделить общую дисциплину «Материаловедение и применение материалов» на два самостоятельных раздела: «Материаловедение» и «Технология применения материалов». Строго говоря, под материаловедением понимается исследование соотношений, существующих между строением (структурой) и свойствами материала. Что же касается технологии применения материалов, то под ней подразумеваются возможности создания изделий из этих материалов, основанные на понимании соотношения между их структурой и свойствами, или же создание структуры материала в соответствии с заранее определенным набором свойств¹. Задача ученого, работающего в области материаловедения, состоит в том, чтобы создать или синтезировать новый материал, в то время как целью инженера-технолога или конструктора является использование известного материала для разработки нового изделия или конструкции или же создание технологии для переработки (обработки) существующих материалов применительно к тем или иным функциональным требованиям. Большинство специалистов с высшим образованием, выпускаемым по любой из этих специальностей, проходят обучение по программам, включающим обе названные дисциплины.

«Структура» — на данном этапе изложения это несколько неопределенный термин, который необходимо объяснить более подробно. Коротко говоря, под структурой материала подразумевается характер расположения его внутренних элементов. Субатомная структура — это индивидуальные атомы, в которых имеются электроны, взаимодействующие с его ядром. На атомном уровне структура определяется расположением атомов или молекул по отношению друг к другу. На следующем более крупном уровне размеров речь идет о больших группах атомов, которые образуют агломераты; такая структура называется «микроскопической», поскольку она может наблюдаться прямыми методами с помощью микроскопов. И наконец, структуру, которую можно рассматривать невооруженным глазом, называют «макроскопической».

Термин «свойства» нуждается в детальном обсуждении. Все материалы при их использовании подвергаются внешним воздействиям, на которые они отзываются некоторой реакцией. Так, если на образец действует сила, то это приводит к развитию деформаций. Если на полированную металлическую поверхность направить луч света, то он будет отражаться. Свойство материала — это особенность его поведения, выраженная как способ и величина его отклика на конкретное внешнее воздействие. В общем случае свойства материала должны быть независимыми от размера и формы изделия.

Теоретически все основные свойства твердых материалов могут быть сгруппированы в шесть категорий, это — механические, электрические, термические, магнитные, оптические свойства и долговременная стойкость материала.

Для каждого типа свойств материала имеются определенные показатели, которые характеризуют его способность к отклику на внешнее воздействие. Под механическими свойствами понимают соотношение между деформациями и вызвавшими их силами или нагрузкой, а именно модуль упругости и предел прочности. Электрические свойства — это электропроводность и диэлектрическая постоянная, а фактор, вызывающий отклик материала — это электрическое поле. Термические свойства твердых тел характеризуются

¹ На протяжении всей книги мы обращаем особое внимание на соотношения между свойствами материала и составляющими его структурными элементами.

Рис. 1.1. Четыре основных компонента, образующие предмет материаловедения и технологии применения материалов



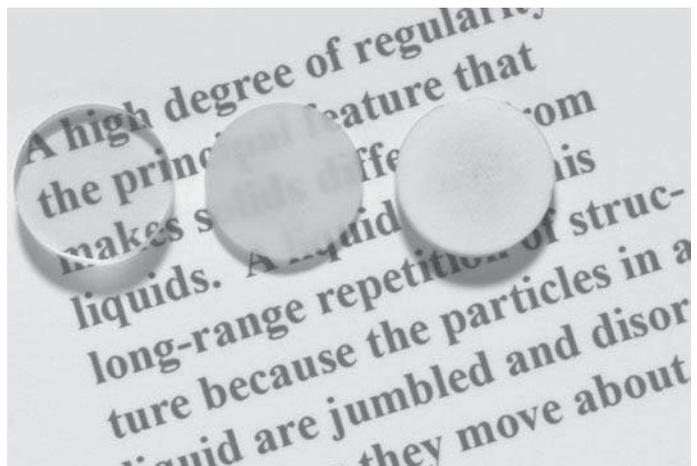
коэффициентами теплоемкости и теплопроводности. Магнитные свойства определяют реакцию материала на созданное магнитное поле. При определении оптических свойств воздействие определяется электромагнитным излучением или потоком света, а характеристикой этих свойств является показатель преломления. И наконец, долговременная стойкость материала — это его способность сопротивляться воздействию химических реагентов. В последующих главах будут последовательно рассмотрены все эти шесть категорий свойств материалов.

В дополнение к введенным выше терминам «структура» и «свойства» еще две характеристики материала играют важную роль в науке и инженерных приложениях. Это «технология переработки» (*processing*) и «эксплуатационные характеристики» (*performance*). Если говорить о соотношении всех перечисленных понятий, то структура материала будет зависеть от технологии изготовления (переработки) изделия. Эксплуатационные характеристики зависят от свойств материала. Таким образом, соотношение между технологичностью, структурой, свойствами и эксплуатационными характеристиками можно представить в виде схемы, показанной на рис. 1.1.

На протяжении всего изложения мы будем обращать особое внимание на соотношения между указанными четырьмя компонентами, обсуждая конструкцию изделия, способ его производства и использование конкретных материалов.

Для того чтобы проиллюстрировать соотношение между перечисленными четырьмя компонентами материаловедения — технологией переработки, структурой, свойствами и эксплуатационными характеристиками, на рис. 1.2 показаны фотографии трех тонких дисков, помещенных на печатный текст. Совершенно очевидно, что оптические свойства (т. е. светопропускание) этих трех дисков различны. Как видно, диск, расположенный слева, совершенно прозрачный (т. е. можно полагать, что направленный на него световой поток целиком проходит через диск). В то же время диск в центре — полупрозрачный, а справа — совершенно непрозрачный. Все эти три диска изготовлены из одного и того же материала — оксида алюминия. Однако образец слева изготовлен из того, что мы называем монокристаллом, и именно это совершенство структуры обеспечивает его прозрачность. Диск в центре сделан из многочисленных очень мелких монокристаллов, соединенных в

Рис. 1.2. Фотографии трех тонких дисков, изготовленных из оксида алюминия. Диски помещены на печатный текст с тем, чтобы продемонстрировать различия их оптических свойств. Левый диск — прозрачный (т. е. можно полагать, что он пропускает весь падающий на него световой поток). Диск в центре — полупрозрачный. Это означает, что он частично рассеивает попадающий на него световой поток. Правый диск — совершенно непрозрачный, т. е. весь попадающий на него световой поток рассеивается. Указанное различие оптических характеристик является следствием особенностей структуры материала, определяемой использованной технологией изготовления сопоставляемых дисков. Образцы приготовлены P.A.Lessing; фотографии сделаны S. Tamme



единое целое. Границы между этими мелкими кристалликами рассеивают часть светового потока, отраженного от печатной страницы, так что этот диск оказывается матовым, или полупрозрачным. И наконец, образец, показанный справа, также изготовлен из небольших кристалликов, но в нем имеется большое количество очень мелких пор и пустот. Эти поры интенсивно рассеивают свет, и именно этим обусловлено то, что диск оказывается совершенно непрозрачным.

Таким образом, структура трех сопоставляемых образцов различна, если говорить о ней в терминах границ кристаллов и пор, которые определяют прозрачность материала. И, кроме того, эти три образца были изготовлены по различной технологии. Если же теперь судить об эксплуатационных характеристиках дисков, определяющих условия их применения, по оптическим свойствам материала, то, конечно же, они оказываются совершенно различными.

1.3. ЗАЧЕМ НУЖНО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ПОЧЕМУ НЕОБХОДИМО ИЗУЧАТЬ ТЕХНОЛОГИЮ ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ?

Зачем мы исследуем материалы? Многие ученые и инженеры, работающие в области машиностроения, гражданского строительства, химической или электротехнической промышленности, рано или поздно сталкиваются с задачей разработки конструкции изделия. В качестве примера таких изделий можно привести передаточные шестерни, конструкции, используемые в строительстве, детали для нефтеперерабатывающего оборудования, интегральные чипы. Конечно, ученые и инженеры, занимающиеся материаловедением, являются экспертами, знакомыми с задачами изучения материалов и проблемами конструирования из них изделий.

Во многих случаях задача состоит в том, чтобы выбрать подходящий материал из многих тысяч, имеющихся на рынке. Существует несколько критериев, на основании которых следует сделать окончательный выбор. Прежде всего, нужно четко охарактеризовать условия применения изделия, поскольку именно они определяют необходимые свойства материала. Лишь в очень редких случаях существует материал, который в максимальной степени или идеально отвечает предъявляемым требованиям. Поэтому зачастую приходится пренебрегать одними характеристиками материала по сравнению с другими более важными. Классический пример — это требования по прочности и пластичности. Обычно материал, обладающий очень высокой прочностью, оказывается недостаточно пластичным. Во всех таких случаях необходимо приходиться к разумному компромиссу между двумя или большим количеством необходимых свойств.

Необходимо основывать выбор на том, насколько могут снижаться свойства материала в процессе эксплуатации изделия. Например, весьма заметное снижение прочности может быть результатом действия повышенных температур или коррозии в окружающей среде.

И наконец, решающий аргумент может быть связан с экономическими соображениями. Какова будет стоимость конечного изделия? Можно найти материал, который идеально подходил бы по своим свойствам всем предъявляемым требованиям, но был бы чрезмерно дорог. И здесь опять-таки неизбежен определенный компромисс. Следует учесть, что в стоимость конечного продукта входят не только стоимость материала, но и затраты в процессе формирования готового изделия.

Чем лучше ученый или инженер знаком с различными характеристиками материала и соотношением между его структурой и свойствами, равно как и с технологией получения изделий, тем более умелым и надежным будет его (или ее) выбор материала, основанный на перечисленных критериях.

1.4. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Твердые материалы обычно подразделяются на три основные группы. Это металлы, керамика и полимеры. Это деление основывается, прежде всего, на особенностях химического строения и атомной структуры вещества. Большинство материалов можно вполне однозначно отнести к той или иной группе, хотя возможны и промежуточные случаи. Кроме того, следует отметить существование композитов, в которых комбинируются материалы, принадлежащие к двум или трем из перечисленных групп. Ниже будет дано краткое описание различных типов материалов и приведены их сравнительные характеристики.

Еще одним типом материалов являются современные специальные (*advanced*) материалы, предназначенные для применения в высокотехнологичных (*high-tech*) областях, таких как полупроводники, материалы биологического назначения, «умные» (*smart*) материалы и вещества, используемые в нанотехнологии. Такие материалы будут рассмотрены в разделе 1.5.

Металлы

Материалы, принадлежащие к этой группе, включают в себя один или несколько металлов (таких как железо, алюминий, медь, титан, золото, никель), а также часто те или иные неметаллические элементы (например, углерод, азот или кислород) в сравнительно небольших количествах¹.

Атомы в металлах и сплавах располагаются в весьма совершенном порядке, это будет подробно обсуждаться в главе 3. Кроме того, по сравнению с керамикой и полимерными материалами плотность металлов относительно высока (рис. 1.3).

Что касается механических свойств, то все эти материалы относительно жесткие (рис. 1.4) и прочные (рис. 1.5). Кроме того, они обладают определенной пластичностью (т. е. способностью к большим деформациям без разрушения) и сопротивляемостью разрушению (рис. 1.6), что обеспечило им широкое применение в разнообразных конструкциях.

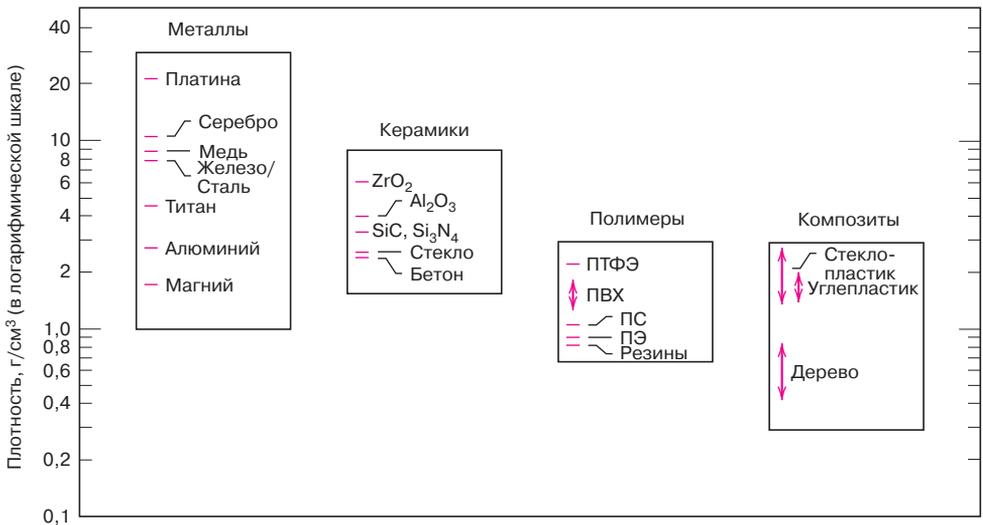


Рис. 1.3. Сравнение плотности при комнатной температуре различных металлов, керамики, полимеров и композиционных материалов

¹ Для обозначения материалов, которые образованы комбинацией нескольких металлов, используют термин металлические сплавы.

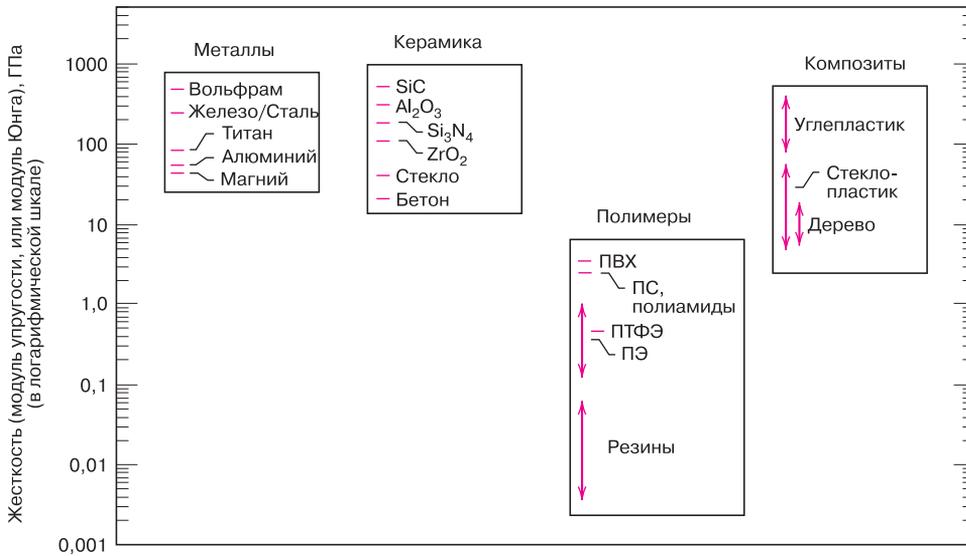


Рис. 1.4. Сравнение жесткости при комнатной температуре различных металлов, керамики, полимеров и композиционных материалов

В металлических материалах имеется множество делокализованных электронов, т. е. электронов, не связанных с определенными атомами. Именно присутствием таких электронов непосредственно объясняются многие свойства металлов. Например, металлы представляют собой исключительно хорошие проводники для электрического тока (рис. 1.7) и тепла. Они непрозрачны для видимого света. Полированные поверхности металлов блестят. Кроме того, некоторые металлы (например, железо, кобальт и никель) обладают желательными для их применения магнитными свойствами.

Рис. 1.8. представляет собой фотографии некоторых обычных и всем знакомых изделий из металлов. В главе 13 будут обсуждены различные области применения металлов и сплавов на их основе.

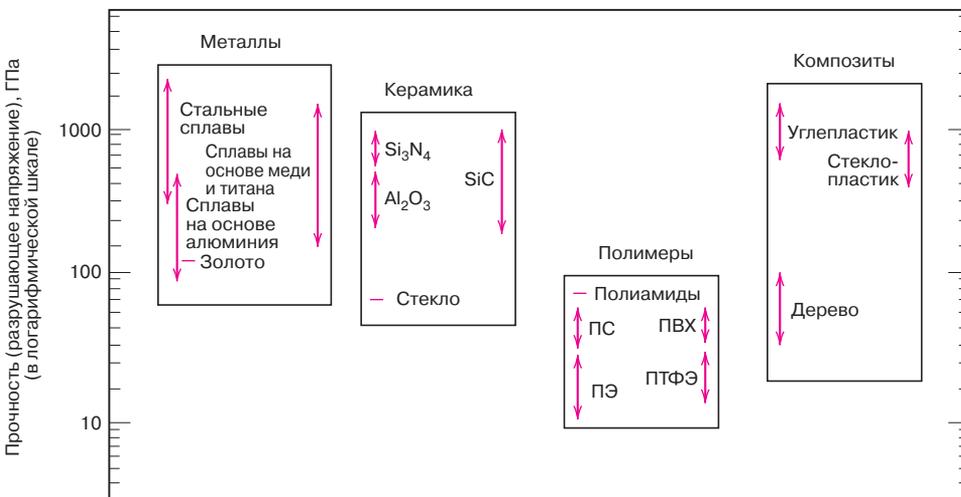


Рис. 1.5. Сравнение прочности (т. е. разрушающего напряжения) при комнатной температуре различных металлов, керамики, полимеров и композиционных материалов

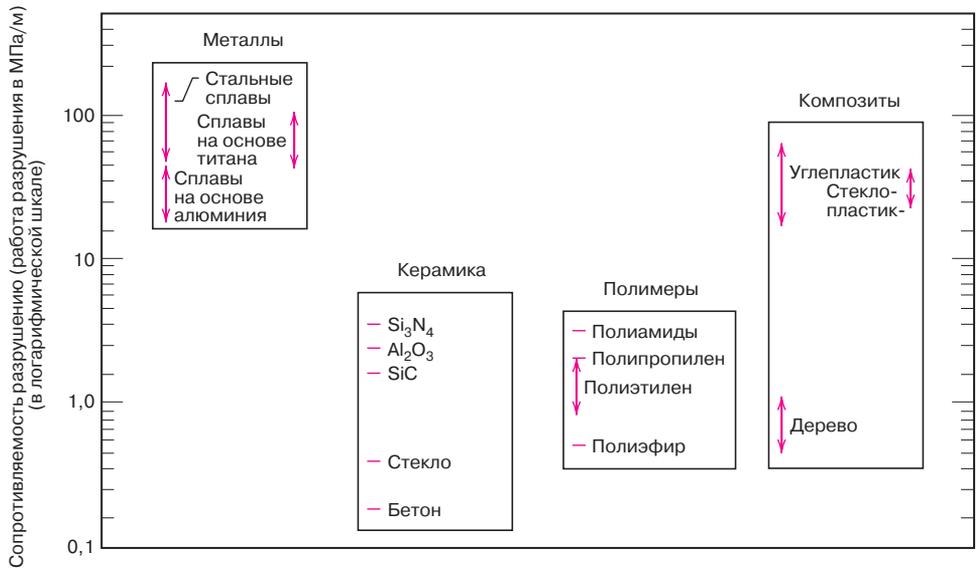


Рис. 1.6. Сравнение сопротивляемости разрушению (работы разрушения) при комнатной температуре различных металлов, керамики, полимеров и композиционных материалов (воспроизведено из *Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications and Design, Third Edition*, M.F. Ashby and D.R.H. Jones, страницы 177, 178 и 2005; с разрешения Elsevier)

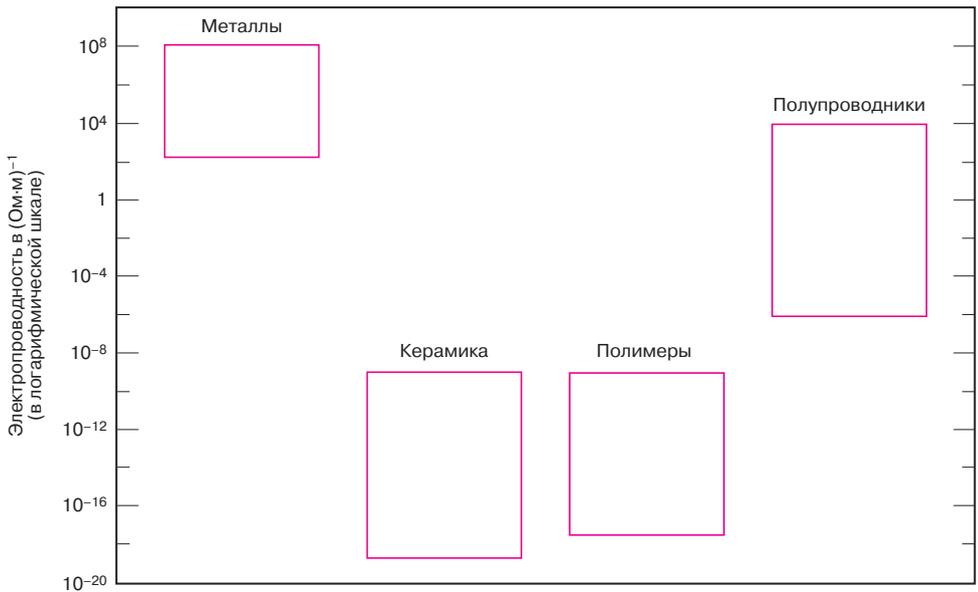


Рис. 1.7. Сравнение областей электропроводности при комнатной температуре металлов, керамики, полимеров и полупроводниковых материалов

Керамика

Керамика — это группа материалов, занимающих промежуточное положение между металлами и неметаллическими элементами. Как правило, к классу керамики относятся оксиды, нитриды и карбиды. Так, например, некоторые из наиболее популярных видов керамик состоят из оксида алюминия (Al_2O_3), диоксида кремния (SiO_2), нитрида кремния (Si_3N_4). Кроме того, к числу тех



Рис. 1.8. Типичные изделия, изготовленные из металлов и металлических сплавов — столовые приборы, ножницы, монеты, зубчатое колесо, кольцо и болт с гайкой (фотографии *S.Tanner*)

веществ, которые многие называют традиционными керамическими материалами, относятся различные глины (в частности те, которые идут на изготовление фарфора), а также бетон и стекло. Что касается механических свойств, то керамика — это относительно жесткие и прочные материалы, сопоставимые по этим характеристикам с металлами (см. рис. 1.4 и 1.5). Кроме того, типичные виды керамики очень твердые. Однако керамика исключительно хрупкий материал (практически полное отсутствие пластичности) и плохо сопротивляется разрушению (см. рис. 1.6). Все типичные виды керамики не проводят тепло и электрический ток (т. е. их электропроводность очень низкая, см. рис. 1.7).

Для керамики характерно более высокое сопротивление высоким температурам и вредным воздействиям окружающей среды. Что касается их оптических свойств, то керамика может быть прозрачным, полупрозрачным или совсем непрозрачным материалом (см. рис. 1.2), а некоторые оксиды, например, оксид железа (Fe_2O_3) обладают магнитными свойствами.

Некоторые типичные изделия из керамики показаны на фотографиях рис. 1.9. Характеристики, основные типы и области применения керамики будут обсуждаться в главе 13.

Полимеры

Общеизвестные пластмассы и резины относятся к полимерам. Многие из них являются органическими соединениями на основе углерода, водорода и других неметаллических элементов (т. е. O, N и Si). Кроме того, они обладают макромолекулярной структурой, цепочечной по природе, с главной цепью



Рис. 1.9. Типичные изделия, изготовленные из керамических материалов — ручки ножниц, чайная чашка, строительный кирпич, подставка и стеклянная ваза (фотографии *S.Tanner*)

Рис. 1.10. Типичные изделия, изготовленные из полимерных материалов: пластиковые столовые приборы (ложка, вилка и нож), бильярдные шары, велосипедный шлем, два игральные кубика, колесо газонокосилки (пластмассовый диск и резиновая шина) и пластиковая бутылка для молока (фотографии *S. Tanner*)



из атомов углерода. Самые распространенные и известные полимеры — это полиэтилен (ПЭ), полиамид (ПА, нейлон), поливинилхлорид (ПВХ), поликарбонат (ПК), полистирол (ПС) и кремнийорганический каучук. Обычно у этих материалов низкая плотность (рис. 1.3), а механические свойства полностью отличны от металлических и керамических материалов — полимеры не обладают ни жесткостью, ни прочностью двух других типов материалов (рис. 1.4 и 1.5). Тем не менее, по причине низкой плотности, часто их жесткость и твердость по массе сравнимы с металлами и керамикой. Вдобавок, многие полимеры очень пластичные и гибкие, что означает, что они легко могут принимать различную форму. Они относительно химически инертны и не реакционноспособны в большинстве сред. К недостаткам полимеров можно отнести их свойство размягчаться и/или разлагаться при относительно небольших температурах, что в некоторых случаях ограничивает их применение. Также полимеры имеют низкую электропроводность (рис. 1.7) и немагнитны. На рис. 1.10 представлена фотография нескольких знакомых читателю вещей, изготовленных из полимеров. Обсуждению структуры, свойств, применения и переработки полимеров посвящены главы 4, 13 и 14.

Композиты

Композиты представляют собой комбинацию из двух (или большего числа) отдельных материалов, относящихся к различным классам веществ, перечисленным выше, т. е. металлов, керамики и полимеров. Целью создания композитов было стремление достичь такого сочетания свойств различных материалов, которые не могут быть получены для индивидуальных компонент, а также обеспечить оптимальное сочетание их характеристик. Известно большое количество различных композитов, которые получены при совмещении металлов, керамики и полимеров. Более того, некоторые природные материалы также представляют собой композиты, например, это дерево и кость. Однако большинство композитов, которые рассматриваются в настоящей книге, это материалы, полученные из синтетических материалов.

Одним из наиболее популярных и знакомых всем композиционных материалов является стеклопластик¹. Этот материал представляет собой ко-

¹ В англоязычной традиции этот материал называют «фибергласс» (*Fiberglass*); он представляет собой полимер, армированный стеклянными волокнами. Аббревиатура *GFRC*; общепринятое русскоязычное название — стеклопластик. — *Примеч. науч. ред.*

роткие стеклянные волокна, помещенные в полимерную матрицу, обычно в эпоксидную или полиэфирную смолу. Стеклянные волокна обладают высокой прочностью и жесткостью, но они хрупкие. В то же время полимерная матрица пластична, но ее прочность низкая. Комбинирование указанных веществ приводит к получению относительно жесткого и высокопрочного материала (рис. 1.4 и 1.5), который, тем не менее, обладает достаточной пластичностью и гибкостью.

Другим примером технологически важного композита являются углепластики — полимеры, армированные углеродными волокнами (*CFRP*). В этих материалах в полимерную матрицу помещают углеродные волокна. Материалы этого типа более жесткие и более прочные по сравнению со стеклопластиковыми (рис. 1.4 и 1.5), но в то же время более дорогие. Углепластики используют в аэрокосмической технике, а также при изготовлении высококачественного спортивного оборудования, например велосипедов, клюшек для гольфа, теннисных ракеток, лыж и сноубордов.

Обсуждению свойств материалов этого типа посвящена глава 15.

1.5. ПРОГРЕССИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ¹

Материалы, которые предназначены для использования в высокотехнологичных изделиях («хай-тек»), иногда условно определяют термином «прогрессивные» материалы. Под высокими технологиями обычно имеются в виду устройства или изделия, работа которых основана на использовании сложных современных принципов. К числу таких изделий относится различное электронное оборудование, в частности цифровые видео-аудио камеры, *CD/DVD* проигрыватели, компьютеры, опико-волоконные системы, а также космические спутники, изделия аэрокосмического назначения и ракетных технологий.

Прогрессивные материалы, по существу, представляют собой обычно типичные обсуждавшиеся выше вещества, но с улучшенными показателями свойств, но также и новые материалы, обладающие выдающимися характеристиками. Эти материалы могут быть металлами, керамикой или полимерами, однако их стоимость обычно очень высока. К числу прогрессивных материалов также относятся полупроводники, биоматериалы и вещества, которые мы называем «материалами будущего». Это так называемые «умные» материалы и изделия нанотехнологии, которые будут рассмотрены ниже. Свойства и области применения ряда из материалов этого класса — например, материалов, которые предназначены для использования при изготовлении лазеров, интегральных схем, магнитных хранилищ информации, дисплеев на жидких кристаллах и оптических волокон — также будут рассмотрены в последующих главах.

Полупроводники

Полупроводники по электрическим свойствам занимают промежуточное положение между электропроводящими материалами (металлами и металлическими сплавами) и изоляторами (керамикой и полимерами) — см. рис. 1.7. Кроме того, электрические характеристики полупроводников крайне чувствительны к присутствию минимальных количеств посторонних атомов, концентрацию которых необходимо контролировать вплоть до уровня очень малых областей. Создание полупроводниковых материалов сделало возможным разработку интегральных систем, которые произвели революцию в электронике и компьютерной технике (даже если не упоминать изменения в нашей жизни) в течение трех последних десятилетий.

¹ В англоязычной литературе материалы этого типа определяют термином *advanced*, что может быть выражено на русском языке как прогрессивные, передовые или перспективные материалы. — *Примеч. перев.*

Биоматериалы

Биоматериалы используют для создания имплантатов для тела человека, которые призваны заменить больные или разрушенные органы или ткани. Материалы этого типа не должны выделять токсичных веществ и должны быть совместимыми с тканями человека (т. е. не должны вызывать реакции отторжения). Все перечисленные типы веществ — металлы, керамика, полимеры и полупроводники — могут быть использованы в качестве биоматериалов. В качестве примера можно привести некоторые биоматериалы, которые применяют для изготовления искусственных тазобедренных суставов. Этот вопрос будет рассмотрен в разделе, специально посвященном биоматериалам.

Материалы будущего

«Умные» материалы

«Умными»¹ (или интеллектуальными) материалами называют группу новых искусственно разрабатываемых веществ, которые оказывают существенное влияние на многие современные технологии. Определение «умные» означает, что эти материалы способны чувствовать изменения в окружающей среде и отзываться на эти изменения заранее определенным образом — качество, присущее живым организмам. Концепция «умных» материалов также была распространена на сложные системы, построенные как из «умных», так и традиционных веществ.

В качестве компонентов умных материалов (или систем) могут использоваться некоторые типы датчиков (распознающих входящие сигналы), а также исполнительные системы (активаторы), играющие роль отвечающих и адаптивных устройств. Последние могут использоваться для изменения формы, положения, собственных частот или механических характеристик как ответа на изменение температуры, интенсивности освещенности, напряженности электрического или магнитного полей.

В качестве активаторов обычно используют материалы четырех типов: это сплавы с памятью к изменению формы, пьезоэлектрические виды керамики, магнитострикционные материалы и электрореологические/электромагнитные жидкости.

Сплавы «с памятью» — это металлы, которые после деформирования возвращаются в исходную форму, если изменилась температура (см. рубрику «Интересная информация» после раздела 11.9).

Пьезоэлектрические виды керамики расширяются и сжимаются в ответ на изменение электрического поля (или напряжения); если же их размеры изменяются, то это приводит к возбуждению электрического сигнала (см. раздел 12.25). Поведение магнитострикционных материалов аналогично реакции пьезоэлектриков, но только как реакция на изменение магнитного поля. Что касается электро- и магнитоэологических жидкостей, то это такие среды, которые претерпевают огромные изменения вязкости в ответ на изменение электрического или магнитного поля соответственно.

Материалы/устройства, используемые в качестве датчиков, могут быть оптическими волокнами (раздел 19.14), пьезоэлектриками (к их числу относятся некоторые полимеры) и микроэлектромеханическими устройствами, аббревиатура *MEMS* (см. раздел 13.10).

В качестве примера «умных» устройств можно привести систему, используемую в вертолетах для того, чтобы снизить шум в кабине, создаваемый при вращении лопастей. Пьезоэлектрические датчики, встроенные в лопасти, отслеживают напряжения и деформации; сигнал передается от этих датчиков к исполнительному механизму, который с помощью компьютера генерирует «антишум», гасящий звук от работы винтов вертолета.

¹ Этот термин введен здесь для перевода широко используемого в последнее время англоязычного определения материала как «smart». — *Примеч. перев.*

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Емкости для газированных напитков

Емкости для хранения газированных освежающих напитков являются одним из примеров изделий, для которых предъявляются интересные требования к используемому материалу: 1) он не должен пропускать CO_2 , который находится под давлением; 2) должен быть не токсичным, не взаимодействовать с жидкостью и, по возможности, поддаваться вторичной переработке; 3) материал должен быть достаточно прочным, чтобы емкость, заполненная жидкостью, не разрушалась при падении с высоты в несколько метров; 4) стоимость материала и технологического процесса изготовления емкости не должна быть высокой; 5) если изделие изначально было прозрачным, оно не должно утрачивать оптические свойства при хранении; 6) необходимо, чтобы изделие могло окрашиваться в различные цвета и/или на него могла наноситься декоративная этикетка.

Для изготовления емкостей, предназначенных для хранения газированных освежающих напитков, используют все три основных типа материалов — металл (алюминий), керамику (стекло) и полимер (полиэфир), как это показано на заставке, открывающей настоящую главу. Все эти материалы нетоксичны и не взаимодействуют с налитой в них жидкостью. Все эти материалы

имеют как достоинства, так и недостатки. Например, алюминиевые сплавы достаточно прочны (хотя изделия легко проминаются), газ не проходит через стенки, материал без особых проблем поддается вторичной переработке, напитки просто охлаждать, а этикетки легко клеятся на поверхность изделия. Однако банки из алюминия непрозрачны и довольно дороги в производстве.

Стекло представляет собой непревзойденный материал, препятствующий диффузии газа, это относительно дешевый материал, который легко перерабатывается во вторичные изделия. Однако стекло хрупко, легко разбивается при ударе и, кроме того, стеклянные бутылки довольно тяжелые.

Пластик обладает достаточной прочностью, может быть полностью оптически прозрачным, это легкий и недорогой материал. Но в отношении пропускания CO_2 он значительно уступает алюминию и стеклу. Легко заметить, что напитки, хранящиеся в алюминиевой банке или стеклянной бутылке, остаются сильно газированными («шипят») в течение нескольких лет, в то время как газ из двухлитровой пластмассовой бутылки практически полностью улетучивается в течение нескольких месяцев.

Нанотехнологические материалы

Вплоть до самого недавнего времени общепринятая процедура работ в области химии и физики материалов состояла в том, что вначале изучались весьма крупные и сложные структуры, а затем исследования переходили на анализ более мелких фундаментальных блоков, составляющих эти структуры. Этот подход иногда назывался «сверху вниз». Однако с развитием техники сканирующей микроскопии (см. раздел 5.12), которая позволила наблюдать отдельные атомы и молекулы, оказалось возможным манипулировать атомами и молекулами с тем, чтобы создавать новые структуры, и тем самым получать новые материалы, которые строятся на основе элементов атомного уровня размеров (так называемый «дизайн материалов»). Эти возможности аккуратно собирать атомы открыли перспективы создавать материалы с механическими, электрическими, магнитными и другими свойствами, которые были бы недостижимы при использовании иных методов. Мы назовем этот подход «снизу вверх», а изучением свойств таких новых материалов занимается нанотехнология, где приставка «нано» означает, что размеры структурных элементов составляют величины порядка нанометра (т. е. 10^{-9} м). Как правило, речь идет о структурных элементах с размерами меньше 100 нм, что эквивалентно примерно 500 диаметрам атома¹.

¹ Согласно легенде, пророческое предположение о возможности создания инженерных материалов на наноуровне размеров было высказано Ричардом Фейнманом в 1960 г. в его лекции на заседании Американского физического общества, которая была озаглавлена так: «Там внизу много места» («*There is Plenty of Room at the Bottom*»).

Одним из примеров материалов рассматриваемого типа являются углеродные нанотрубки, которые будут подробно рассмотрены в разделе 3.9.

В будущем, несомненно, нам удастся найти все больше и больше областей, в которых проявятся достоинства нанотехнологических материалов.

1.6. НЕОБХОДИМОСТЬ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Несмотря на то, что за последние несколько лет был достигнут огромный прогресс в области материаловедения и технологии применения материалов, все же остается необходимость в создании еще более совершенных и специализированных материалов, а также в оценке взаимосвязей между производством таких материалов и его влиянием на окружающую среду. По этому вопросу необходимо высказать некоторые комментарии, чтобы обрисовать возможные перспективы в этой области.

Многообещающая ядерная энергетика предлагает определенные обещания будущего, но здесь остаются многочисленные проблемы, связанные с разработкой новых материалов, которые необходимы на всех стадиях — от системы размещения топлива в реакторе до хранения радиоактивных отходов.

Большие затраты энергии связаны с перевозками. Уменьшение веса транспортирующих устройств (автомобилей, самолетов, поездов и т. д.), как и увеличение температуры, при которой работают двигатели, будет способствовать более эффективному потреблению энергии. Для этого требуется создать высокопрочные легкие инженерные материалы, равно как и материалы, которые могут работать в условиях повышенных температур.

Существует общепризнанная необходимость в новых экономически обоснованных источниках энергии, а также в более эффективном использовании существующих источников. Несомненно, что материалы с нужными характеристиками играют огромную роль в развитии этого направления. Так, например, была продемонстрирована возможность прямого преобразования солнечной энергии в электрический ток. В настоящее время солнечные батареи представляют собой довольно сложные и дорогостоящие устройства. Несомненно, что должны быть созданы новые относительно дешевые технологические материалы, более эффективные для использования солнечной энергии.

Еще одним очень привлекательным и вполне реальным примером в технологии преобразования энергии служат водородные топливные элементы, которые к тому же обладают тем преимуществом, что не загрязняют окружающую среду. В настоящее время только начинается использование этой технологии в электронных устройствах; в перспективе такие элементы могут использоваться как силовые установки в автомобилях. Для создания более эффективных топливных элементов нужны новые материалы, а для производства водорода необходимы новые катализаторы.

Для поддержания качества окружающей среды на требуемом уровне нам необходимо осуществлять контроль состава воздуха и воды. Для осуществления контроля загрязнений используют различные материалы. Кроме того, необходимо усовершенствовать методы переработки и очистки материалов с тем, чтобы снизить загрязнение окружающей среды, т. е. стоит задача создавать меньше отходов и меньше вредить окружающей нас природе при добыче полезных ископаемых. Следует также учесть, что при производстве некоторых материалов образуются токсичные вещества, так что следует учесть возможный ущерб экологии от сброса таких отходов.

Многие используемые нами материалы получают из невозполнимых ресурсов, т. е. источников, которые не могут быть регенерированы. Это относится, например, к полимерам, первичным сырьем для которых является нефть, и к некоторым металлам. Эти невозполнимые ресурсы постепенно ис-

черпываются. Отсюда возникает необходимость: 1) обнаружения новых источников этих ресурсов; 2) создание новых материалов со свойствами, аналогичными существующим, но менее наносящих ущерб окружающей среде; 3) усиления роли процессов рециклинга и, в частности, разработки новых технологий, позволяющих осуществлять рециклы. Как следствие всего этого возникает необходимость экономической оценки не только производства, но и учета экологических факторов, так что оказывается необходимым проанализировать весь жизненный цикл материала — «от колыбели до могилы» — и производственный процесс в целом.

Роль, которую ученые и инженеры, связанные с материаловедением, играют при рассмотрении всех сторон производства и потребления материалов, включая экологические и социальные аспекты, будет более подробно рассмотрена в главе 20.

ЛИТЕРАТУРА

- Ashby, M.F. and D.R.H. Jones, *Engineering Materials 1, An Introduction to Their Properties and Applications*, 3rd edition, Butterworth-Heinemann, Woburn, UK, 2005.
- Ashby, M.F. and D.R.H. Jones, *Engineering Materials 2, An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, 3rd edition, Butterworth-Heinemann, Woburn, UK, 2005.
- Ashby, M., H. Shercliff, and D. Cebon, *Materials Engineering, Science, Processing and Design*, Butterworth-Heinemann (an imprint of Elsevier), Oxford, 2007.
- Askeland, D.R. and P.P. Phulé, *The Science and Engineering of Materials*, 5th edition, Nelson (a division of Thomson Canada), Toronto, 2006.
- Baillie, C. and L. Vanasupa, *Navigating the Materials World*, Academic Press, San Diego, CA, 2003.
- Flinn, R.A. and P.K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- Jacobs, J.A. and T.F. Kilduff, *Engineering Materials Technology*, 5th edition, Prentice Hall PTR, Paramus, NJ, 2005.
- Mangonon, P.L., *The Principles of Materials Selection for Engineering Design*, Prentice Hall PTR, Paramus, NJ, 1999.
- McMahon, C.J., Jr., *Structural Materials*, Merion Books, Philadelphia, 2004.
- Murray, G.T., C.V. White, and W. Weise, *Introduction to Engineering Materials*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- Ralls, K.M., T.H. Courtney, and J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- Schaffer, J.P., A. Saxena, S.D. Antolovich, T.H. Sanders, Jr., and S.B. Warner, *The Science and Design of Engineering Materials*, 2nd edition, WCB/McGraw-Hill, New York, 1999.
- Shackelford, J.F., *Introduction to Materials Science for Engineers*, 6th edition, Prentice Hall PTR, Paramus, NJ, 2005.
- Smith, W.F. and J. Hashemi, *Principles of Materials Science and Engineering*, 4th edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 2006.
- Van Vlack, L.H., *Elements of Materials Science and Engineering*, 6th edition, Addison-Wesley Longman, Boston, MA, 1989.
- White, M.A., *Properties of Materials*, Oxford University Press, New York, 1999.

ВОПРОС

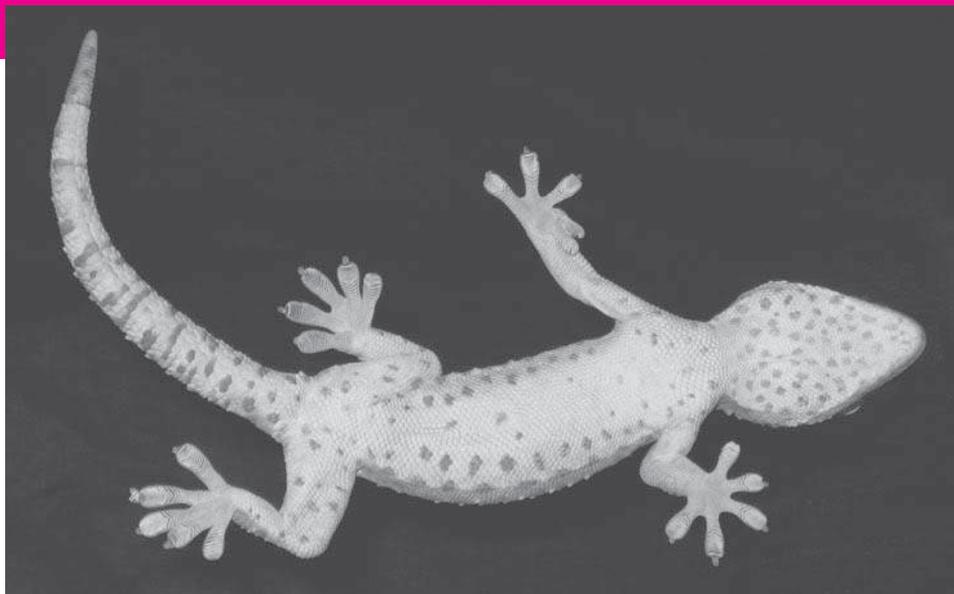
1.1. Выберите один или несколько из перечисленных ниже современных изделий или устройств и с помощью поиска в Интернете изучите, какие конкретные материалы какими специфическими свойствами должны обладать, чтобы удовлетворить требованиям, предъявляемым к выбранным вами изделиям.

В заключение напишите короткую справку, в которой изложите результаты ваших поисков.

Мобильный телефон/батареи для цифровой камеры. Дисплей мобильного телефона. Солнеч-

ные батареи. Крылья ветряной турбины. Топливные ячейки. Детали двигателя автомобиля (кроме изготовленных из чугуна). Детали облицовки автомобиля (кроме изготовленных из стальных сплавов). Зеркало космического телескопа. Защитный жилет военнослужащего. Спортивное оборудование. Футбольный мяч. Баскетбольный мяч. Лыжи. Лыжные палки. Лыжные ботинки. Сноуборд. Доска для серфинга. Ключка для гольфа. Мячи для гольфа. Каяк. Облегченная рама велосипеда.

Глава 2. Атомная структура и межмолекулярные связи



На фотографии показан вид геккона снизу.

Геккон — безобидная тропическая ящерица, совершенно очаровательное и необычное животное. Его лапки очень липучие, так что он может цепляться к практически любой поверхности. Такая особенность геккона позволяет ему легко карабкаться по вертикальным стенкам и передвигаться по потолке. На самом деле он может удерживать вес всего тела только одним пальцем лапы. Секрет такого замечательного свойства состоит в том, что на каждой подушечке пальца у него имеется огромное количество микроскопически маленьких волосков. Когда эти волоски касаются поверхности, между ними и поверхностью возникают небольшие силы притяжения (так называемые вандерваальсовы силы) между молекулами, образующими волоски, и молекулами на поверхности. Именно тот факт, что волоски очень малы и их так много, объясняет, как геккону удается плотно прикрепляться к поверхности. Для того чтобы отделиться от поверхности, геккону достаточно просто чуть повернуть лапку и убрать волоски с поверхности.

Другая интересная особенность подушечек пальцев лап состоит в том, что они обладают способностью самоочищаться, т. е. посторонние грязные частицы просто не пристаю к лапкам. Ученые только начинают понимать механизм адгезии к волоскам, что позволило бы создать синтетические самоочищающиеся адгезивы. Можете ли вы представить себя изоленту, которая всегда остается липкой, или пластырь, от которого никогда не остается следов клеевого вещества?

(Фотография воспроизведена благодаря любезному разрешению профессора *Kellar Autumn, Lewis & Clark College, Portland, Oregon*).

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ АТОМНУЮ СТРУКТУРУ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВЯЗИ?

Важнейшая причина, почему нужно понять механизм межатомных связей в твердых телах, заключается в том, что в некоторых случаях тип связей позволяет нам объяснить свойства материала. Например, углерод может существовать в форме графита и алмаза. Если графит представляет собой относительно мягкий материал и от

соприкосновения с собой оставляет ощущение маслянистости, то алмаз — это наиболее твердый из всех известных материалов. Это огромное различие в свойствах полностью обусловлено типом межатомных связей, существующих в графите, которые отсутствуют в алмазе (см. раздел 3.9).

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Назовите две модели атомов, рассмотренные в этой главе, и укажите различия между ними.
2. Опишите важнейший квантово-механический принцип, относящийся к энергии электронов.
- 3а. Представьте схему сил притяжения, отталкивания и полной энергии взаимодействия, зависящих от расстояния между двумя атомами или ионами.
- 3б. На изображенной вами схеме отметьте равновесное состояние и укажите энергию взаимодействия атомов.
- 4а. Кратко опишите ионную, ковалентную, металлическую, водородную и вандерваальсову связи.
- 4б. Укажите, в каких материалах действуют межмолекулярные силы перечисленного выше типа.

2.1. ВВЕДЕНИЕ

Некоторые важные свойства твердых тел зависят от геометрии расположения атомов в пространстве, а также от характера взаимодействия между атомами и молекулами, составляющими данное вещество. В настоящей главе приводятся предварительные сведения, которые будут необходимы для дальнейшего обсуждения свойств материалов. Эти сведения касаются таких фундаментальных и важных концепций, как атомная структура, конфигурация электронов в атоме, периодическая таблица элементов. Кроме того, рассматриваются первичные и вторичные связи, которые обеспечивают сохранение тела как единого целого. Все эти вопросы рассматриваются вкратце, поскольку предполагается, что читатель знаком, по крайней мере, с некоторыми сведениями, обсуждаемыми в настоящей главе.

АТОМНАЯ СТРУКТУРА

2.2. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ КОНЦЕПЦИИ

Каждый атом состоит из очень небольшого центрального ядра, которое образовано протонами и нейтронами, и вращающимися вокруг ядра электронами. И электроны, и протоны — это электрически заряженные частички, и их заряд составляет $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кулон. Протоны электрически нейтральны. Массы всех этих частиц исключительно малы. Так, масса протона и нейтрона приблизительно одна и та же, и она составляет $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Масса электрона намного меньше и равняется всего $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

Каждый химический элемент характеризуется величиной **атомного номера** Z ¹. Атомный номер электрически нейтральных, или полных атомов, равен числу электронов в атоме. Для всех элементов, встречающихся в природе, атомный номер изменяется от 1 для водорода до 92 для урана, наиболее тяжелого природного элемента.

Атомная масса A каждого конкретного атома равняется сумме масс всех протонов и нейтронов, образующих его ядро. Количество протонов в атомах каждого химического элемента постоянно, но количество нейтронов N может быть различным. Атомы одного и того же элемента, содержащие различное количество нейтронов, называют **изотопами**. **Атомный вес** химического элемента равен средневесовой величине атомных масс всех естественных изото-

атомный номер

изотопы
атомные веса

¹ Определение величин, набранных в тексте полужирным шрифтом, даны в Словаре, который приведен в конце Приложения Д

единица атомной массы

пов данного элемента¹. Для обозначения атомных весов используют понятие о **единицах атомной массы** (еам)². Эти величины образованы следующим образом. Одна единица атомной массы принята равной 1/12 атомной массы наиболее распространенного изотопа углерода ¹²C, для которого $A = 12,00000$. В такой шкале массы протонов и нейтронов несколько превышают единицу, и

$$A \cong Z + N. \quad (2.1)$$

моль

Атомный вес элемента или химического соединения определяется в единицах еам, отнесенных к одному атому (молекуле) или молю вещества. В одном **моле** вещества содержится $6,0221 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро) атомов или молекул. Два названных значения атомных весов связаны между собой простым соотношением:

$$1 \text{ еам/атом (или молекула)} = 1 \text{ г/моль}$$

Например, атомный вес железа равен 55,85 еам/атом или 55,85 г/моль. В некоторых случаях удобно пользоваться единицами еам/атом (молекула), в других — г (или кг)/моль. Последний вариант будет использоваться в настоящей книге.

Контрольный вопрос 2.1

Почему атомные веса элементов, как правило, не выражаются целыми числами? Приведите две причины этого факта.

2.3. ЭЛЕКТРОНЫ В АТОМЕ**Модели атома****квантовая механика**

В течение последних лет XIX века появилось осознание, что многие явления, в том числе движение электронов в атомах, не могут быть объяснены в терминах классической механики. Возникла необходимость в создании новой системы принципов, на основании которых устанавливались законы, управляющие движением атомов и субатомных единиц. Эти законы известны под названием **квантовой механики**. Для понимания поведения электронов в атомах и в кристаллических телах оказалось необходимым привлекать квантово-механические понятия. Однако детальное описание соответствующих принципов лежит за рамками задач настоящей книги, и ниже будут сформулированы только самые поверхностные и упрощенные представления.

модель атома Бора

Одним из ранних выводов квантовой механики была упрощенная **модель атома Бора**, согласно которой принималось, что электроны вращаются вокруг атомных ядер по дискретным орбиталам, и положение электронов более или менее точно определяется в терминах этих орбиталей. Эта модель атома показана на рис. 2.1.

Другим важным квантово-механическим принципом было предположение о том, что энергии электронов квантованы, т. е. что электрон может

¹ Конечно, термин «атомная масса» более точен, чем «атомный вес», поскольку в данном контексте мы имеем дело не с весами, а с массами. Однако термин «атомный вес», хотя и вполне условный, стал общепринятым, и поэтому именно он будет использоваться в настоящей книге. Нужно помнить, что величину «атомного веса» не следует делить на гравитационную постоянную.

² В англоязычной литературе используется принятое международное обозначение атом — *Примеч. перев.*



Рис. 2.1. Схематичное представление модели атома Бора

обладать только некоторыми определенными значениями энергии. Энергия электронов может изменяться, но происходит это только скачками, так что его энергия может либо повышаться (поглощаться), либо понижаться (отдаваться) только строго определенными порциями. Часто удобно представлять себе картину таким образом, что разрешенная энергия, которой может обладать электрон, отвечает определенным *уровням* или *состояниям*. Эти энергетические состояния не изменяются непрерывным образом, но разделены определенными ступеньками. В качестве примера на рис. 2.2, *a* приведены допустимые — в рамках модели Бора — энергетические уровни для атома водорода.

Энергии электрона приняты отрицательными, а за нулевую точку отсчета принята энергия свободного электрона. Конечно, единичный электрон в атоме водорода заполняет только одно из разрешенных состояний.

Таким образом, модель Бора представляет собой раннюю попытку описать положение электрона в атоме водорода в терминах обеих величин — положения (электронной орбитали) и энергии (квантованного уровня энергии).

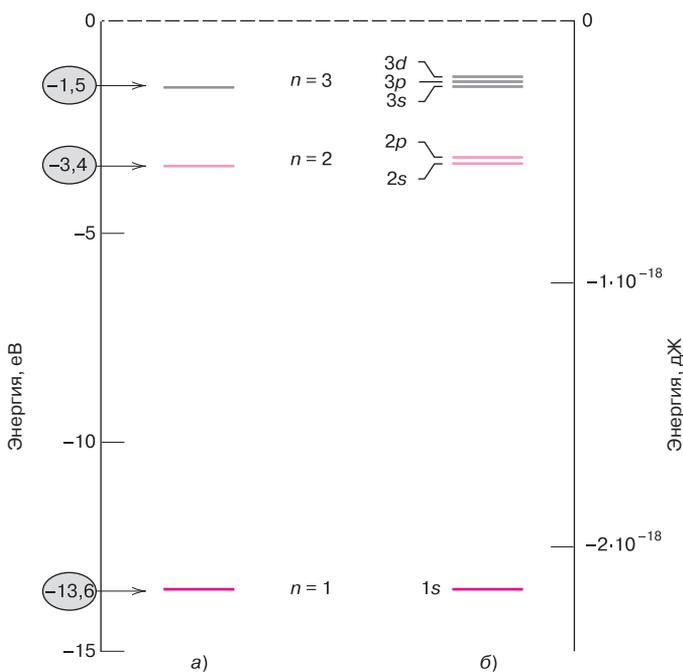
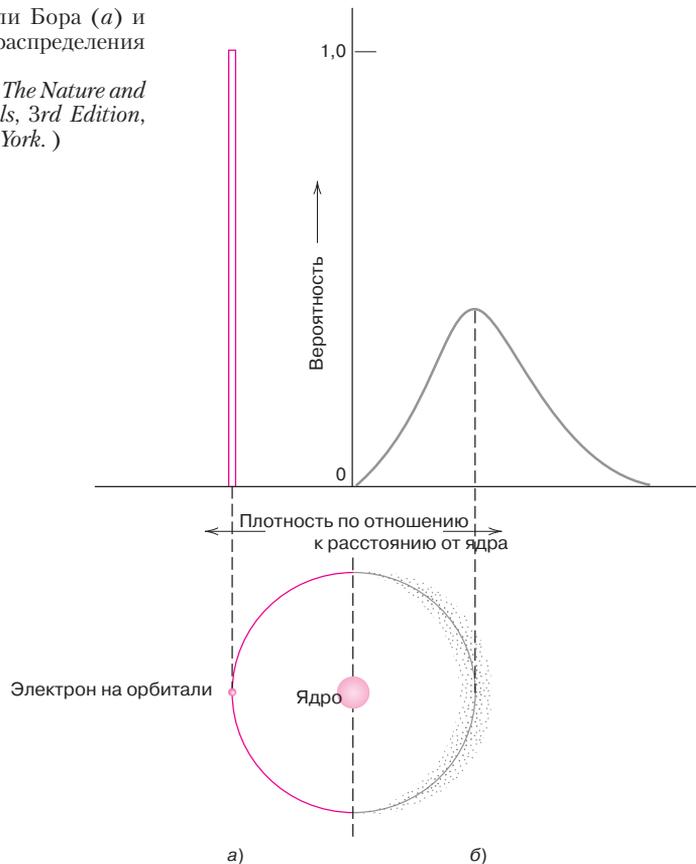


Рис. 2.2. *a* — три первых энергетических уровня в модели Бора для атома водорода; *б* — энергетические состояния электрона для трех первых оболочек в волновой модели атома водорода. (Займствовано из W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulf, *The Structure and Properties of materials. Vol.1. Structure*, p. 10. 1964 John Wiley & Sons, New York.)

Рис. 2.3. Сопоставление модели Бора (а) и волновой модели (б) в терминах распределения положения электрона. (Займствовано из *Z.D. Jastrzebski, The Nature and Properties of Engineering materials, 3rd Edition, p. 4. 1987 John Wiley & Sons, New York.*)



Модель Бора имеет определенные ограничения, поскольку с ее помощью не удастся объяснить некоторые особенности поведения электронов в атомах. Решение существующих трудностей было найдено с помощью **волновой механической модели**, в которой предполагается, что электрон обладает одновременно свойствами и частицы и волны. Согласно этой модели электрон не рассматривается как частица, движущаяся по определенной орбитали, а его положение трактуется как вероятность его расстояния относительно ядра. Другими словами, вводится понятие о функции распределения вероятности его положения, или электронном облаке.

На рис. 2.3 сопоставлены модели Бора и волновая модель для электрона в атоме водорода. На протяжении настоящей книги будут использоваться обе эти модели, выбор же определяется тем, насколько та или иная модель предоставляет более простое объяснение наблюдаемых явлений.

Квантовые числа

Исходя из принципов квантовой механики, каждый электрон в атоме должен характеризоваться четырьмя параметрами, называемыми **квантовыми числами**. Первые три квантовых числа определяют размер, форму и пространственную ориентацию функции плотности вероятности. Боровские энергетические уровни распадаются на электронные оболочки, и квантовые числа описывают число возможных состояний в каждой из этих оболочек. Оболочки обозначают главным квантовым числом n , которое принимает целочисленные значения, начиная с единицы. Иногда эти оболочки обозначают буквами K, L, M, N, Q и т. д., которые соответствуют числам $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, как это показано в табл. 2.1. Обратите внимание, что эти квантовые числа, и только они, соот-

волновая модель

квантовое число

Таблица 2.1. Число возможных состояний электрона на некоторых уровнях и подуровнях

Главное квантовое число, n	Обозначение оболочки	Подоболочка	Число возможных состояний	Число электронов	
				в подоболочке	в оболочке
1	K	s	1	2	2
2	L	s	1	2	8
		p	3	6	
3	M	s	1	2	18
		p	3	6	
		d	5	10	
4	N	s	1	2	32
		p	3	6	
		d	5	10	
		f	7	14	

носятся с моделью Бора. Они обозначают расстояние, на котором электрон отстоит от атомного ядра, или его положение.

Второе квантовое число относится к подоболочкам l , которые обозначаются строчными буквами, а именно s , p , d или f . Они характеризуют форму электронных подоболочек. Количество этих подоболочек ограничено величиной главного квантового числа n . Допустимое число подоболочек для различных значений n также представлено в табл. 2.1.

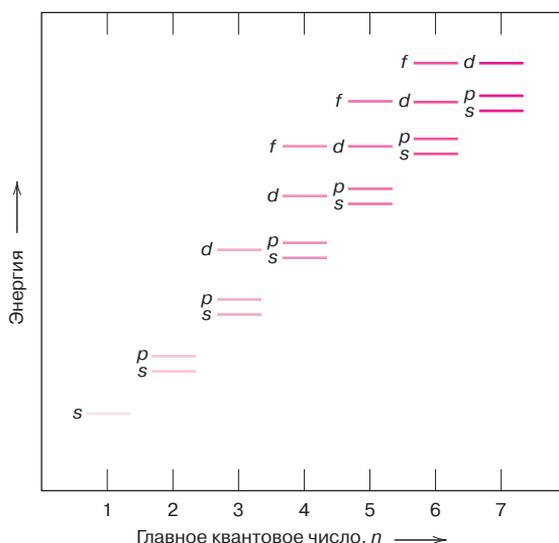
Количество возможных энергетических состояний обозначается третьим квантовым числом m_l . Для подоболочки s существует только одно энергетическое состояние, в то время как для подоболочек p , d и f , соответственно, 3, 5 и 7 возможных состояний (см. табл. 2.1). В отсутствии внешних магнитных полей все энергетические состояния в подоболочке одинаковы. Однако при приложении внешнего магнитного поля эти энергетические состояния расщепляются. И их энергии оказываются слегка различными.

С каждым электроном также связан магнитный момент — *спин*, который должен быть ориентирован либо вверх, либо вниз. С этим спином связано четвертое квантовое число m_s , которое может принимать одно из двух возможных значений $+1/2$ или $-1/2$, каждое из которых обозначает ту или иную ориентацию спина.

Таким образом, простейшая боровская модель подверглась уточнению в терминах волновой механики, в которой три новых квантовых числа относятся к подоболочкам, существующим в пределах каждой оболочки. Сопоставление этих двух моделей на основе высказанных соображений было дано для атома водорода на рис. 2.2, *а*, *б*.

Диаграмма, иллюстрирующая полный спектр энергетических уровней для различных оболочек и подоболочек в рамках волновой модели, представлена на рис. 2.4. Следует обратить внимание на такие особенности этой диаграммы. Во-первых, чем меньше главное квантовое число, тем ниже энергетический уровень. Например, энергия $1s$ состояния ниже, чем $2s$ состояния, которое ниже, чем $3s$ состояния. Во-вторых, в пределах каждой оболочки энергетический уровень в подоболочке увеличивается при возрастании значения квантового числа l . Например, энергия $3d$ состояния больше, чем $3p$ состояния и больше, чем $3s$ состояния. И наконец, возможно перекрывание энергетических состояний соседних оболочек, что в особенности справедливо для d и f состояний. Например, в общем случае энергия $3d$ состояния выше, чем $4s$ состояния.

Рис. 2.4. Схема, иллюстрирующая относительные энергетические уровни электрона для различных оболочек и подоболочек. (Займствовано из *K.M. Ralls, T.H. Courtney, J. Wulff, Introduction to material Science and Engineering*, p. 22, 1976, John Wiley & Sons, New York.)



Электронные конфигурации

электронные состояния

принцип запрета Паули

В предыдущих разделах обсуждались, прежде всего, **электронные состояния** — значения разрешенных энергий электрона. Способ, которым эти электронные состояния заполняются электронами, определяется с помощью **принципа запрета Паули** — еще одной концепции квантовой механики. Согласно этому принципу каждое электронное состояние может заполняться не более чем двумя электронами, которые имеют противоположно направленные спины. Таким образом, *s*, *p*, *d* и *f* могут содержать не более 2, 6, 10 и 16 электронов соответственно. В табл. 2.2. приведены значения максимального количества электронов, которые могут заполнять первые четыре подоболочки.

Конечно, не все возможные состояния заполняются электронами. Для большинства атомов электроны находятся в самых нижних из возможных энергетических состояний в оболочках и подоболочках. Так, пример электронной структуры для атома натрия показан на рис. 2.5.

основное состояние

электронная конфигурация

Когда все электроны заполняют (с учетом сформулированных выше ограничений), нижние энергетические состояния, говорят, что атом находится в **основном энергетическом состоянии**. Однако, как будет подробно обсуждаться в главах 12 и 19, электроны могут переходить в более высокие энергетические состояния. Способ, которым в реальности заполняются энергетические состояния, характеризуется **электронной конфигурацией**, или структурой атома. Согласно принятой системе обозначений, число электронов в каждой подоболочке указывается верхним индексом после обозначения соответствующей оболочки и подоболочки. Например, электронная конфигурация атомов водорода, гелия и натрия выражается следующим образом: $1s^1$, $1s^2$ и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ соответственно. Электронные конфигурации некоторых из наиболее часто встречающихся химических элементов приведены в табл. 2.2.

валентные электроны

Далее следует сделать некоторые комментарии относительно электронной конфигурации. Прежде всего следует упомянуть **валентные электроны**. Это те электроны, которые занимают внешние оболочки. Их роль исключительно велика. Именно они участвуют в образовании связей между атомами и в формировании молекул. Именно эти электроны ответственны за многие физические и химические свойства твердых веществ.

Кроме того, некоторые атомы образуют то, что называется «стабильными электронными конфигурациями», это тот случай, когда все наружные обо-

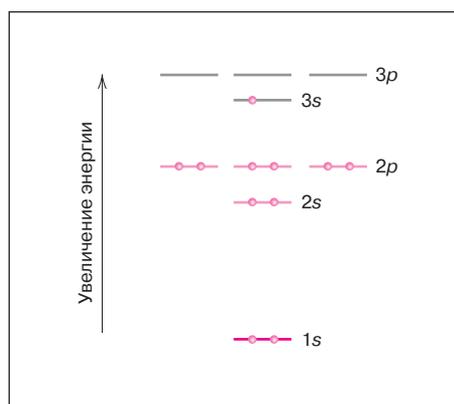


Рис. 2.5. Схематическое изображение заполненного и нижнего незаполненного энергетического состояния для атома натрия

Таблица 2.2. Электронные конфигурации для некоторых наиболее распространенных химических элементов

Элемент	Обозначение	Атомный номер	Электронная конфигурация
Водород	H	1	$1s^1$
Гелий	He	2	$1s^2$
Литий	Li	3	$1s^2 2s^1$
Бериллий	Be	4	$1s^2 2s^2$
Бор	B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Углерод	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Азот	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Кислород	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
Фтор	F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Неон	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Натрий	Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Магний	Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Алюминий	Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Кремний	Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Фосфор	P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Сера	S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Хлор	Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Аргон	Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Калий	K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Кальций	Ca	20	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Скандий	Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
Титан	Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
Ванадий	V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
Хром	Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Марганец	Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Железо	Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Кобальт	Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Никель	Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Медь	Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Цинк	Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
Галлий	Ga	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

Таблица 2.2 (окончание)

Элемент	Обозначение	Атомный номер	Электронная конфигурация
Германий	Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Мышьяк	As	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Селен	Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
Бром	Br	35	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
Криптон	Kr	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

Примечание: для некоторых элементов наблюдается образование ковалентных связей, которые получаются при гибридизации sp связей. Особенно это характерно для C, Si и Ge.

лочки, занимаемые валентными электронами, полностью заняты. Обычно это происходит при заполнении именно s и p состояний наружных оболочек 8 электронами, что характерно для неона, аргона и криптона. Единственным исключением является гелий, который содержит только два $1s$ электрона. Эти химические элементы (Ne, Ar, Kr и He) относятся к числу инертных, или благородных газов, которые практически не вступают ни в какие химические реакции.

Некоторые атомы химических элементов, у которых не заполнены валентные оболочки, переходят в стабильные электронные состояния, приобретая или теряя электроны, образуя заряженные ионы, или же делят общие электроны с другими атомами. Отсюда возникает возможность химических реакций, а также образования химических связей в твердых телах, как это подробно будет рассмотрено в разделе 2.6.

В некоторых особых условиях s и p орбитали взаимодействуют между собой, образуя гибридные sp^n орбитали, где показатель n представляет количество p орбиталей, которые вовлекаются в образование связей. Показатель n может принимать значения 1, 2 и 3. Элементы периодической системы, принадлежащие к 3A, 4A и 5A группам (см. табл. 2.6), наиболее склонны к образованию таких гибридных форм. Движущая сила, ответственная за образование гибридных орбиталей, состоит в более низких энергетических уровнях валентных электронов. Для химии органических и полимерных соединений наибольшее значение имеет образование sp^3 связей для атомов углерода. Форма sp^3 гибридных соединений ответственна за угол, равный 109° (в тетраэдре), который наиболее часто встречается в связях, образующих полимерные цепочки (глава 4).

Контрольный вопрос 2.2

Опишите электронные конфигурации для ионов Fe^{3+} и S^{2-} .

2.4. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ

Классификация всех химических элементов может быть построена на основе их электронной конфигурации, как это сделано в **периодической таблице**, показанной на рис. 2.6.

В этой таблице элементы расположены в порядке возрастания их атомных номеров, а семь горизонтальных рядов называют периодами. Расположение элементов таково, что вещества в данной колонке или группе обладают одинаковой структурой валентных электронов и, соответственно, подобными химическими и физическими свойствами. Эти свойства изменяются постепенно при перемещении в горизонтальном направлении в пределах одного горизонтального ряда или в вертикальном направлении в каждой колонке.

Расшифровка обозначений

Металлы
 Неметаллы
 Промежуточные элементы

29 ← Атомный номер
 Cu ← Обозначение
 63,54 ← Атомный вес

																				0
1 H 1,0080																	2 He 4,0026			
3 Li 6,941	4 Be 9,0122																	10 Ne 20,180		
11 Na 22,990	12 Mg 24,305																	18 Ar 39,948		
		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII						IB	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	
19 K 39,098	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,87	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,69	29 Cu 63,54	30 Zn 65,41	31 Ga 69,72	32 Ge 72,64	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80			
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc (98)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30			
55 Cs 132,91	56 Ba 137,34	Редкоземельные элементы	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,2	76 Os 190,23	77 Ir 192,2	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,19	83 Bi 208,98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)			
87 Fr (223)	88 Ra (226)	Актиноиды	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (281)											
Редкоземельные элементы		57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97				
Актиноиды		89 Ac (227)	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)				

Рис. 2.6. Периодическая таблица элементов¹
(номера в скобках означают атомные веса наиболее стабильных или наиболее часто встречающихся изотопов)

Элементы, помещенные в крайнюю правую колонку (группу 0), — это инертные газы, у которых оболочки полностью заполнены электронами, и они обладают стабильной электронной конфигурацией. Элементы, объединенные в группы VIIA и VIA, характеризуются дефицитом в один или два электрона, по сравнению со стабильной конфигурацией. Элементы, относящиеся к группе VIIA (F, Cl, Br, I и At), иногда называют галогенами. Натрий и другие элементы, относящиеся к тому же типу (Li, Na, K, Be, Mg, Ca и т.д.) и образующие группы IA и IIA, обладают одним или двумя избыточными электронами по отношению к стабильной конфигурации. Элементы, собранные в длинные периоды, и называемые переходными металлами, характеризуются не полностью заполненными *d* оболочками, а также в некоторых случаях наличием одного или двух электронов в следующем более высоком энергетическом состоянии. Элементы, находящиеся в группах IIIA, IVA и VA (B, Si, Ge, As и т.д.), отличаются поведением переходного типа между металлами и неметаллами, что определяется структурой их валентных электронов.

Как видно из периодической таблицы, для большинства элементов характерно металлоподобное поведение. Их иногда называют **электроположительными** элементами, поскольку они склонны отдавать электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы. Элементы же, расположенные в правой части таблицы, называют **электроотрицательными**, поскольку они легко принимают электроны, переходя в состояние отрицательно заряженных ионов.

электроположительность

электроотрицательность

На рис. 2.7 показаны значения показателя электроотрицательности, которые могут быть приписаны различным элементам, согласно классификации периодической таблицы. Как общее правило электроотрицательность возрастает при перемещении слева направо и снизу вверх. Атомы более

¹ Периодическая таблица, обычно называемая таблицей Менделеева. — *Примеч. науч. ред.*

склонны принимать лишние электроны, если их наружные оболочки почти заполнены, или они менее удалены от ядра.

1 H 2,1	IIA																		0 He -				
3 Li 1,0	4 Be 1,5																	5 B 2,0	6 C 2,5	7 N 3,0	8 O 3,5	9 F 4,0	10 Ne -
11 Na 0,9	12 Mg 1,2	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	II B	13 Al 1,5	14 Si 1,8	15 P 2,1	16 S 2,5	17 Cl 3,0	18 Ar -						
19 K 0,8	20 Ca 1,0	21 Sc 1,3	22 Ti 1,5	23 V 1,6	24 Cr 1,6	25 Mn 1,5	26 Fe 1,8	27 Co 1,8	28 Ni 1,8	29 Cu 1,9	30 Zn 1,6	31 Ga 1,6	32 Ge 1,8	33 As 2,0	34 Se 2,4	35 Br 2,8	36 Kr -						
37 Rb 0,8	38 Sr 1,0	39 Y 1,2	40 Zr 1,4	41 Nb 1,6	42 Mo 1,8	43 Tc 1,9	44 Ru 2,2	45 Rh 2,2	46 Pd 2,2	47 Ag 1,9	48 Cd 1,7	49 In 1,7	50 Sn 1,8	51 Sb 1,9	52 Te 2,1	53 I 2,5	54 Xe -						
55 Cs 0,7	56 Ba 0,9	57-71 La-Lu 1,1-1,2	72 Hf 1,3	73 Ta 1,5	74 W 1,7	75 Re 1,9	76 Os 2,2	77 Ir 2,2	78 Pt 2,2	79 Au 2,4	80 Hg 1,9	81 Tl 1,8	82 Pb 1,8	83 Bi 1,9	84 Po 2,0	85 At 2,2	86 Rn -						
87 Fr 0,7	88 Ra 0,9	89-102 Ac-No 1,1-1,7																					

Рис. 2.7. Величины электроотрицательности для различных элементов. (Займствовано *Linus Pauling. The Nature of the Chemical Bonds*, 1939 и 1940, 3rd Edition, 1960, Cornell University.)

АТОМНЫЕ СВЯЗИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

2.5. СИЛЫ И ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ

Понимание многих физических свойств различных материалов основано на выяснении того, какие связи между атомами действуют в данном веществе. Возможно, наиболее четкая картина межмолекулярных взаимодействий может быть представлена на основе анализа поведения двух изолированных атомов, которые начинают сближаться из бесконечно большого расстояния между ними. На больших расстояниях силы межмолекулярного взаимодействия пренебрежимо малы, но по мере сближения атомов они начинают действовать друг на друга. При этом возникают силы двух типов — притяжения и отталкивания, причем величина обеих сил зависит от расстояния между атомами. Природа сил притяжения F_A зависит от конкретного характера связи между атомами. Зависимость силы притяжения от расстояния между атомами схематично представлена на рис. 2.8а. По мере сближения атомов их наружные электронные оболочки начнут перекрываться, что приводит к развитию сил отталкивания F_R . Суммарный эффект взаимодействия F_N представляет собой сумму этих сил, т. е.

$$F_N = F_A + F_R. \quad (2.2)$$

Эта сила, естественно, также зависит от расстояния между атомами, как это показано на рис. 2.8, а.

Если силы F_A и F_R уравновешивают друг друга и, соответственно, $F_N = 0$, т. е.

$$F_A + F_R = 0, \quad (2.3)$$

то тем самым достигается состояние равновесия.

Как показано на рис. 2.8, а, центры двух атомов в состоянии равновесия находятся на некотором расстоянии друг от друга, r_0 . Для многих атомов это

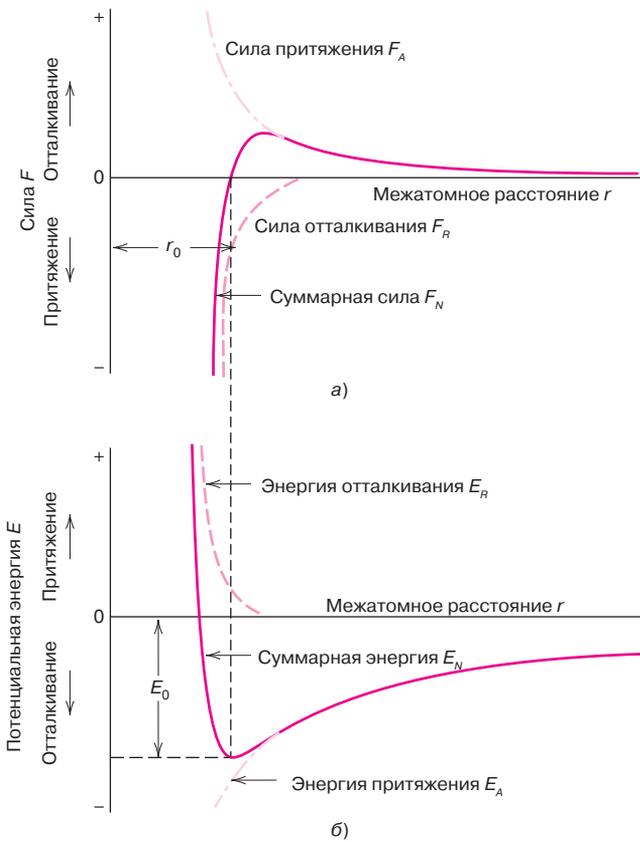


Рис. 2.8. *а* — зависимости сил притяжения, отталкивания и суммарной силы от расстояния между атомами; *б* — зависимости потенциальной энергии притяжения, отталкивания и полного взаимодействия между атомами от расстояния между ними

расстояние равно примерно 0,3 нм. Находясь в состоянии равновесия, атомы будут противодействовать любым попыткам сблизить их или удалить на большее расстояние друг от друга.

В некоторых случаях удобнее обсуждать межатомные взаимодействия в терминах не сил, а потенциальной энергии. Величины энергии выражаются через силы следующим образом:

$$E = \int F dr. \tag{2.4}$$

Силы – потенциальная энергия взаимодействия двух атомов

В конкретном случае межатомных взаимодействий это соотношение записывается следующим образом:

$$E_N = \int_{\infty}^r F_N dr = \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr = E_A + E_R \tag{2.5}$$

где E_N , E_A и E_R , соответственно, суммарная потенциальная энергия, энергии притяжения и отталкивания двух изолированных атомов.

На рис. 2.8, б показаны зависимости суммарной потенциальной энергии и отдельно энергии притяжения и отталкивания двух атомов в зависимости от расстояния между ними. Суммарная потенциальная энергия взаимодействия двух атомов проходит через минимум, который очень близок к нулевому значению суммарной силы их взаимодействия. **Энергия связи** двух рассматриваемых атомов, E_0 — это величина потенциальной энергии в минимуме зависимости энергии от расстояния между атомами (см. рис. 2.8, б). Значение E_0 отвечает затратам энергии, необходимым для разведения двух атомов на бесконечно большое расстояние друг от друга.

энергия связи

Хотя приведенные выше рассуждения касались только двух изолированных атомов, в принципе аналогичные соображения, хотя и в более сложной форме, относятся и ко взаимодействию атомов в твердых телах. Здесь следует принять во внимание взаимодействие, осуществляемое одновременно между многими атомами. Вместе с тем, понятие об энергии связи остается в силе и может быть отнесено к каждому атому в теле. Величина энергии связи и зависимость энергии взаимодействия от расстояния между атомами зависят от природы материала и изменяются в зависимости от типа межатомных связей. Следует подчеркнуть, что целый ряд свойств материала зависит от энергии связи E_0 , формы кривой, отражающей зависимость энергии взаимодействия от межатомного расстояния и типа атомных связей. Так, например, для материалов с высокой энергией межатомных связей, как правило, характерны высокие температуры плавления. Если энергии связей велики, то при комнатной температуре такие вещества оказываются твердыми веществами, а если малы — газами; для жидкостей характерны промежуточные значения энергии связей. Кроме того, как будет подробно рассмотрено в разделе 7.3, механическая жесткость материала (или модуль упругости) зависит от формы кривой сила—межатомное расстояние (см. рис. 7.7). Наклон этой кривой в точке $r = r_0$ для жестких материалов очень резкий, а для более мягких материалов кривая идет более плавно. То, как тело расширяется при нагревании и усаживается при охлаждении (т. е. коэффициент термического расширения) определяется формой зависимости E_0 от r_0 (см. раздел 17.3). Глубокая и узкая впадина в области минимума на зависимости энергии взаимодействия от межатомного расстояния, типичная для материалов с большими энергиями связи, коррелирует с низкими значениями коэффициента термического расширения и, соответственно, незначительными изменениями объема тела при варьировании температуры.

первичные связи

В твердых телах существуют **первичные**, или **химические связи** трех типов — ионные, ковалентные и металлические. В создание любых из этих связей обязательно вовлекаются валентные электроны, а природа возникающей связи зависит от электронной структуры взаимодействующих атомов. В общем случае возникновение связей любого типа обусловлено стремлением атомов образовывать стабильную электронную оболочку, подобную существующей в инертных газах, что достигается полным заполнением наружных электронных оболочек.

Во многих твердых телах также существуют физические связи со своими энергиями. Они слабее, чем первичные связи, но, тем не менее, оказывают определенное влияние на физические свойства материала. В следующем разделе дается объяснение природы некоторых типов первичных и вторичных связей.

2.6. ПЕРВИЧНЫЕ МЕЖАТОМНЫЕ СВЯЗИ

Ионные связи

ионные связи

Наиболее просто составить представление об **ионных связях**. Такие связи всегда существуют в соединениях, в которых участвуют металлы и неметаллы, т. е. элементы, наиболее далеко отстоящие друг от друга по горизонтали в периодической таблице. Атомы металлических элементов легко отдают их валентные электроны атомам неметаллических элементов. В этом процессе все атомы приобретают стабильную электронную конфигурацию, как в инертных газах, а, кроме того, приобретают электрический заряд, т. е. становятся ионами. Классический пример ионных материалов — это хлористый натрий (NaCl). При образовании связи путем отдачи одного валентного $3s$ электрона электронная структура в атоме натрия становится такой же, как в неоне (и он превращается в ион с единичным положительным зарядом), а хлор приобретает единичный заряд и становится отрицательным ионом



Рис. 2.9. Схематичное изображение ионных связей в NaCl

с электронной структурой, эквивалентной структуре аргона. В хлористом натрия все атомы натрия и хлора существуют в виде ионов.

Этот тип химической связи показан на рис. 2.9.

Силы притяжения в рассматриваемом случае имеют **кулоновскую природу**, т. е. положительные и отрицательные ионы, несущие различный по знаку электрический заряд, притягиваются друг к другу.

Для двух изолированных атомов энергия притяжения E_A как функция расстояния между ними выражается следующим образом¹:

$$E_A = -A/r \quad (2.8)$$

Аналогичным образом выражается энергия отталкивания в зависимости от межатомного расстояния:

$$E_R = B/r^n \quad (2.9)$$

В этих выражениях A , B и n — константы, численное значение которых зависит от природы конкретной ионной связи. Величина показателя n обычно близка к 8.

Ионные связи не имеют определенного направления, т. е. величина силы, образующей ионную связь, одинакова во всех направлениях. Отсюда следует, что для обеспечения стабильности ионного материала необходимо, чтобы все положительные ионы в своем ближайшем окружении в трехмерном пространстве имели отрицательно заряженные ионы, и наоборот.

Преимущественной формой связей в керамических материалах являются ионные взаимодействия. Некоторые случаи образования ионов в таких субстанциях будут описаны в главе 3.

Энергии ионных связей, как правило, заключены в пределах между 600 и 1500 кДж/моль (или от 3 до 8 эВ/атом), т. е. это довольно высокие значения, что отражается в высоких значениях температуры плавления².

¹ Константа A в формуле (2.8) вычисляется следующим образом:

$$A = 1/4\epsilon_0(Z_1e)(Z_2e),$$

где ϵ_0 — коэффициент проницаемости в вакууме $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; Z_1 и Z_2 — валентности ионов обоих типов; $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ К — заряд электрона.

² В некоторых случаях энергию связей выражают в пересчете на один атом или один ион. Тогда удобно использовать минимальные величины энергии, а именно электрон-вольты. Согласно определению, 1 эВ — это работа, совершаемая одним электроном на перепаде напряжения в 1 В. Соотношение между 1 Дж и 1 эВ выражается следующим образом: 1 эВ = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж.

кулоновские силы

В табл. 2.3 собраны значения энергий связи и температур плавления для некоторых ионных материалов. Такие материалы, как правило, твердые и хрупкие, обладают низкой электрической и термической проводимостью.

Как будет более детально обсуждаться в последующих главах, свойства таких материалов непосредственно определяются электронной конфигурацией и/или природой ионных связей.

Таблица 2.3. Энергия связи и температуры плавления различных веществ

Тип связи	Вещество	Энергия связи		
		кДж/моль	эВ/атом, ион, молекула	Температура плавления, °С
Ионная	NaCl	640	3,3	801
	MgO	1000	5,2	2800
Ковалентная	Si	450	4,7	1410
	C (алмаз)	713	7,4	> 3550
	Hg	68	0,7	-39
	Al	324	3,4	660
Металлическая	Fe	406	4,2	1538
	W	849	8,8	3410
Вандерваальсова	Ar	7,7	0,08	-189
	Cl ₂	31	0,32	-101
Водородная	NH ₃	35	0,36	-78
	H ₂ O	51	0,52	0

Ковалентные связи

Под ковалентными связями понимается такой тип межатомного взаимодействия, при котором электроны делятся между соседними атомами. Два ковалентно связанных атома отдают, по крайней мере, по одному электрону для образования связи, так что можно полагать, что эти электроны принадлежат обоим атомам. Образование ковалентных связей иллюстрирует рис. 2.10 на примере молекулы метана (CH₄).

Атом углерода имеет четыре валентных электрона, а каждый из атомов водорода — по одному валентному электрону. При образовании связи электронная оболочка каждого атома водорода приобретает один из валентных электронов от углерода и конфигурацию, свойственную атому гелия (два 1s валентных электрона). Атом углерода при этом принимает четыре электрона — по одному от каждого из атомов водорода, и его восемь валентных электронов создают электронную конфигурацию неона. Ковалентная связь имеет

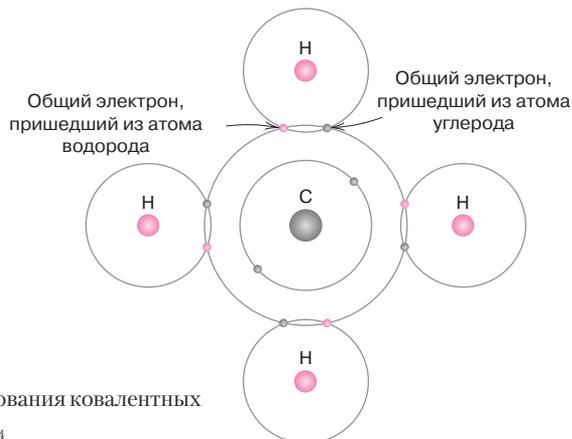


Рис. 2.10. Схема образования ковалентных связей в молекуле CH₄

определенное направление, отвечающее связям между двумя конкретными атомами, и может существовать только в направлении, соединяющем два атома, которые участвуют в совместном владении электронами.

Многие молекулы неметаллических материалов (H_2 , Cl_2 , F_2 и другие), равно как и молекулы, содержащие атомы различных элементов (такие как CH_4 , H_2O и NF_3), образованы ковалентными связями. Связи такого же типа образуют твердые тела, построенные из однотипных атомов, такие как алмаз (углерод), кремний, германий, а также молекул, образованных элементами из правой части периодической таблицы, например арсенид галлия ($GaAs$), антимонид индия ($InSb$) и карбид кремния (SiC).

Число ковалентных связей, которое может образовать конкретный атом, определяется количеством валентных электронов. Если это количество равно N' , то атом может образовать $8 - N'$ ковалентных связей с другими атомами. Например, если для хлора $N' = 7$, то $8 - N' = 1$, и это означает, что только один атом хлора может присоединиться к такому же атому и образовать молекулу Cl_2 . Аналогичным образом для атома углерода $N' = 4$, и поэтому каждый атом углерода имеет четыре электрона, которыми он может «поделиться» с другими атомами. Алмаз представляет собой простейшую трехмерную структуру, в которой существуют четыре взаимопроницающих электрона, связывающие каждый атом углерода с другими четырьмя атомами углерода. Эта структура будет показана на рис. 3.16.

Ковалентные связи могут быть очень прочными, как это, например, имеет место в алмазе, который представляет собой очень твердый материал с температурой плавления, превышающей $3550^\circ C$ (или $6400^\circ F$), или же они могут быть весьма слабыми, как в висмуте, который плавится при $270^\circ C$ ($518^\circ F$). Энергии связей и температуры плавления нескольких веществ, образованных ковалентными связями, приведены в табл. 2.3.

Наиболее типичные вещества, образованные ковалентными связями, — полимеры. Основу их структуры составляют длинные цепочки углеродных атомов, ковалентно связанные с двумя или большим числом других атомов углерода, поскольку каждый атом углерода может образовывать до четырех ковалентных связей. Если атом углерода связан с двумя другими углеродными атомами, то остальные общие электроны делятся с иными атомами, также образуя ковалентные связи.

Молекулярная структура полимеров будет детально рассмотрена в главе 4.

Возможно существование таких межатомных взаимодействий, которые несут в себе черты частично ионных, а частично ковалентных связей, поскольку в действительности лишь в очень немногочисленных веществах в чистом виде образуются ионные или ковалентные связи. Степень доминирования связи того или иного типа зависит от положения взаимодействующих атомов в периодической таблице (см. рис. 2.6) или же от различия в электроотрицательности (см. рис. 2.7). Чем дальше отстоят атомы в периодической таблице (как по горизонтали относительно группы IVA, так и по вертикали) между левым нижним и правым верхним углами таблицы (т. е. чем больше различие в их электроотрицательности), тем ближе связь к ионному типу. И наоборот, чем ближе располагаются атомы относительно друг друга (т. е. чем меньше разница их электроотрицательности), тем больше связь приближается к ковалентному типу.

Доля вклада ионного типа связи между элементами A и B (принимается, что элемент A более электроотрицателен) может быть оценена с помощью следующего соотношения:

$$\% \text{ ионного типа} = \left\{ 1 - \exp \left[-0,25(X_A - X_B)^2 \right] \right\} \times 100, \quad (2.10)$$

где X_A и X_B — значения электроотрицательности элементов, образующих связь.

металлические связи

Металлические связи

Последний тип первичных связей — это **металлические связи**, которые существуют в металлах и их сплавах. Для объяснения этого типа взаимодействий предложена очень простая модель, которая, тем не менее, дает вполне правильную картину явления. В металлах имеются один, два или, самое большее, три валентных электрона. Согласно предлагаемой модели, эти электроны не привязаны к конкретному атому в твердом теле, а более или менее свободно дрейфуют по всему объему вещества. Можно сказать, что они принадлежат всему материалу, образуя «электронное море», или «электронное облако». Оставшиеся невалентные электроны и атомные ядра формируют ионные центры. Их положительный заряд в целом равен заряду всех электронов, отнесенному к одному атому. На рис. 2.11 схематически показана иллюстрация металлических связей.

Свободные электроны экранируют положительно заряженные ионные центры, взаимодействие которых создает электростатические силы отталкивания. Таким образом, металлические связи по своей природе не являются направленными. Кроме всего прочего, свободные электроны играют роль своеобразного «клея», который позволяет удерживать заряженные ионные центры вместе.

Энергии связей и температуры плавления ряда металлов приведены в табл. 2.3. Металлические связи могут быть как слабыми, так и сильными. Их энергия варьируется от 68 кДж/моль (0,7 эВ/атом) в ртути до 849 кДж/моль (8,8 эВ/атом) в вольфраме. Соответственно, их температуры плавления составляют -39 и 3420 °С (-38 и 6170 °F).

Металлические связи образуют элементы, находящиеся в группах IA и IIA периодической таблицы и, в действительности, характерны для всех металлов.

Некоторые особенности поведения различных материалов (т. е. металлов, керамики и полимеров) объясняются, исходя из концепции существования в этих веществах связей различных типов. Например, металлы прекрасно проводят как электричество, так и тепло, что является следствием существования в них свободных электронов (см. разделы 12.5, 12.6 и 17.4). Материалы, в которых существуют ионные и ковалентные связи, напротив, представляют собой изоляторы для передачи как электрических зарядов, так и тепла, и это объясняется именно отсутствием большого количества свободных электронов.

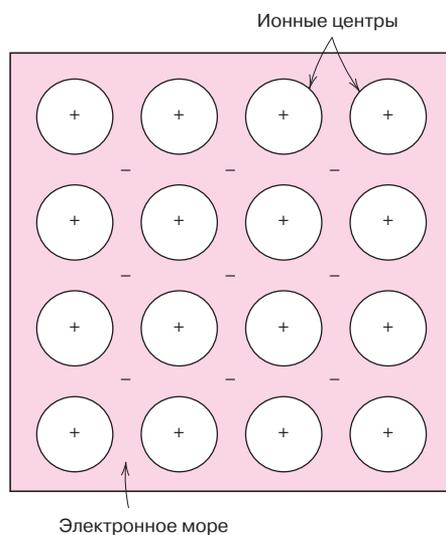


Рис. 2.11. Схематическое изображение металлических связей.

В разделе 8.5 будет показано, что при комнатной температуре большинство металлов и сплавов на их основе разрушаются по пластическому механизму, т. е. до разрушения материал оказывается способным заметно деформироваться. Такое поведение объясняется особенностями механизма деформации (см. раздел 8.3), который непосредственно связан с характеристиками металлических связей в веществе. Материалы с ионными связями при комнатной температуре, напротив, разрушаются хрупко, что обусловлено особенностями электрических взаимодействий образующих их ионов (см. раздел 8.15).

Контрольный вопрос 2.3

Предложите объяснение того факта, что материалы, образованные ковалентными связями, обычно обладают меньшей плотностью по сравнению с веществами, в которых существуют ионные или металлические связи.

2.7. ВТОРИЧНЫЕ, ИЛИ ВАНДЕРВААЛЬСОВЫ СВЯЗИ

По сравнению с первичными связями **вторичные**, или **вандерваальсовы**, или **физические силы** более слабые. Отвечающая им потенциальная энергия обычно составляет величины порядка 10 кДж/моль (0,1 эВ/атом). Вообще говоря, вторичные связи всегда существуют между всеми атомами, но их присутствие может остаться незамеченным на фоне любых из первичных связей, если они существуют. Вторичные связи хорошо заметны в случае инертных газов, которые обладают стабильной электронной оболочкой, а также в молекулярных структурах, образованных ковалентными связями.

Вторичные связи возникают вследствие взаимодействия атомных или молекулярных **диполей**. Электрические диполи существуют тогда, когда имеет место разделение положительных и отрицательных зарядов в атоме или молекуле. В этом случае образование связи обусловлено кулоновским притяжением положительного заряда на конце одного атома с отрицательным зарядом на другом конце соседнего атома, как это показано на рис. 2.12.

Взаимодействие диполей возникает между индуцированными диполями, индуцированным диполем и полярной молекулой (которая представляет собой постоянный диполь) и между полярными молекулами.

Особым случаем вторичных взаимодействий являются **водородные связи**, которые возникают, если одним из соседних атомов оказывается водород. Ниже эта ситуация будет рассмотрена более подробно.

Дипольные взаимодействия, возникающие вследствие флуктуаций

Диполь может быть создан, или индуцирован в атоме или молекуле, которые в обычном состоянии электрически симметричны. Последнее означает, что электроны распределены в пространстве симметрично относительно положительно заряженного ядра, как это показано на рис. 2.13, а.

Все атомы совершают колебательные движения, которые приводят к тому, что в некоторые моменты на короткие отрезки времени в некоторых атомах или молекулах нарушается электронная симметрия, так что возника-

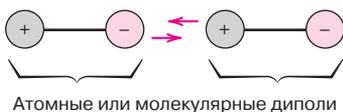


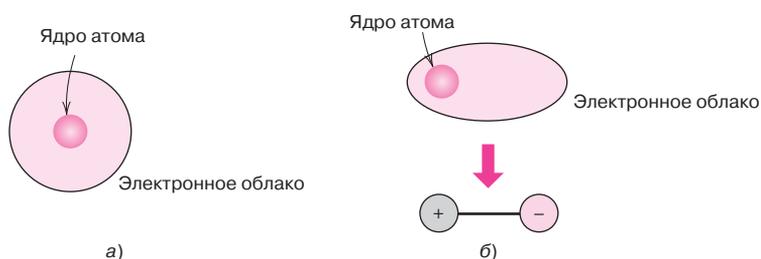
Рис. 2.12. Схема, иллюстрирующая образование вандерваальсовой связи между двумя диполями

вторичные связи,
вандерваальсовы
связи

диполи

водородные связи

Рис. 2.13. Схема, иллюстрирующая состояние электрически симметричного атома (а) и возникновение атомного диполя (б).



ют небольшие электрические диполи, как это показано на рис. 2.13, б. Один из таких диполей, в свою очередь, может вызвать смещение распределения электронов в соседней молекуле или атоме, который в таком случае сам становится диполем и начинает слабо притягиваться (или образовывать связь) с первым атомом. Это один из возможных случаев образования вандерваальсовых связей. Такие силы притяжения могут охватывать большое количество атомов или молекул, причем соответствующие силы невелики и флуктуируют во времени.

Именно связи рассматриваемого типа приводят к тому, что в некоторых случаях инертные газы или иные нейтральные и симметричные молекулы, например H_2 или Cl_2 могут переходить в жидкое или даже твердое состояние. Температуры плавления и кипения веществ, в которых доминируют наведенные дипольные связи, исключительно низки, поскольку связи рассматриваемого типа наименее прочные из всех возможных. Значения энергии связей и температуры плавления аргона и хлора также были приведены в табл. 3.2.

Связи между полярными молекулами и наведенными диполями

полярные молекулы

Постоянный дипольный момент существует в некоторых молекулах из-за ассиметричного распределения положительного и отрицательного зарядов в молекуле. Такие молекулы называют **полярными**. На рис. 2.14 схематично изображена молекула хлористого водорода, которая несет постоянный дипольный момент вследствие того, что в ней разделены положительные и отрицательные заряды, связанные с атомами водорода и хлора.

Полярные молекулы могут индуцировать возникновение диполей в соседних неполярных молекулах, вследствие чего возникает сила притяжения между двумя молекулами. Величина энергии этой связи должна быть больше, чем связи, обусловленной взаимодействием при образовании диполей по механизму флуктуаций.

Связи между постоянными диполями

Вандерваальсовы силы также действуют между соседними полярными молекулами. Энергии связи в таком случае существенно больше, чем для связей, образованных индуцированными диполями.

Самые сильные вторичные связи — это водородные связи, которые представляют собой специальный случай взаимодействия между полярными мо-

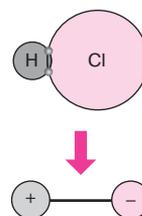


Рис. 2.14. Схема полярной молекулы хлористого водорода (HCl)

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Вода (ее объем увеличивается при замораживании)

Плотность большинства веществ при замораживании, т.е. переходе из жидкого в твердое состояние, увеличивается, и, соответственно, их объем уменьшается. Важнейшим исключением из этого правила оказывается вода, которая ведет себя при замораживании anomalно: ее объем при замораживании увеличивается примерно на 9%. Такая особенность свойств воды может быть объяснена, исходя из представления о существовании в ней водородных связей. Каждая молекула воды H_2O содержит два атома водорода, которые образуют связи с атомами кислорода. Дополнительно этот атом кислорода может образовывать связи с двумя атомами водорода, принадлежащими другому атому воды. Таким образом, в твердом льду каждая молекула воды участвует в создании четырех связей с атомами водорода, как это показано в виде трехмерной схемы на рис. 2.16, а. На этом рисунке водородные связи обозначены пунктирными линиями. Это означает, что каждая молекула воды связывается с другими четырьмя ближайшими молекулами. Такая структура относительно свободная, поскольку в ней отсутствует плотная упаковка молекул. В результате плотность вещества оказывается невысокой.



На фотографии:
Лейка, у которой разошелся шов на дне: в ней была оставлена вода, и в холодную осеннюю ночь вода замерзла, что и привело к разрыву (фотография *S. Tanner*).

При плавлении эта структура частично разрушается, приводя к тому, что молекулы воды упаковываются более плотно друг относительно друга (рис. 2.16, б). При комнатной температуре среднее число ближайших соседей молекулы воды увеличивается до приблизительно 4,5, что и объясняет рост плотности.

Последствия такого аномального поведения воды при замораживании всем хорошо известны. Именно этим явлением объясняется, почему айсберги плавают, почему при эксплуатации автомобилей в холодном климате необходимо заливать антифриз в систему охлаждения двигателя (чтобы предотвратить разрушение блока двигателя) и почему циклы заморозания-таяния приводят к разрывам дорожного покрытия и появлению выбоин на асфальте.

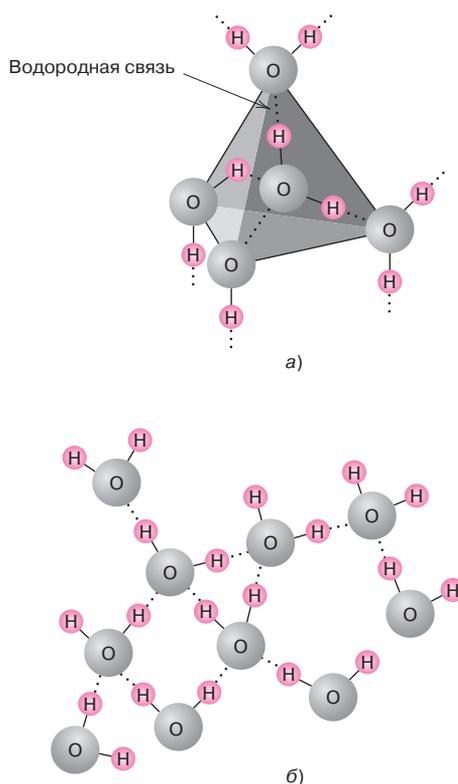
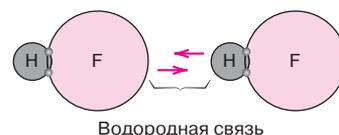


Рис. 2.10. Упаковка молекул H_2O в твердом льду (а) и в жидкой воде (б)

Рис. 2.15. Схематическое представление образования водородной связи с молекуле фтористого водорода (HF)



лекулами. Такие связи возникают между водородом, ковалентно связанным с атомами фтора (как в HF), кислорода (как в H_2O) или азота (NH_3). В любой из этих связей с водородом **H–F, H–O или N–H, единичный электрон, принадлежащий водороду, поделен с другим атомом.** Поэтому водородный конец молекулы несет значительный положительный заряд, связанный с голым протоном, который не экранирован электроном. Этот положительный заряд способен к сильному притяжению к отрицательному концу другой молекулы, как это показано на рис. 2.15 для молекулы HF.

Как правило, энергия водородной связи существенно выше, чем энергии всех других типов вторичных связей. Она может достигать величин порядка 51 кДж/моль (0,52 эВ/молекула), как это показано в табл. 2.3. То, что температуры плавления и кипения воды аномально высоки, если исходить из ее низкой молекулярной массы, как раз обусловлено наличием водородных связей.

2.8. МОЛЕКУЛЫ

Многие обычные молекулы образованы группой атомов, связанных между собой сильными ковалентными связями. К числу таких веществ относятся двухатомные молекулы (F_2 , O_2 , H_2 и др.), а также множество таких соединений, как H_2O , CO_2 , HCO_3 , C_6H_6 , CH_4 и многие другие. В конденсированных (жидком и твердом) состояниях атомы в таких молекулах образованы слабыми вторичными связями. Соответственно, такие вещества характеризуются относительно низкими температурами кипения и плавления. Большинство соединений такого типа при комнатной температуре и обычном давлении находятся в газообразном состоянии. Однако многочисленные полимерные материалы, будучи веществами такого же строения, состоят из исключительно больших молекул, представляют собой твердые тела. При этом многие их свойства в очень сильной степени зависят от образования вандерваальсовых и водородных связей.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Электроны в атоме Периодическая таблица

Настоящая глава начиналась с обзора, в котором рассматривались принципы атомного строения вещества, модели движения электронов в атоме, предложенные Бором и методами волновой механики. В то время как в модели Бора электроны рассматривались как частицы, вращающиеся вокруг ядра по дискретным орбитам, в волновой механике электрон трактуется как волна, а положение электрона описывается с помощью функции распределения вероятности.

Электронные энергетические состояния характеризуются квантовыми числами, которые связаны с существованием определенных оболочек и подоболочек. Электронная структура атома определяется степенью заполнения этих оболочек и подоболочек, которая регулируется принципом запрета Паули. На основе анализа конфигураций валентных электронов строится периодическая таблица химических элементов.

Силы и энергии связей

Первичные межатомные связи

Образование связей между атомами в твердых телах может быть рассмотрено в терминах сил притяжения и отталкивания и отвечающим им энергий. Существуют три типа первичных связей в твердых телах — ионные, ковалентные и металлические. Образование ионных связей происходит вследствие того, что из-за переноса валентных электронов появляются электрически заряженные ионы, которые притягиваются друг к другу (кулоновские взаимодействия). Если валентные электроны принадлежат одновременно двум соседним атомам, то образуются ковалентные связи. Металлическая связь возникает тогда, когда валентные электроны, принадлежащие различным атомам, образуют «электронное море», т. е. электроны оказываются равномерно распределенными относительно центральных металлических ионов и играют роль своеобразного клея, соединяющего эти ионы.

Вторичные взаимодействия

и образование вандерваальсовых связей

Как вандерваальсовы, так и водородные связи относят к числу вторичных, поскольку они значительно слабее первичных связей. Они возникают вследствие притяжения электрических диполей, которые могут быть двух типов — индуцированные (наведенные) или постоянные. Что касается водородных связей, то они возникают вследствие того, что при ковалентном связывании атома водорода с неметаллическими элементами (например, фтором) молекула становится сильно полярной.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Атомный номер	Кулоновские силы
Атомный вес	Металлическая связь
Валентные электроны	Модель атома Бора
Вандерваальсова связь	Моль
Водородная связь	Основное состояние
Волновая модель	Первичная связь
Вторичная связь	Периодическая таблица
Диполь (электрический)	Полярная молекула
Единица атомной массы (eam)	Принцип запрета Паули
Изотоп	Электронная конфигурация
Ионная связь	Электронное состояние
Квантовая механика	Электроотрицательность
Квантовое число	Электроположительность
Ковалентные связи	Энергия связи

Примечание: определение большинства терминов, приведенных в разделе «Важные термины и концепции», дается в словаре, расположенном после Приложения Д. Остальные важные термины объяснены в тексте и могут быть найдены по Предметному указателю.

ЛИТЕРАТУРА

Большинство сведений, содержащихся в настоящей главе, можно найти в университетских курсах по химии.

Ниже даются ссылки на два таких учебника: *Brady J.E., and F. Senese, Chemistry: Matter and its*

Changes, 4th edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2004.

Ebbing D.D., S.D. Gammon, and R.O. Ragsdale, Essentials of General Chemistry, 2nd edition, Houghton Mifflin Company, Boston. 2006.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Фундаментальные концепции.

Электроны и атомы

2.1. Кремний содержит три естественных изотопа: 92,23% изотопа ^{28}Si с атомным весом 27,9769 еам, 4,68% изотопа ^{29}Si с атомным весом 28,9765 еам и 3,09% изотопа ^{30}Si с атомным весом 29,9738 еам. Исходя из этих данных, подтвердите, что средний атомный вес кремния действительно равен 28,0854.

2.2. а) Чему в граммах соответствует 1 еам?

б) Выше моль выражался в единицах грамм-моль. Найдите, сколько атомов содержится в фунт-моль вещества.

2.3. Допустимые значения квантовых чисел электронов таковы:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

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

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

$$m_s = \pm 1/2.$$

Соотношения между n и обозначениям оболочек приведены в табл. 2.1.

Относительно подоболочек:

$l = 0$ отвечает s -подоболочке;

$l = 1$ отвечает p -подоболочке;

$l = 2$ отвечает d -подоболочке;

$l = 3$ отвечает f -подоболочке.

Для K -ой оболочки значения четырех квантовых чисел для каждого из двух электронов в $1s$ состоянии в последовательности $nlm_l m_s$ равны $100(1/2)$ и $100(-1/2)$.

Запишите четыре квантовых числа для всех электронов в оболочках L и M и укажите, какие из них отвечают подоболочкам s , p и d .

2.4. Опишите электронные конфигурации для перечисленных ионов: P^{5+} , P^{3-} и Ni^{2+} .

Периодическая таблица

2.5. В какую группу периодической таблицы должен входить элемент с атомным номером 112?

2.6. Не обращаясь к рис. 2.6 и табл. 2.2, укажите, какие из приведенных ниже электронных конфигураций относятся к инертным газам, галогенам, щелочным металлам, редкоземельным металлам или переходным металлам:

а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$

2.7. а) Какая электронная оболочка полностью заполнена для редкоземельных элементов в периодической таблице?

б) Какая электронная оболочка полностью заполнена для актинидов?

Силы и энергии связи

2.8. Рассчитайте силы притяжения между ионами Ca^{2+} и O^{2-} , центры которых находятся на расстоянии 1,25 нм друг от друга.

2.9. Суммарная потенциальная энергия взаимодействия двух ионов E_N выражается как сумма выражений, входящих в уравнения (2.8) и (2.9), а именно:

$$E_N = -A/r + B/r^n. \quad (2.11)$$

Рассчитайте энергию E_0 в терминах параметров A , B и n , используя следующую процедуру:

1. Продифференцируйте E_N по r и затем приравняйте полученное выражение нулю, поскольку зависимость $E_N(r)$ проходит через минимум при E_0 .

2. Выразите r через параметры A , B и n , что позволит найти r_0 — равновесное расстояние между атомами.

3. Выразите E_0 через r_0 путем подстановки выражения для r_0 в уравнение (2.11).

2.10. Рассмотрите гипотетическую ионную пару $X^+ - Y^-$, для которой равновесное расстояние между атомами составляет 0,38 нм, а энергия связи $-5,37$ эВ. Если известно, что значение показателя n в уравнении (2.11) равно 8, то на основании результатов решения задачи 2.9 рассчитайте значения энергии притяжения E_A и отталкивания E_R по уравнениям (2.8) и (2.9) соответственно.

Первичные межмолекулярные связи

2.11. а) Кратко опишите различия между ионными, ковалентными и металлическими связями

б) Сформулируйте принцип запрета Паули

2.12. Рассчитайте долю ионной составляющей в межатомных связях для следующих соединений: MgO и CdS .

2.13. Используя табл. 2.2, определите число ковалентных связей, которые могут образовать следующие элементы: кремний, азот, неон.

2.14. Какого типа (или типов) связи можно ожидать для каждого из следующих материалов: ксенон, бронза, каучук?

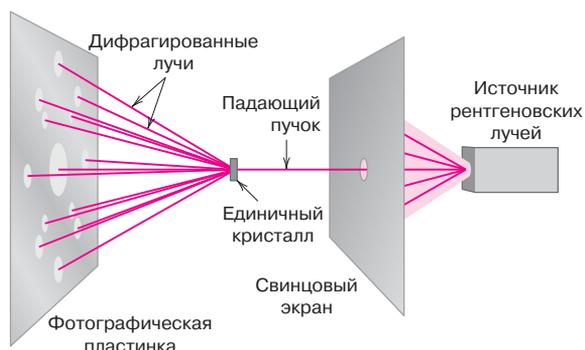
Вторичные, или вандерваальсовы связи

2.15. Объясните, почему температура кипения фтористого водорода (HF) выше, чем хлористого водорода (HCl) (19,4 по сравнению с -85 °C), хотя молекулярная масса HF ниже, чем HCl /

Глава 3. Структура металлов и керамик



а)



б)

Схема, поясняющая явление дифракции в металлах:

а) фотография Лауэ (см. раздел 3.20) единичного кристалла магния;

б) схема, поясняющая, каким образом появляются пятна (т. е. картина дифракции) на рисунке а.

Свинцовый экран блокирует все лучи, исходящие из источника рентгеновского излучения, за исключением узкого пучка, падающего на единственный кристалл. Лучи дифрагируют на кристаллографических плоскостях единичного кристалла и выходят из него под разными углами, попадая на фотографическую пластинку. Пересечение лучей с плоскостью фотопластинки приводит к появлению отдельных пятен.

Большое пятно в центре пластинки на рис. а соответствует исходящему лучу, который параллелен кристаллографическому направлению $[0001]$. Полученная дифракционная картина свидетельствует о том, что атомы в магнии образуют плотноупакованную гексагональную структуру.

Рисунок а любезно предоставлен J.G. Byrne, Department of Metallurgical Engineering, University of Utah.

Рисунок б заимствован из книги E. Brady, F. Senese, *Chemistry Matter and its Changes*, 4th edition. 2004 John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ СТРУКТУРУ МЕТАЛЛОВ И КЕРАМИК?

Свойства многих материалов непосредственно обусловлены их кристаллической структурой. Так, например, чистые магний и бериллий до деформации обладают некоторой структурой, которая обуславливает их хрупкое разрушение (т. е. деформации в момент разрушения малы). В отличие от них, такие металлы как золото и серебро в чистом виде обладают совершенно иной структурой (см. раздел 8.5), и они не разрушаются хрупко.

Кроме того, существует огромная разница между кристаллическими и некристаллическими материалами одного и того же состава. Так, некристаллические полимеры и керамика обычно представляют собой прозрачные материалы, а те же самые материалы в результате кристаллизации становятся непрозрачными, или, в лучшем случае, мутными.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Опишите различия атомной и/или молекулярной структуры между кристаллическими и некристаллическими материалами.
2. Изобразите единичную ячейку гранецентрированной кубической, объемно-центрированной кубической и гексагональной плотноупакованных кристаллических структур.
3. Выведите соотношение между длинами граней единичной ячейки и атомными радиусами гранецентрированной и объемно-центрированной кубическими ячейками в кристалле.
4. Рассчитайте плотности металлов с гранецентрированной и объемно-центрированной кубическими ячейками, если известны размеры ячеек.
5. Изобразите и опишите единичные ячейки кристаллической структуры хлористого натрия, хлористого цезия, цинковой обманки, алмаза, флюорита, перовскита. Сделайте это также для атомной структуры графита и силикатного стекла.
6. Для заданного химического состава керамики и известных ионных радиусов ее компонент опишите, какой должна быть кристаллическая структура вещества.
7. Если даны три целочисленных индекса направлений, укажите направления, соответствующие трем индексам в кристаллографической ячейке.
8. Определите индексы Миллера для некоторой плоскости, проведенной внутри единичной кристаллографической ячейки.
9. Опишите, каким образом могут быть образованы гранецентрированная и гексагональная плотноупакованная кристаллические структуры путем укладки плотноупакованных атомных плоскостей. Сделайте это на примере кристаллической структуры хлористого натрия, исходя из представления об анионах, лежащих в плотноупакованных плоскостях.
10. Опишите различия между монокристаллами и поликристаллическим материалом.
11. Определите понятия об изотропии и анизотропии исходя из свойств материала.

3.1. ВВЕДЕНИЕ

В главе 2 речь шла, главным образом, о различных типах межатомных связей, которые определяются электронной структурой индивидуальных атомов. В настоящей главе будет обсуждаться структура вещества, которая возникает вследствие определенного взаимного расположения атомов в твердом теле. Именно в рамках этих представлений вводится концепция кристаллического и некристаллического материала. Для кристаллического тела его структура описывается в терминах единичной кристаллографической ячейки. Детальное описание кристаллической структуры металлов и керамики выражается с помощью таких величин, как кристаллографические точки, направления и плоскости. При этом следует различать единичные кристаллы, поликристаллические материалы и некристаллические тела. Кроме того, в настоящей главе будет кратко описано, каким образом экспериментально определяется кристаллическая структура методами рентгеноструктурного анализа.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

кристаллы

3.2. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Твердые тела могут классифицироваться, исходя из порядка взаимного расположения атомов в веществе. Под **кристаллическими телами** понимают материалы, в которых атомы расположены друг относительно друга, образуя правильные периодические структуры на больших (в атомном масштабе) размерах. Таким образом, возникает дальний порядок, который после отвер-

ждения материала создает трехмерную структуру, и каждый атом связан с его ближайшими соседями. Все металлы, многие виды керамики и ряд полимеров при обычных условиях отверждения способны создавать кристаллическую структуру. Если же дальний порядок в расположении атомов отсутствует, то это означает, что соответствующие материалы не кристаллизуются. Такие *некристаллические*, или *амфорные* материалы будут кратко описаны в конце настоящей главы.

Ряд свойств кристаллических твердых тел зависит от **структуры кристаллов** вещества, т. е. от характера взаимного расположения атомов, ионов и молекул в пространстве. Существует огромное множество различных кристаллических структур, обладающих дальним порядком. Они варьируются от относительно простых структур, характерных для металлов, до исключительно сложных образований, наблюдаемых в некоторых видах керамики и полимерах. В настоящей главе речь пойдет о кристаллической структуре некоторых обычных металлов и керамики, а структура полимеров будет рассмотрена в следующей главе.

При рассмотрении кристаллических структур атомы (или ионы) представляются в виде твердых сфер с определенными диаметрами. Это есть *атомная модель твердых сфер*, в которой сферы соседствуют с ближайшим окружением других сфер, касаясь дуг друга. В качестве примера на рис. 3.1 показаны модели такого рода, относящиеся к простым металлам. В этом конкретном случае предполагается, что все атомы идентичны. Иногда для описания кристаллической структуры используют термин **решетка**, подразумевая под этим трехмерную укладку атомов в узлах решетки, определяющих положение этих атомов (или центров сфер).

структура кристаллов

кристаллическая решетка

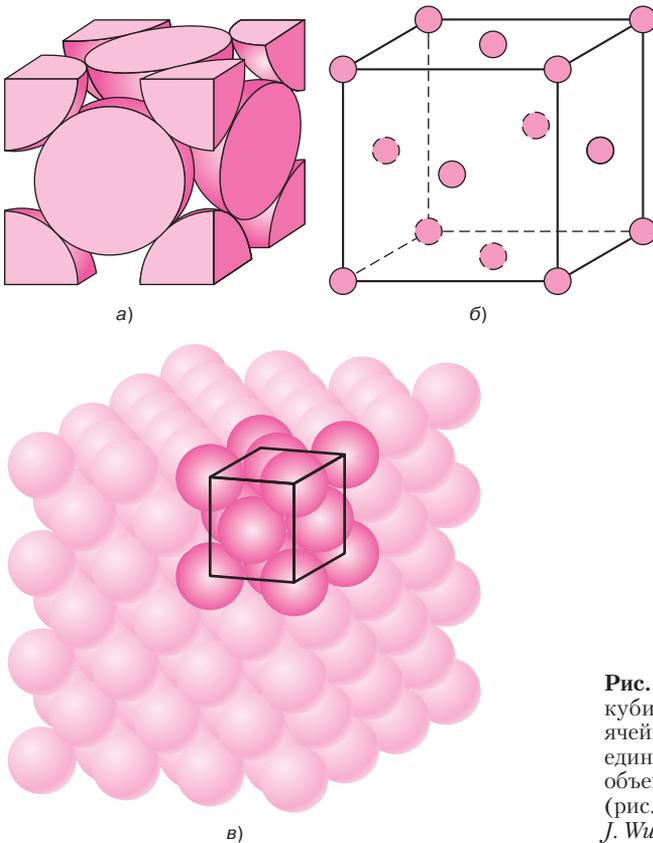


Рис. 3.1. Изображение модели гранцентрированной кубической элементарной ячейки: *a* — единичная ячейка, образованная твердыми сферами; *b* — модель единичной ячейки в кристаллической решетке; *в* — объем кристалла, состоящего из множества атомов (рис. 3.1, *в* заимствован из W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, *The Structure and Properties of materials*. Vol. 1, *Structure*. p. 51, 2004, John Wiley & Sons, NY.)

элементарная
(единичная) ячейка

3.3. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА

Порядок расположения атомов в кристаллических твердых телах определяется небольшим числом атомов, образующих регулярную структуру. Поэтому для описания кристаллической структуры часто бывает удобно выделить в структуре в целом небольшие репрезентативные элементы, называемые **элементарными** (или **единичными**) **ячейками**. В большинстве случаев такие элементарные ячейки имеют геометрическую форму параллелепипедов или призм, в которых существуют три набора параллельных граней, на которых располагаются сферы. В случае, показанном на рис. 3.1, *в*, такая элементарная ячейка имеет форму куба.

Единичная ячейка отражает симметрию кристаллической структуры, так что положения всех атомов в кристалле могут быть воспроизведены путем перемещения (трансляции) единичной ячейки в целом вдоль любой ее грани. Поэтому элементарная ячейка представляет собой основной структурный элемент, из которого построен весь кристалл. Именно она определяет кристаллическую структуру как геометрию и относительное расположение атомов в пространстве. Принято полагать, что углы параллелепипеда совпадают с центрами твердых сфер, представляющих собой атомы.

В действительности, для описания различных конкретных кристаллических структур может быть выбрана не обязательно единственно возможная элементарная форма, но обычно оперируют с единичной ячейкой, обладающей наивысшим уровнем геометрической симметрии.

3.4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ

Электронная структура связей в материалах, относящихся к группе металлов, не обладает каким-либо предпочтительным направлением. Соответственно ограничения по числу и взаимному расположению соседних атомов минимальны. Это приводит к тому, что у каждого атома имеется сравнительно большое число ближайших соседей, а в большинстве случаев структуры металлов плотно упакованы. Кроме того, в модели твердых сфер каждая сфера представляет собой ядро иона. В табл. 3.1 приведены атомные радиусы ряда металлов.

Было установлено, что в большом числе случаев для обычных металлов реализуются кристаллические структуры трех типов — плотноупакованные гранецентрированные кубические (ГЦК), объемно-центрированные кубические (ОЦК) и гексагональные (ГГ) структуры.

Гранецентрированная кубическая ячейка

гранецентрированная
ячейка

Для многих металлов характерны структуры с геометрической формой куба с атомами, расположенными в вершинах углов и в центре граней элементарной ячейки. Структуры такого типа называют **гранецентрированными** (ГЦ). Многие хорошо знакомые всем металлы имеют структуру такого типа, в частности медь, алюминий, серебро и золото (см. табл. 3.1).

На рис. 3.1, *а* показана модель твердых сфер для единичной гранецентрированной кубической ячейки, а на рис. 3.1, *б* атомы представлены маленькими окружностями, чтобы лучше представить их объемное расположение. Большое собрание атомов на рис. 3.1, *в* представляет собой разрез кристалла, состоящего из множества гранецентрированных элементарных ячеек. Сферы, моделирующие ядра ионов, касаются друг друга в направлении диагоналей граней ячейки.

Длина ребра куба в элементарной ячейке a и атомный радиус R связаны между собой следующим соотношением:

Длина ребер
элементарной ячейки

$$a = 2R\sqrt{2}. \quad (3.1)$$

Таблица 3.1. Атомные радиусы и структуры кристаллов 16 металлов

Металл	Структура кристалла ¹	Атомный радиус ² , нм
Алюминий	ГЦ	0,1431
Кадмий	ГП	0,1490
Хром	ОЦ	0,1249
Кобальт	ГП	0,1253
Медь	ГЦ	0,1278
Золото	ГЦ	0,1442
Железо (в α -форме)	ОЦ	0,1241
Свинец	ГЦ	0,1750
Молибден	ОЦ	0,1363
Никель	ГЦ	0,1246
Платина	ГЦ	0,1387
Серебро	ГЦ	0,1445
Тантал	ОЦ	0,1430
Титан (в α -форме)	ГП	0,1445
Вольфрам	ОЦ	0,1371
Цинк	ГП	0,1332

¹ ГЦ — гранецентрированная, ОЦ — объемно-центрированная, ГП — гексагональная плотноупакованная.

² Нанометр (нм) равен 10^{-9} м. Для того чтобы перейти от нанометров к ангстремам надо умножить величины, выраженные в нанометрах, на 10.

Это соотношение получается при решении задачи 3.1 в настоящей главе.

Угловые атомы в гранецентрированных кубических кристаллах одновременно входят в восемь элементарных ячеек, а атомы, лежащие в центре каждой грани — только в две. Поэтому одна восьмая каждого из восьми угловых атомов и одна вторая из атома в центре каждой из шести граней, или в целом всего четыре атома могут быть отнесены к одной элементарной ячейке. Это показано на рис. 3.1, а, где только части сфер изображены в пределах единичной ячейки. Таким образом, части атомов образуют куб, который заполняет объем, отсчитываемый от центров угловых атомов в ячейке.

Позиции атомов по углам и в центре ячейки в действительности эквивалентны, поскольку если осуществлять трансляцию структуры от центральных атомов на гранях, то в итоге получается точно такая же элементарная ячейка.

Еще двумя важными характеристиками кристаллической структуры являются **координационное число** и **коэффициент упаковки атомов** (КУА). Каждый атом в металле контактирует с одним и тем же числом других атомов. Количество соседних атомов называют координационным числом. Для гранецентрированной кубической решетки оно равно 12. Этот вывод можно сделать на основании изображения на рис. 3.1, а: каждый атом на передней грани имеет четырех угловых окружающих его ближайших атома, четыре атома на задней стенке, и четыре атома на следующей ячейке, которые не показаны на рисунке.

КУА — это сумма объемов всех атомов в пределах элементарной ячейки (рассматриваемой в рамках модели твердых сфер), отнесенная к объему самой ячейки.

Определение КУА таково:

$$\text{КУА} = \frac{\text{объем атомов в пределах элементарной ячейки}}{\text{объем элементарной ячейки}}. \quad (3.2)$$

Определение КУА

координационное число
коэффициент упаковки
атомов

Для гранецентрированной кубической ячейки коэффициент упаковки равен 0,74, что отражает максимально возможную плотную упаковку сфер с одинаковым радиусом. Сравнение значения КУА рассматривается в задаче 3.2 настоящей главы.

Как правило, для металлов характерны сравнительно большие значения КУА, что способствует максимальной экранировке от электронного облака.

объемно-центрированная ячейка

Объемно-центрированная кубическая ячейка

Другая типичная структура, встречающаяся в металлах, — это кубик с восемью атомами по углам и одним атомом в центре куба. Такая многоатомная структура в рамках модели сфер показана на рис. 3.2, в, а рис. 3.2, а, б представляют собой изображения единичных ячеек моделей твердых сфер для объемно-центрированного кристалла и их уменьшенных изображений, соответственно.

Центральный и угловые атомы касаются друг друга по диагонали куба, а длина ребра куба в элементарной ячейке a и атомный радиус R связаны между собой следующим соотношением:

Длина ребер объемно-центрированной ячейки

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}. \quad (3.3)$$

Объемно-центрированная структура кристаллов образуется в таких металлах, как хром, железо и вольфрам (см. табл. 3.1).

С каждой объемно-центрированной элементарной ячейкой соотносятся два атома — один эквивалентный атом от восьми углов ячейки и один центральный атом, который полностью принадлежит данной ячейке. Следует также заметить, что угловые и центральные атомы полностью эквивалентны друг другу.

Координационное число для объемно-центрированной ячейки равно 8: каждый центральный атом окружен восемью ближайшими соседями по углам куба. Поскольку координационное число для объемно-центрированной ячейки меньше, чем для гранецентрированного кристалла, коэффициент упаковки атомов тоже ниже — 0,68 вместо 0,74.

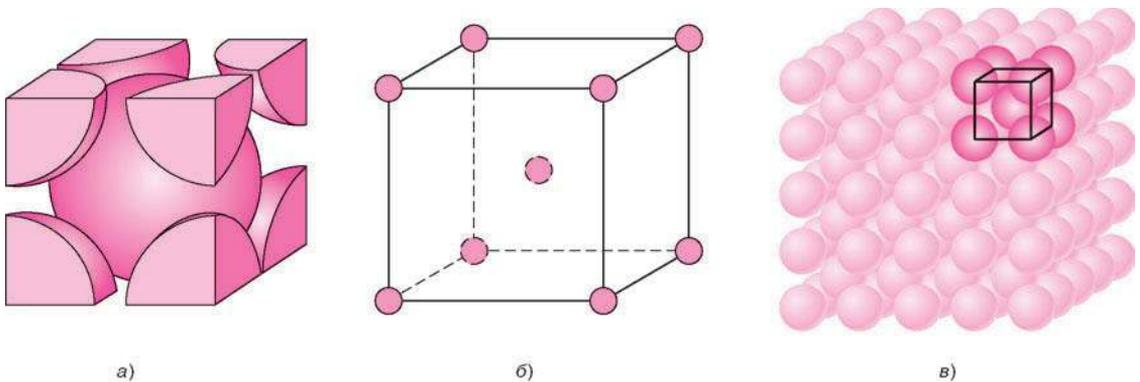


Рис. 3.2. Изображение модели объемно-центрированной кубической элементарной ячейки. *а* — единичная ячейка, образованная твердыми сферами; *б* — модель единичной ячейки в кристаллической решетке; *в* — объем кристалла, состоящего из множества атомов (рис. 3.1, *в* заимствован из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, The Structure and Properties of materials. Vol. 1 Structure. p. 51, 1964, John Wiley & Sons, NY.*)

Гексагональная плотноупакованная ячейка

Не во всех случаях кристаллографические ячейки в металлах обладают кубической симметрией. Последним обсуждаемым здесь общим случаем структуры кристаллов в металлах остается **гексагональная ячейка**. Такая структура схематично представлена на рис. 3.3, причем рис. 3.3, *a* представляет сферы, изображенные в уменьшенном размере, а рис. 3.3, *б* — объем, содержащий множество атомов¹.

гексагональная ячейка

Верхняя и нижние грани элементарной ячейки состоят из шести атомов, которые образуют правильный шестиугольник, а в его центре находится еще один атом. Между верхней и нижней плоскостями лежат боковые грани, в которых располагаются еще по три атома. Атомы в средней плоскости окружены ближайшими соседями, находящимися в двух примыкающих плоскостях. В каждой элементарной ячейке содержится по шесть эквивалентных атомов: по одной шестой от каждого из 12 верхних и нижних угловых атомов, по одной второй от каждого из двух центральных атомов и все три внутренних атома, лежащих в центральной плоскости. Поскольку *a* и *c* представляют собой длины короткого и длинного ребер (рис. 3.3, *a*), отношение c/a должно быть 1,633, но для некоторых металлов наблюдаются отклонения от этого идеального случая.

Координационное число и коэффициент упаковки для гексагональной ячейки такие же, как и для гранецентрированного кристалла, т. е. 12 и 0,74, соответственно. К числу металлов, в которых образуется гексагональная структура элементарной ячейки, относятся кадмий, магний, титан и цинк. Эти металлы включены в табл. 3.1.

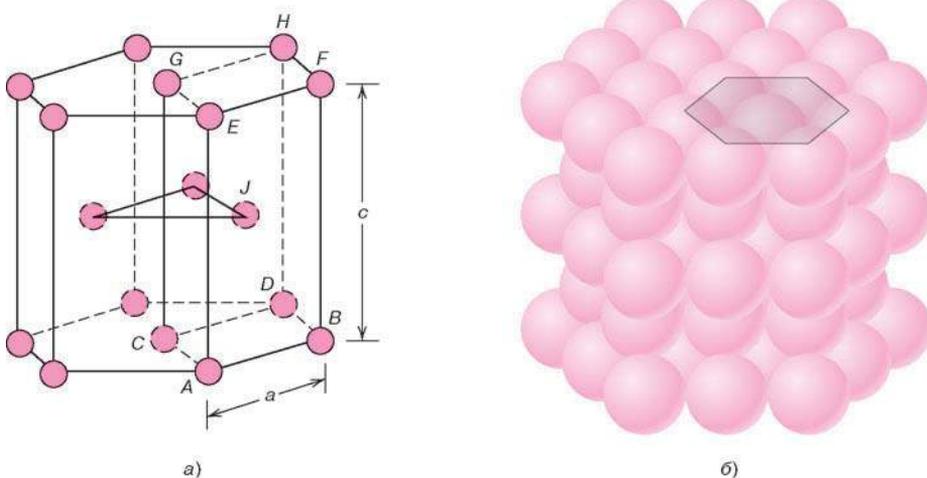


Рис. 3.3. Изображение модели гексагональной плотноупакованной элементарной ячейки. *a* — модель единичной ячейки в кристаллической решетке; *б* — объем кристалла, состоящего из множества атомов. Размеры *a* и *c* относятся к короткому и длинному боковым ребрам соответственно (рис. 3.1, *б* заимствован из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, The Structure and Properties of materials. Vol. 1 Structure. p. 51. 1964 John Wiley & Sons, NY.*)

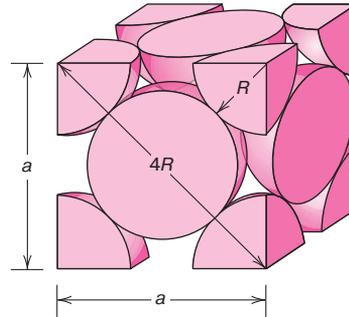
¹ Элементарная ячейка гексагонального типа может быть представлена в альтернативном варианте в виде параллелепипеда, как это изображено пунктирными линиями, соединяющими атомы — от *A* до *H* на рис. 3.3, *a*. В таком случае атом, обозначенный буквой *J*, располагается внутри элементарной ячейки.

ЗАДАЧА 3.1. Определение объема элементарной гранецентрированной кубической ячейки

Задача: рассчитать объем элементарной гранецентрированной кубической ячейки.

Решение

Схема элементарной гранецентрированной кубической ячейки показана на рисунке, где также указаны размеры.



Атомы касаются друг друга по диагонали грани, длина которой, следовательно, составляет $4R$.

Поскольку единичная ячейка представляет собой куб, его объем равен a^3 , где a — длина ребра куба.

Тогда можно записать равенство:

$$a^2 + a^2 = (4R)^2.$$

Его решение относительно a дает:

$$a = 2R\sqrt{2}. \quad (3.1)$$

Объем гранецентрированной элементарной ячейки V_C может быть вычислен по формуле:

$$V_C = a^3 = (2R\sqrt{2})^3 = 16R^3\sqrt{2}. \quad (3.4)$$

ЗАДАЧА 3.2. Определение коэффициента плотности упаковки атомов в элементарной гранецентрированной кубической ячейке

Задача: показать, что коэффициент плотности упаковки атомов в элементарной гранецентрированной кубической ячейке равен 0,74.

Решение

Коэффициент упаковки атомов (КУА) определяется как отношение объемов твердых сфер к объему единичной ячейки:

$$\text{КУА} = (\text{Общий объем сфер}) / (\text{Объем единичной ячейки}) = V_s / V_C$$

Обе величины, выходящие в эту формулу, могут быть выражены через атомный радиус R .

Поскольку объем сферы выражается как $\frac{4}{3}\pi R^3$, и поскольку в элементарную гранецентрированную ячейку входят четыре атома, общий объем сфер составляет:

$$V_s = 4 \left(\frac{4}{3}\pi R^3 \right) = \frac{16}{3}\pi R^3.$$

Из решения рассмотренной выше Задачи 3.1 следует, что

$$V_C = 16R^3\sqrt{2}.$$

Тогда коэффициент упаковки атомов составляет:

$$\text{КУА} = \frac{V_s}{V_C} = \frac{\frac{16}{3}\pi R^3}{16R^3\sqrt{2}} = 0,74.$$

3.5. ПЛОТНОСТЬ МЕТАЛЛОВ. РАСЧЕТ

Если известна кристаллическая структура металла, то можно рассчитать теоретическое значение его плотности ρ с помощью следующей формулы:

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A}, \quad (3.5)$$

Теоретический расчет
плотности металлов

где n — число атомов, входящих в элементарную ячейку; A — атомный вес; V_c — объем элементарной ячейки; N_A — число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ атом/моль).

ЗАДАЧА 3.3. Теоретический расчет плотности меди

Задача. Атомный радиус меди составляет 0,128 нм. Медь образует гранецентрированную ячейку, атомный вес меди — 63,5 г/моль. Расчитать плотность меди.

Решение.

Для решения используется формула (3.5). Поскольку кристаллическая структура элементарной ячейки — гранецентрированная, отсюда следует, что число атомов, приходящееся на одну ячейку, равно 4. Атомный вес меди $A_{Cu} = 63,5$ г/моль. Величина объема элементарной ячейки была определена в задаче 3.1. Для гранецентрированной ячейки она составляет $16R^3\sqrt{2}$, где атомный радиус $R = 0,128$ нм.

Подставляя приведенные выше величины в формулу 3.5, получаем:

$$\rho = \frac{nA_{Cu}}{V_c N_A} = \frac{nA_{Cu}}{(16R^3\sqrt{2})N_A} =$$

$$= \frac{4(\text{атом/ячейка}) \cdot 63,5 \text{ г/моль}}{[16\sqrt{2}(1,28 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3](6,02 \cdot 10^{23} \text{ атом/моль})} = 8,89 \text{ г/см}^3.$$

В литературе приводится значение плотности меди: $8,89 \text{ г/см}^3$, которое очень неплохо согласуется с полученным выше теоретическим значением.

3.6. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КЕРАМИКИ

В состав керамики входят два, а зачастую и более количество химических элементов. Поэтому кристаллы керамики гораздо сложнее кристаллов, образованных металлами. Межатомные взаимодействия в керамике варьируются от чисто ионных до полностью ковалентных. Нередко в керамике наблюдается наложение связей обоих типов, а степень ионного характера связи зависит от электроотрицательности входящих к керамике элементов. В табл. 3.2. приведены значения доли ионного характера связи в некоторых традиционных керамических материалах. Данные величины получены по формуле (2.10) с учетом данных по электроотрицательности, приведенных на рис. 2.7.

Таблица 3.2. Процент составляющей ионного характера связи при межатомном взаимодействии в некоторых керамических материалах

Материал	Процент составляющей ионной связи
CaF ₂	89
MgO	73
NaCl	67
Al ₂ O ₃	63
SiO ₂	51
SiN ₄	30
ZnS	18
SiC	12

**катионы
анионы**

Можно полагать, что для тех керамических материалов, в которых в межатомных связях доминирует ионная составляющая, кристаллическая структура образована электрически заряженными ионами, а не атомами. Ионы металлов представляют собой **катионы**, поскольку они несут положительный заряд, отдав валентные электроны неметаллам, или **анионам**, заряженным отрицательно. На кристаллическую структуру керамических материалов влияют две характеристики — величина электрического заряда на каждом из компонентов структуры и относительный размер катионов и анионов. Что касается первого фактора, то следует помнить, что материал в целом электрически нейтрален, т. е. полный положительный заряд катионов должен уравниваться равным ему электрическим зарядом всех анионов. Химический состав керамики указывает на соотношение катионов и анионов, т.е. элементов композиции, обеспечивающих баланс зарядов. Например, во фториде кальция каждый ион кальция несет заряд $+2$ (Ca^{2+}), а связанный с ним каждый ион фтора несет один отрицательный заряд (F^-). Следовательно, должно существовать удвоенное количество ионов фтора по сравнению с ионом кальция, что и отражает химическая формула соединения: CaF_2 .

Второй критерий основан на сравнении ионных радиусов катиона r_c и аниона r_A соответственно. Поскольку металлические элементы при ионизации отдают электроны, катионы обычно имеют меньшие размеры, чем анионы, и поэтому отношение r_c/r_A меньше единицы. Каждый катион стремится иметь в ближайшем окружении как можно больше анионов, а каждый анион, соответственно, катионов.

Устойчивые структуры керамических материалов образуются тогда, когда все анионы, окружающие катион, находятся с ним в контакте, как это иллюстрирует рис. 3.4.

Координационное число (т. е. количество анионов, находящихся в непосредственной близости от катиона) зависит от соотношения радиусов катиона и аниона. Для каждого координационного числа существует некоторое критическое, или минимальное отношение r_c/r_A , при котором может быть установлен контакт между катионом и анионами (как на рис. 3.4). Его значение может быть установлено из сугубо геометрических соображений (см. задачу 3.4).

Координационные числа и геометрические конфигурации для различных отношений r_c/r_A представлены в табл. 3.3.

Для очень маленьких значений r_c/r_A , меньших 0,155, очень маленькие катионы могут быть связаны только с двумя анионами, вместе с которыми они образуют линейную структуру. Если значение r_c/r_A лежит между 0,155 и 0,225, то координационное число для катиона составляет 3. Это означает, что каждый катион может быть окружен тремя анионами, и при этом образует плоская структура в форме равностороннего треугольника, в центре которого располагается катион. Координационное число, равное 4, имеет место тогда, когда отношение r_c/r_A составляет величину от 0,225 до 0,414. В этом случае возникает структура в форме четырехугольника, в центре которого находится катион, а анионы занимают места в углах четырехугольника. Если r_c/r_A лежит в пределах от 0,414 до 0,732, то катион занимает место в центре шестиугольника, по шести углам которого расположены анионы. Величина координационного числа, равного 8, отвечает значениям r_c/r_A в диапазоне

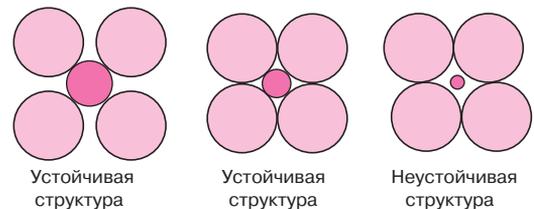
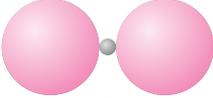
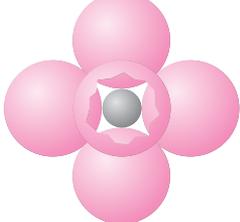
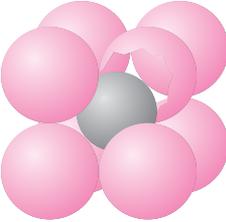


Рис. 3.4. Устойчивые и неустойчивые конфигурации при взаимодействии катиона и анионов. Красные кружки — анионы, синий кружок — катион

Таблица 3.3. Координационные числа и геометрические конфигурации для различных соотношений радиусов катиона и аниона r_C/r_A

Координационное число	Отношение радиусов катион/анион	Геометрическая конфигурация структуры
2	$< 0,155$	
3	$0,155-0,225$	
4	$0,225-0,414$	
6	$0,414-0,732$	
8	$0,732-1,0$	

Источник: W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, 1976, John Wiley & Sons, NY.

от 0,732 до 1,0. В этом случае катион стоит в центре куба, а анионы занимают места в его вершинах. Для ситуаций, когда отношение радиусов r_C/r_A превышает единицу, координационное число становится равным 12.

Наиболее часто встречающиеся значения координационного числа для различных керамических материалов равняются 4, 6 или 8.

В табл. 3.4 приведены значения ионных радиусов некоторых анионов и катионов, составляющих многие керамические материалы.

Следует подчеркнуть, что соответствие между координационным числом и соотношением радиусов катиона и аниона, показанное в табл. 3.3, основано на чисто геометрических соображениях и предположении, что ионы ведут себя как твердые шарики. Поэтому цитируемые соотношения следует рассматривать как аппроксимацию, так что вполне возможны исключения. Так, например, для некоторых видов керамики, у которых отношение r_C/r_A превышает 0,414, а связи в высокой степени ковалентны (т. е. однонаправлены), характеризуются координационным числом 4, вместо 6.

Таблица 3.4. Ионные радиусы некоторых катионов и анионов (для координационного числа равного 6)

Катион	Ионный радиус, нм	Анион	Ионный радиус, нм
Al ³⁺	0,053	Br ⁻	0,196
Ba ²⁺	0,136	Cl ⁻	0,181
Ca ²⁺	0,100	F ⁻	0,133
Cs ⁺	0,170	I ⁻	0,220
Fe ²⁺	0,077	O ²⁻	0,140
Fe ³⁺	0,069	S ²⁻	0,184
K ⁺	0,138		
Mg ²⁺	0,072		
Mn ²⁺	0,067		
Na ⁺	0,102		
Ni ²⁺	0,069		
Si ⁴⁺	0,040		
Ti ⁴⁺	0,061		

Размеры ионов зависят от ряда факторов. Один из них — это координационное число. Обнаруживается тенденция к увеличению радиуса иона при увеличении числа окружающих его ближайших соседей, несущих заряд с противоположным знаком. Ионные радиусы, приведенные в табл. 3.4, соответствуют координационному числу 6. Поэтому следует ожидать, что радиусы будут больше для соединений с координационным числом 8 и меньше, если координационное число равно 4.

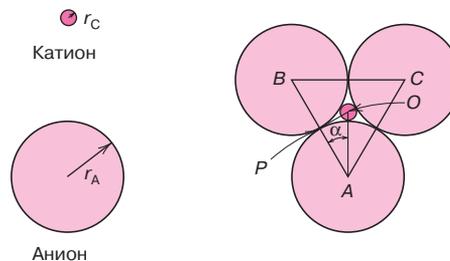
Кроме того, на радиус иона оказывает влияние его заряд. Так, из табл. 3.4 следует, что радиусы для ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ равны, соответственно, 0,077 и 0,069 нм, что сильно отличается от величины радиуса атома железа, составляющего 0,124 нм. Когда электрон отбирается от атома или иона, оставшиеся электроны становятся более тесно связанными с ядром, что отражается на величинах их ионных радиусов. И напротив, радиус иона возрастает, когда электрон присоединяется к атому или иону.

ЗАДАЧА 3.4. Расчет минимального отношения радиусов катиона и аниона для координационного числа равного 3.

Покажите, что минимальное отношение радиусов катиона и аниона при координационном числе равном 3 должно быть 0,155

Решение

Для рассматриваемого координационного числа маленький катион окружен тремя более крупными анионами, так что получается конфигурация в форме треугольника с компланарным положением четырех центров ионов, как это показано на рисунке.



ЗАДАЧА 3.4 (окончание)

Проблема сводится к решению простой тригонометрической задачи. Рассмотрим правильный треугольник $АРО$. Тогда очевидно, что его боковые стороны связаны со значениями радиусов катиона r_c, r_A , поскольку

$$\overline{AP} = r_A$$

и

$$\overline{AO} = r_A + r_c.$$

Далее, отношение длин $\overline{AP} / \overline{AO}$ является функцией угла α , а именно:

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \cos \alpha.$$

Величина угла α составляет 30° , поскольку линия \overline{AO} представляет собой биссектрису угла BAC , равного 60° .

Поэтому

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \frac{r_A}{r_A + r_c} = \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Решая последнее уравнение для отношения радиусов катиона и аниона, получаем

$$\frac{r_c}{r_A} = \frac{1 - \sqrt{3}/2}{\sqrt{3}/2} = 0,155.$$

Структура кристаллических композитов типа AX

В целом ряде обычных керамических материалов количество катионов и анионов совпадает. Такие материалы часто называют AX-композитами, где символ A относится к аниону, а X — к катиону. Структура таких композитов может быть весьма различной. Обычно их называют по составляющим их химическим элементам.

Структура каменной соли

Возможно, самым часто встречающимся материалом типа AX-композита является *хлористый натрий* (NaCl), иногда называемый каменной солью (*rock salt*). Координационное число как катиона, так и аниона равно 6, а отношение радиусов катион/анион попадает в интервал 0,414–0,732. Единичная ячейка этого материала относится к типу гранецентрированных кубических (см. рис. 3.5). Один катион размещается в центре куба, а еще по одному в центре каждой грани из 12 граней куба. Эквивалентная кристаллическая структура получается, если поместить катион в центр каждой грани. Таким

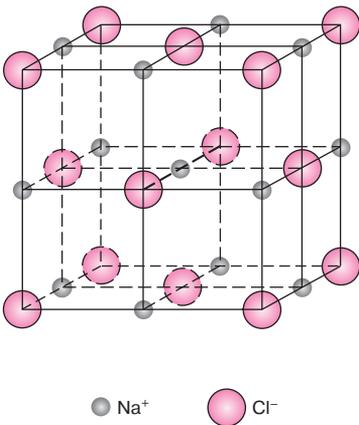
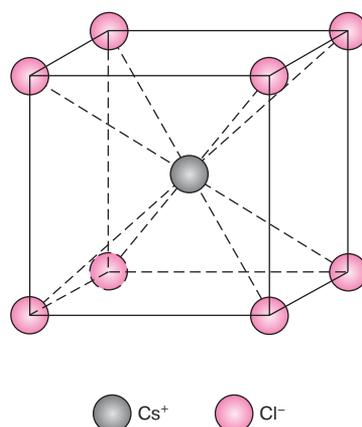


Рис. 3.5. Единичная кристаллическая ячейка хлористого натрия

Рис. 3.6. Единичная кристаллическая ячейка хлористого цезия



образом, кристаллическую структуру этой соли можно рассматривать как наложение двух гранецентрированных кубических решеток, одна из которых состоит из катионов, а другая из анионов.

Таковую же кристаллическую структуру имеют многие обычные керамические материалы, а именно NaCl, MgO, MnS, LiF и FeO.

Структура хлористого цезия

На рис. 3.6 представлена структура кристалла хлористого цезия (CsCl), у которого для обоих ионов координационное число равно 8. Анионы располагаются в каждом углу куба, а в его центре находится катион. Взаимозамена катионов и анионов создает ту же самую структуру. Это, тем не менее, *не* объемно-центрированная ячейка, поскольку в центре находятся ионы различных типов.

Структура цинковой обманки

Третий случай АХ-композиции относится к ситуации, когда координационное число равно 4. Такой случай реализуется в кристаллах *цинковой обманки*, иногда называемой также *сфалеритом*. Этот материал представляет собой сульфид цинка (ZnS). Его единичная ячейка показана на рис. 3.7. Все углы и середина граней заняты атомами серы, а атомы цинка находятся внутри тетраэдра. При перемене атомов цинка и серы местами получается вполне эквивалентная структура. Таким образом, каждый атом цинка связан с четырьмя атомами серы и наоборот. Наиболее часто связи в кристаллических структурах такого типа сильно ковалентны (см. табл. 3.2). Они образуются в таких видах керамики, как ZnS, ZnTe и SiC.

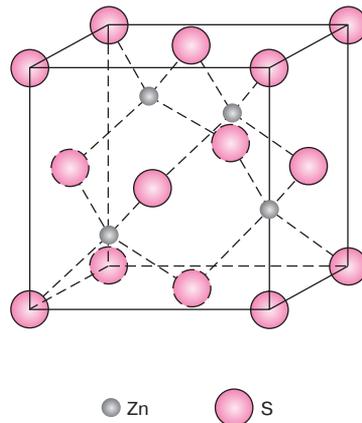


Рис. 3.7. Единичная кристаллическая ячейка сульфида цинка

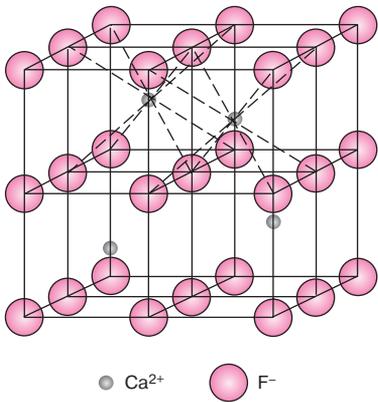


Рис. 3.8. Единичная кристаллическая ячейка флюорита

Структура кристаллических композитов типа $A_m X_p$

Если заряды катионов и анионов не совпадают, то образуются химические соединения с общей формулой $A_m X_p$, где либо m либо p не равны 1. Примером соединения состава $A X_2$ может служить *флюорит* (CaF_2).

Отношение ионных радиусов r_C/r_A для рассматриваемого случая составляет 0,8, что согласно табл. 3.3 соответствует координационному числу 8. Ионы кальция располагаются в центрах кубов, а ионы фтора по их углам. Химическая формула показывает, что только половина каждого иона Ca^{2+} взаимодействует с анионом F^- . Поэтому образующаяся кристаллическая структура подобна структуре хлористого цезия (рис. 3.6), за исключением того, что только половина позиций в центре куба занята ионами Ca^{2+} . Каждая единичная ячейка состоит из 8 кубов, как это показано на рис. 3.8. Другие соединения, образующие такие же структуры, это ZrO_2 (кубический), UO_2 , PuO_2 и ThO_2 .

Структура кристаллических композитов типа $A_m B_n X_p$

В кристаллических компаундах возможно сосуществование катионов нескольких типов (обозначаемых символами A и B), так что само соединение может быть записано как $A_m B_n X_p$. Примером композитов такого рода может быть титанат бария (BaTiO_3), в который входят два катиона Ba^{2+} и Ti^{4+} . Этот материал имеет структуру кристалла *перовскита* и обладает весьма интересными электромеханическими свойствами (которые будут рассмотрены в дальнейшем). В области температур выше 120°C (248°F) его кристаллы имеют форму куба. Единичная кристаллографическая ячейка показана на рис. 3.9. Ионы бария Ba^{2+} размещены в восьми углах куба, а единичный ион

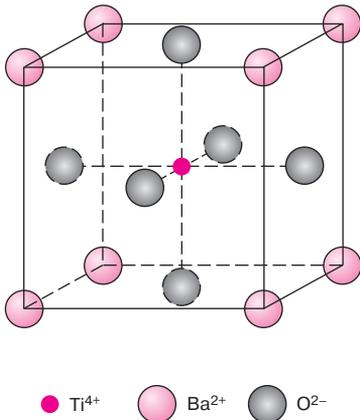


Рис. 3.9. Единичная кристаллическая ячейка перовскита

Ti^{4+} занимает центральное положение в центре куба. Ионы O^{2-} располагаются по центрам шести граней.

В табл. 3.5 собраны характеристики рассмотренных выше кристаллографических форм различных соединений, а именно приведены отношения радиусов катиона и аниона, указаны координационные числа, названы примеры соответствующих соединений. Конечно, возможны и иные кристаллические структуры керамик.

Таблица 3.5. Сводка обычных кристаллических форм различных керамик

Наименование	Тип структуры	Форма расположения анионов	Координационное число		Примеры
			Катион	Анион	
Хлористый натрий	AX	ГЦ	6	6	$NaCl$, MgO , FeO
Хлористый цезий	AX	Простая кубическая	8	8	$CsCl$
Сфалерит	AX	ГЦ	4	4	ZnS , SiC
Флюорит	AX_2	Простая кубическая	8	4	CaF_2 , UO_2 , ThO_2
Перовскит	ABX_3	ГЦ	12(A) 6(B)	6	$BaTiO_3$, $SrZrO_3$, $SrSnO_3$
Шпинель	AB_2X_4	ГЦ	4(A) 6(B)	4	$MgAlO_4$, $FeAlO_4$

Источник: *W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd edition. 1976 John Wiley & Sons, NY.*

ЗАДАЧА 3.5. Прогнозирование структуры кристалла керамики

Исходя из значений ионных радиусов (табл. 3.4), предположите, какой должна быть кристаллическая структура FeO .

Решение

Прежде всего обратим внимание на то, что кристаллы FeO относятся к структуре композитов типа AB . Далее, по данным табл. 3.4 определим отношение радиусов ионов:

$$\frac{r_{Fe^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0,077 \text{ нм}}{0,140 \text{ нм}} = 0,550.$$

Это значение лежит в интервале между 0,414 и 0,732, и поэтому, согласно табл. 3.3, координационное число ионов Fe^{2+} равно 6, и у ионов O^{2-} координационное число такое же, поскольку число катионов и анионов одинаково. Предполагаемая кристаллическая структура должна быть такой же, как и у хлористого натрия, структура кристаллов которого описывается формулой AX , а координационное число равно 6, как это показано в табл. 3.5.

Контрольный вопрос 3.1

В табл. 3.4 приведены следующие значения ионных радиусов K^+ и O^{2-} : 0,138 и 0,140 нм.

- Каково значения координационного числа для каждого иона O^{2-} ?
- Кратко опишите структуру кристалла K_2O .
- Объясните, почему эту структуру называют антифлюоритовой.

3.7. РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ КЕРАМИК

Теоретические значения плотности кристаллической керамики можно рассчитывать, основываясь на известных размерах кристаллических ячеек, подобно тому, как это было сделано в разделе 3.5 для металлов. Плотность ρ керамических материалов рассчитывается по модифицированному уравнению 3.5:

$$\rho = \frac{n'(\sum A_C + \sum A_A)}{V_C N_A}, \quad (3.6)$$

где n' — число единиц¹ в формуле химического соединения, образующего элементарную ячейку; $\sum A_C$ — сумма атомных весов всех катионов, входящих в формулу химического соединения; $\sum A_A$ — сумма атомных весов всех анионов, входящих в формулу химического соединения; V_C — объем элементарной ячейки; N_A — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль.

Теоретическое значение плотности кристаллических керамик

3.8. СИЛИКАТНАЯ КЕРАМИКА

Силикаты — это материалы, состоящие, главным образом, из кремния и кислорода, двух элементов, наиболее распространенных в земной коре. Большая часть почвы, скал, глины и песка состоят из силикатов. Вместо того, чтобы описывать структуру элементарной кристаллической ячейки силикатов, более удобно характеризовать различные варианты строения тетраэдра, образованного SiO_4^{4-} (рис. 3.10).

В этой структуре каждый атом кремния, находящийся в центре тетраэдра, связан с четырьмя атомами кислорода, которые располагаются в его вершинах. Эта структура представляет собой основу силикатов; ее в целом часто рассматривают как отрицательно заряженную единицу.

Часто силикаты не рассматриваются как ионные соединения, поскольку в межатомной связи Si—O доминирует ковалентная компонента (см. табл. 3.2), которая имеет определенную направленность и довольно высокую прочность. Безотносительно характера Si—O связи, формально каждая группа SiO_4^{4-} , образующая тетраэдр, несет заряд -4 , поскольку для достижения стабильного состояния каждого из четырех кислородных атомов требуется один дополнительный электрон.

Различные структуры силикатов образуются из групп SiO_4^{4-} разными способами, так что эти группы могут объединяться в одно-, двух- и трехмерные ассоциаты.

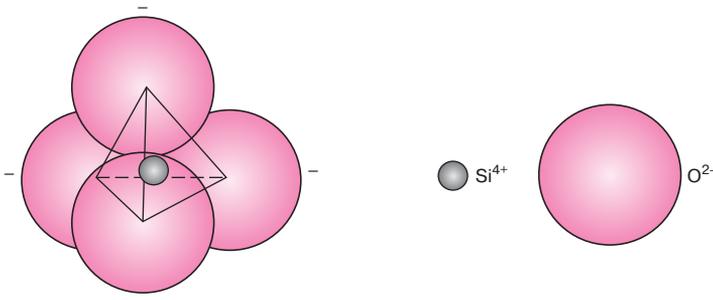


Рис. 3.10. Тетраэдр, образуемый соединениями кислорода и кремния SiO_4^{4-}

¹ Под «числом единиц» мы имеем в виду количество всех ионов, входящих в формулу данного соединения. Например, для BaTiO_3 в это число входит один ион бария, один ион титана и три иона кислорода.

ЗАДАЧА 3.6. Расчет теоретического значения плотности хлористого натрия.

Исходя из кристаллической структуры хлористого натрия, рассчитайте его теоретическую плотность. Сравните полученный результат с результатами прямых измерений.

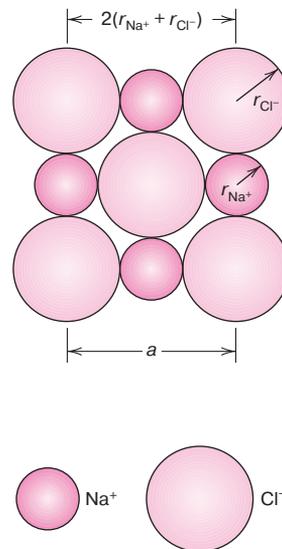
Решение

Теоретическое значение плотности определяется по уравнению (3.6). В этом уравнении значение $n' = 4$, поскольку ионы как натрия, так и хлора образуют гранецентрированную ячейку. Далее:

$$\Sigma A_C = A_{Na} = 22,99 \text{ г/моль};$$

$$\Sigma A_A = A_{Cl} = 34,45 \text{ г/моль}.$$

Поскольку элементарная ячейка представляет собой куб, $V_C = a^3$, где a — длина ребра единичной ячейки. Эта величина показана на рисунке ниже.



Как видно, $a = 2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-}$, где r_{Na^+} , r_{Cl^-} — ионные радиусы натрия и хлора. Согласно данным табл. 3.4 $r_{Na^+} = 0,102$ нм и $r_{Cl^-} = 0,181$ нм.

Тогда

$$V_C = a^3 = (2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-})^3.$$

И окончательно:

$$\rho = \frac{n'(\Sigma A_{Na^+} + \Sigma A_{Cl^-})}{(2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-})^3 N_A} = \frac{4(22,99 + 35,45)}{[2(1,102 \cdot 10^{-7}) + 2(0,181 \cdot 10^{-7})]^3 (6,02 \cdot 10^{23})} = 2,14 \text{ г/см}^3.$$

Этот результат прекрасно согласуется с известным экспериментально определенным значением плотности хлористого натрия, составляющим $2,16 \text{ г/см}^3$.

Кремнезем (двуокись кремния)

С точки зрения химии большинство силикатных материалов представляют собой двуокись кремния, или кремнезем (SiO_2). Структура этого материала образована трехмерной сеткой, в которой атомы кислорода, находящиеся в углах тетраэдра, в то же время принадлежат соседним тетраэдрам. Такое вещество электрически нейтрально, и каждый атом образует стабильную электронную структуру. В этом случае отношение атомов кремния к кислороду составляет 1:2, как это следует из химической формулы.

Поскольку тетраэдры упакованы определенным образом, они образуют кристаллическую структуру. Существуют три основных полиморфных кристаллических формы кремнезема — кварц, кристобалит (рис. 3.11) и тридимит.

Все эти структуры довольно сложные и сравнительно открытые. Последнее означает, что атомы не очень плотно упакованы друг относительно друга. Как следствие этого, плотность этих кристаллических форм кремнезема довольно низкая. Так, например, плотность кварца при комнатной температуре всего $2,65 \text{ г/см}^3$.

То, что прочность связи **Si–O высокая, приводит к относительно высокой** температуре плавления кремнезема, составляющей $1710 \text{ }^\circ\text{C}$ ($3110 \text{ }^\circ\text{F}$).

Двуокись кремния может также существовать в некристаллической форме — в виде твердого стекла. Этот вопрос подробно рассмотрен в разделе 3.21.

Силикаты

Один, два или три атома в вершинах тетраэдра, образованного комплексом SiO_4^{4-} , в различных силикатах принадлежат одновременно нескольким тетраэдрам, что создает разнообразные довольно сложные структуры. Некоторые из них, описываемые формулами SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и т. д., изображены на рис. 3.12. Возможно также образование линейных структур, подобных показанным на рис. 3.12, д.

Положительно заряженные катионы, такие как Ca^{2+} , Mg^{2+} или Al^{3+} играют двоякую роль. С одной стороны, они компенсируют отрицательный заряд группы SiO_4^{4-} , а с другой — образуют ионные связи между тетраэдрами SiO_4^{4-} .

Простые силикаты

Наиболее простой из таких силикатов это структура, образованная изолированными тетраэдрами (как на рис. 3.12, а). Например, такой структурой обладает форстерит (Mg_2SiO_4), в котором два эквивалентных иона Mg^{2+} связаны с каждым тетраэдром так, что каждый такой ион в своем ближайшем окружении имеет 6 ионов кислорода.

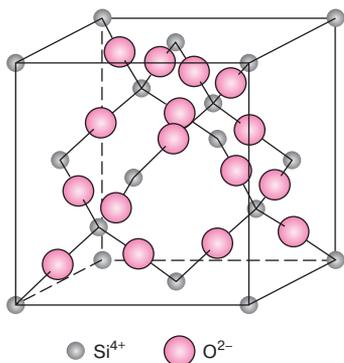
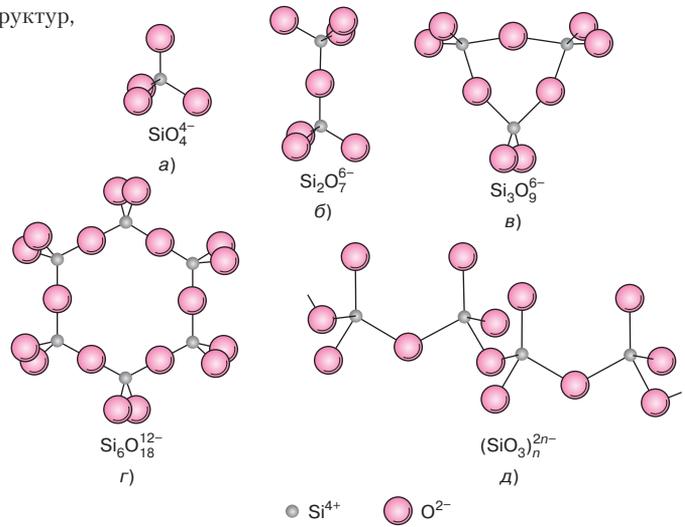


Рис. 3.11. Характер упаковки кремния и кислорода в индивидуальной ячейке кристобалита — полиморфной форме SiO_2

Рис. 3.12. Пять возможных силикатных структур, образованных на основе тетраэдра SiO_4^{4-}



Ионная структура $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ образуется тогда, когда два тетраэдра делят общий атом кислорода (рис. 3.12, б). В минерале акерманите ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) имеются два эквивалентных иона Ca^{2+} и один Mg^{2+} , которые связаны с каждой группой $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

Слоистые силикаты

Двумерные листы, представляющие собой слоистые структуры, также образуются тогда, когда соседние тетраэдры делят три кислородных атома (рис. 3.13). Повторяющаяся группа в такой структуре может быть записана как $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

Суммарный отрицательный заряд, связанный с неподеленным атомом кислорода, выходит из плоскости изображения на странице. Электронейтральность обычно обеспечивается наличием второй плоской слоевой струк-

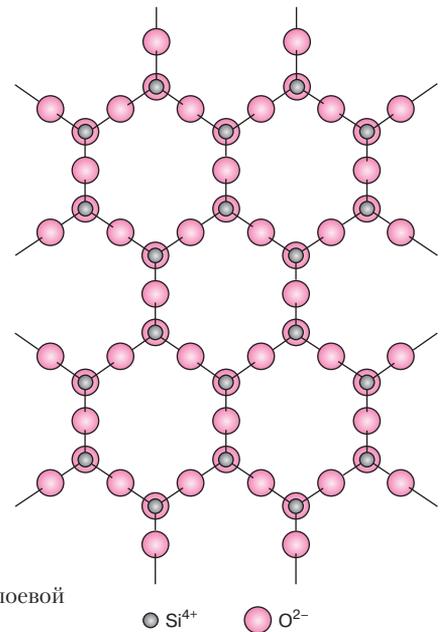


Рис. 3.13. Схематическое представление двумерной силикатной слоевой структуры, образуемой повторяющимися группами $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$

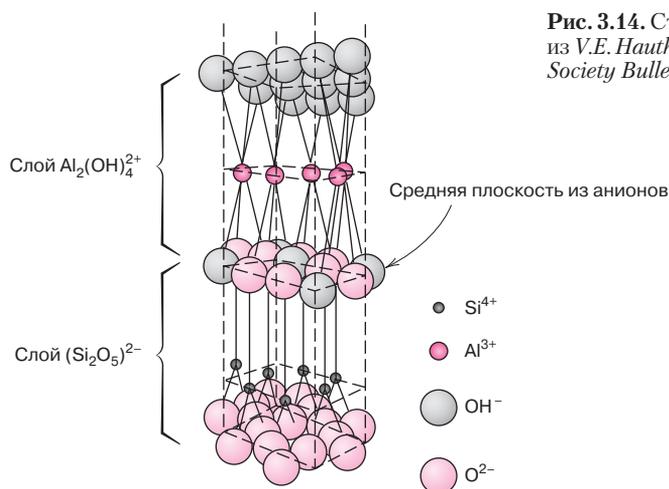


Рис. 3.14. Структура каолиновой глины (воспроизведено из V.E. Hawth, *Crystal Chemistry of Ceramics*, American Ceramic Society Bulletin, vol. 30, No 4, 1851, p. 140)

туры, в которой содержатся избыточные катионы, которые связывают атомы кислорода из групп Si_2O_5 в слоях.

Такие структуры называют плоскостными, или слоевыми силикатами. Они характерны для глин и некоторых других минералов.

Один из наиболее известных минералов, образующих глину, — каолинит, в котором существует относительно простая двухслойная структура. Формула каолиновой глины $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. В этом веществе тетраэдрические слои, образованные группами $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, электрически нейтрализуются соседними слоями $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Один слой из такой структуры показан на рис. 3.14, причем изображение несколько растянуто в вертикальном направлении с тем, чтобы создать лучшую перспективу положения ионов. На рисунке показаны два отдельных слоя.

Средняя плоскость образована анионами, состоящими из ионов O^{2-} из групп $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, а также из ионов $(\text{OH})^-$, содержащихся в слоях $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. В то время как связи между двумя слоями весьма сильные, промежуточные ион-ковалентные связи между примыкающими слоями — слабые, поскольку они обусловлены вандерваальсовым взаимодействием.

Кристаллы каолинита образованы набором таких двухслойных структур (или листов), уложенных параллельно друг другу. Характерный размер таких уложенных в пачку плоских листов не превышает 1 мкм в диаметре, а их форма близка к шестиугольникам. На рис. 3.15 показана электронная микрофотография кристаллов каолинита с большим увеличением, показывающая гексагональные кристаллические пластинки, некоторые из которых лежат на других подобных пластинках.

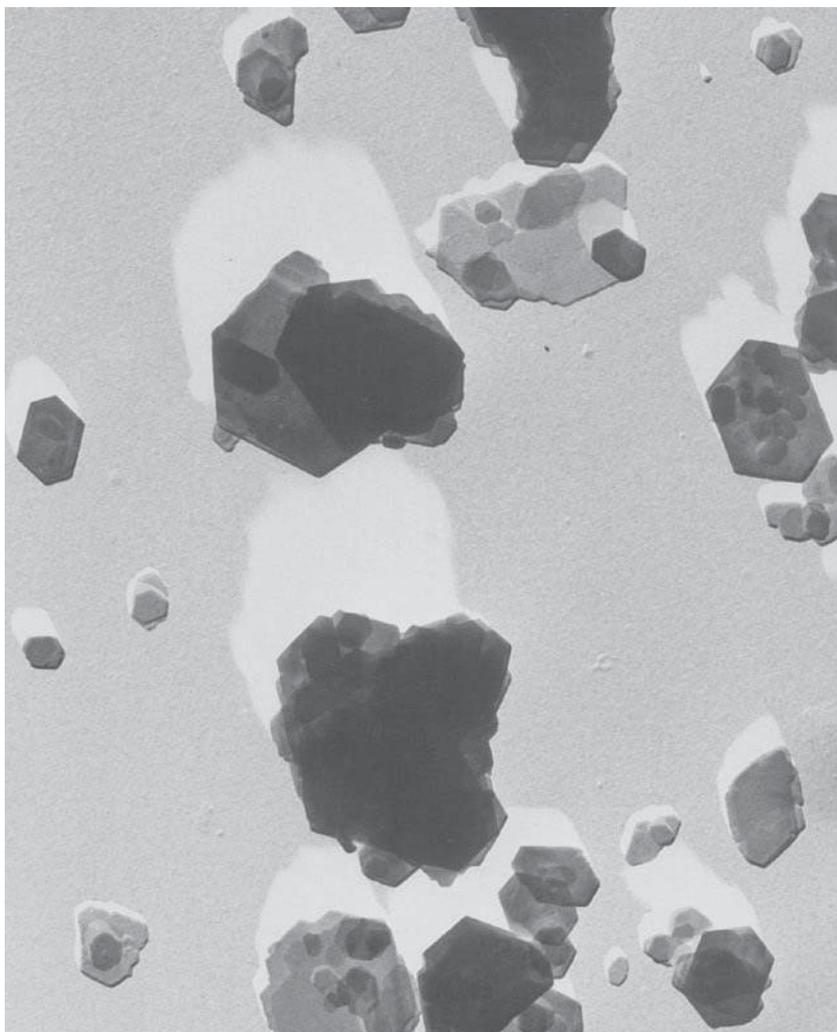
Образование таких слоевых структур свойственно не только глинам. Некоторые другие минералы также относятся к этой группе веществ, например тальк $[\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2]$ или слюды (например, мусковит $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), которые являются важным промышленным сырьем.

Как можно видеть на основании приводимых выше химических формул, структуры некоторых силикатов относятся к числу наиболее сложных среди всех неорганических материалов.

3.9. УГЛЕРОД

Углерод — химический элемент, который может существовать в различных полиморфных состояниях, а также оставаться аморфным. Группа материалов, образуемых углеродом, не попадает ни в один из традиционных классов — металлов, керамики или полимеров. Однако мы решили включить рас-

Рис. 3.15. Электронная микрофотография кристаллов каолинита. Они образуют шестигранники, некоторые из которых уложены стопой. Увеличение $\times 15000$. (Фотография любезно предоставлена *Georgia Kaolin Co, Inc.*)



смотрение углерода в этой главу, потому что графит — одна из полиморфных структур углерода, иногда относится к керамике.

Анализ углеродных материалов включает в себя рассмотрение структуры и характеристик графита, алмаза, фуллеренов и углеродных нанотрубок¹. Свойства, сегодняшние и потенциальные возможности этих материалов будут обсуждаться в разделе 13.11.

Алмаз

Алмаз при комнатной температуре и нормальном давлении представляет собой метастабильную полиморфную форму углерода. Его кристаллическая структура напоминает одну из форм цинковой обманки, в которой атомы

¹ Известна еще одна полиморфная форма углерода, называемая графеном (*graphene*). Он представляет собой слой атомов углерода, соединенных посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Его можно представить как единичную плоскость, отделенную от объемного кристалла графита. Впервые получен в 2004 г. — *Novoselov K.S. et al., Science* 306, 666 (2004). — *Примеч. науч. ред.*

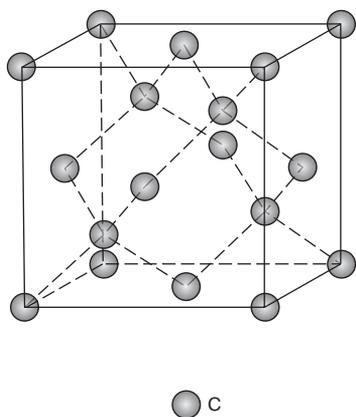


Рис. 3.16. Единичная кубическая ячейка алмаза

углерода занимают все места (вместо как Zn , так и S). Структура алмаза показана на рис. 3.16.

Каждый углеродный атом связан с четырьмя другими атомами углерода, и все эти связи полностью ковалентны. Иногда такую структуру называют *алмазной кубической ячейкой*. Такую же структуру образуют другие элементы группы IVA периодической таблицы (а именно германий, кремний и серое олово при температуре ниже $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($55\text{ }^{\circ}\text{F}$)).

Графит

Кристаллическая структура графита (рис. 3.17) разительно отличается от структуры алмаза. При комнатной температуре и нормальном давлении графит гораздо устойчивее алмаза. Кристаллическая структура графита образована параллельно уложенными слоями графита, которые уложены в гексагональные ячейки. В пределах слоя каждый атом углерода связан ковалентно с тремя соседними компланарно расположенными другими атомами углерода. Четвертый валентный электрон образует слабую вандерваальсову связь между слоями.

Фуллерены

Эта полиморфная форма углерода была впервые получена в 1985 г. Она состоит из дискретных молекулярных образований и представляет собой сферические кластеры, состоящие из 60 атомов углерода, т. е. это единичная мо-

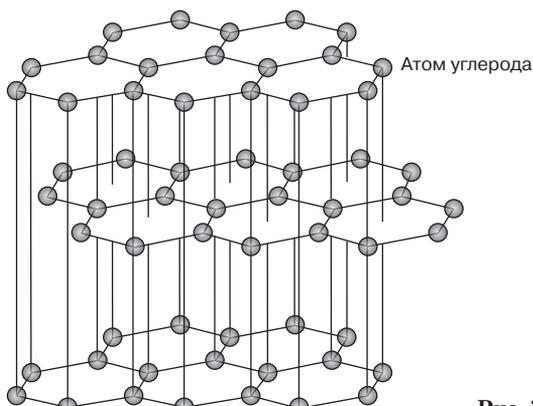
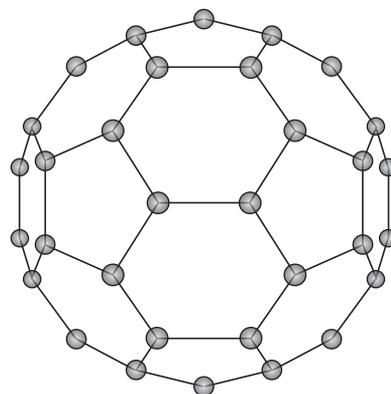


Рис. 3.17. Структура графита

Рис. 3.18. Структура молекулы C_{60} 

лекула состава C_{60} . Каждая молекула включает в себя группу атомов углерода, связанных между собой так, что они образуют либо шестиугольники (из 6 атомов углерода), либо пятиугольники (из 5 атомов углерода). Одна такая молекула, показанная на рис. 3.18, состоит из 20 шестигранников и 12 пятигранников, которые объединены таким образом, что по два пятиугольника имеют общую сторону. Поверхность такой молекулы напоминает структуру поверхности футбольного мяча. Материал, полученный из фуллеренов, назван бакминстерфуллерен в честь Ричарда Фуллера (*R. Buckminster Fuller*¹), который изобрел «геодезический купол». Молекула C_{60} представляет собой просто реплику с этой конструкции. Для краткости структуры описанного типа называют «бакибол». Термин «фуллерены» используют для обозначения всего класса материала, имеющих подобные структуры.

Алмаз и графит могут быть названы сетчатыми твердыми телами, поскольку в них углеродные атомы объединены первичными связями с соседними атомами по всему объему материала. Структура бакиболов иная, в них атомы углерода соединены друг с другом так, что образуются сферические молекулы. Молекулы C_{60} в твердом материале образуют кристаллическую структуру таким образом, что формируется гранецентрированные кубические ячейки.

Если фуллерен полностью закристаллизован, то он является изолятором. Однако при введении в него надлежащих количеств добавок этот материал может оказаться либо хорошим проводником, либо полупроводником.

3.10. ПОЛИМОРФИЗМ И АЛЛОТРОПИЯ

Некоторые металлы, а также неметаллы, могут образовывать несколько кристаллографических форм. Это явление называется **полиморфизм**. По отношению к элементарным твердым телам используют также термин **аллотропия**. То, какая структура реализуется в действительности, зависит как от температуры, так и от давления. Один хорошо известный пример был рассмотрен выше. Углерод при комнатной температуре и нормальном давлении устойчив в форме графита, а при очень высоких давлениях устойчивой полиморфной формой оказывается алмаз. Железо при комнатной температуре образует объемно-центрированную кристаллы, а при 912 °C (1674 °F) они переходят в гранецентрированную полиморфную структуру. Очень часто

¹ Ричард Бакминстер Фуллер (1895–1993) — американский архитектор и дизайнер, автор ряда изобретений, наиболее известное из которых пространственная стальная конструкция, под названием «геодезический купол», построенный из шести- и пятигранников. — *Примеч. науч. ред.*

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Углеродные нанотрубки

Недавно была открыта еще одна форма углерода, которая обладает уникальными свойствами и технологическими перспективами. Ее структура представляет собой однослойный лист графита, образующий цилиндр, а оба края образованы полусферической структурой типа фуллерена C_{60} . Такая *углеродная нанотрубка* схематически изображена на рис. 3.19.

Префикс *нано-* означает, что диаметр трубки составляет величина порядка нанометров (конкретно 100 нм и меньше). Каждая нанотрубка — это единичная молекула, состоящая из миллионов атомов. Длина такой молекулы много больше в несколько тысяч раз, чем ее диаметр. Было также установлено, что могут существовать нанотрубки, состоящие из нескольких слоев углерода.

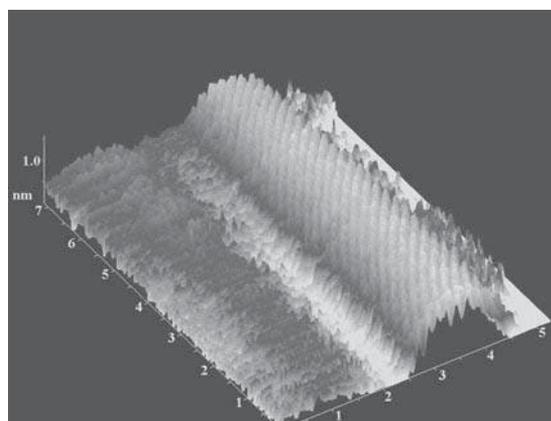
Эти нанотрубки исключительно прочные и жесткие. Но все же обладают некоторой пластичностью. Прочность однослойной трубки лежит в пределах 50–200 ГПа (т.е. приблизительно на порядок выше, чем прочность углеродных волокон), т.е. это самый прочный из известных материалов. Модуль упругости нанотрубки примерно равен 1 ТПа (1 ТПа = 10^3 ГПа), а разрушающее удлинение составляет от 5 до 20%. Кроме того, плотность нанотрубок относительно низкая.

Исходя из таких характеристик, нанотрубки называют «пределным волокном», а их применение связано с перспективой создания очень прочных композиционных материалов.

Углеродные нанотрубки также обладают уникальными электрическими характеристиками, которые крайне чувствительны к структуре материала. В зависимости от ориентации гексагональных ячеек в плоскости графита (т.е. в стенках трубок)

по отношению к оси, нанотрубки могут обладать либо электрической проводимостью, как любые металлы, либо оказаться полупроводниками.

Было найдено, что углеродные нанотрубки могут использоваться при изготовлении плоских панелей цветных дисплеев в телевизорах и компьютерах, которые дешевле в производстве и потребляют меньше энергии по сравнению с существующими катодно-лучевыми трубками и жидкокристаллическими экранами. Кроме того, предполагается, что дальнейшее широкое использование углеродных нанотрубок связано с их применением для изготовления диодов и транзисторов.



На рисунке показано изображение углеродной нанотрубки, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа (см. подробнее раздел 5.12). Обратите внимание на шкалу сбоку трубки, которая прокалибрована в нанометрах).

Фотография любезно предоставлена В. К. Неволиным из Московского Института электронной техники

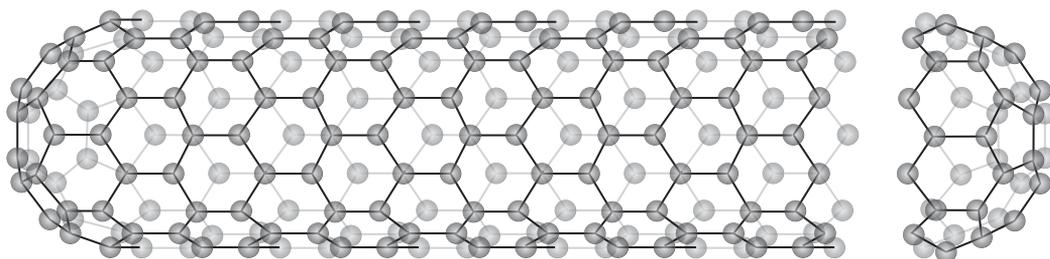


Рис. 3.19. Структура углеродной нанотрубки (воспроизведено с разрешения *American Scientist*, журнала *Sigma XI, Research Society*; иллюстрация принадлежит Aaron Cox/*American Scientist*)

при полиморфных переходах изменяются плотность и другие физические характеристики материала.

3.11. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Поскольку существуют различные возможные структуры кристаллов, иногда оказывается удобным разделить их на определенные группы в соответствии с конфигурацией элементарных ячеек и/или взаимным расположением атомов. Одна такая схема классификации основана на оценке геометрии элементарных ячеек, а именно форме ячеек безотносительно положения атомов. В соответствии с этим подходом один из углов ячейки принимается за начало координат, из которого исходят оси x , y и z . Каждая из этих осей совпадает с одной из сторон параллелепипеда, начинающихся в этом углу, как это показано на рис. 3.20.

параметры решетки

система кристалла

Определение геометрии ячейки основывается на оценке значений длин сторон a , b и c и углов между сторонами α , β и γ , как это показано на рис. 3.20. Эти величины иногда называют **параметрами кристаллографической решетки**.

Исходя из определения перечисленных выше параметров, возможны семь комбинаций этих величин, каждая из которых представляет собой определенную **систему кристалла**. Эти семь возможных систем таковы: кубическая, тетрагональная, гексагональная, орторомбическая, ромбоэдрическая (также называемая тригональной), моноклинная и триклинная. Соотношения параметров для каждой из этих систем приведены в табл. 3.6. Кубическая система, для которой $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma$, обладает наивысшей степенью симметрии. Сама низкая степень симметрии отвечает триклинной системе, для которой $a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

Описание кристаллической структуры металлов показывает, что как гранцентрированная, так и объемно-центрированная ячейки принадлежат к кубической системе, а гексагональная ячейка отвечает гексагональной системе. Как правило, гексагональная единичная ячейка действительно состоит из трех параллелепипедов, форма которых отвечает изображению на рис. 3.6.

Контрольный вопрос 3.2

Объясните различие между кристаллической структурой и кристаллической системой

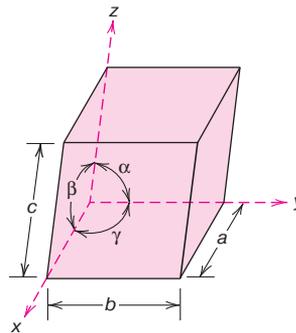
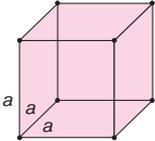
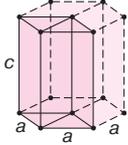
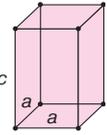
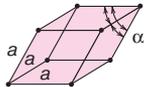
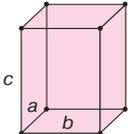
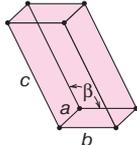
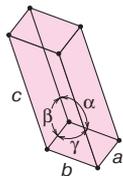


Рис. 3.20. Единичная ячейка с координатными осями x , y и z . На рисунке показаны длины сторон параллелепипеда и углы между осями α , β и γ .

Таблица 3.6. Соотношения между параметрами решетки, отвечающие различным типам системы кристалла

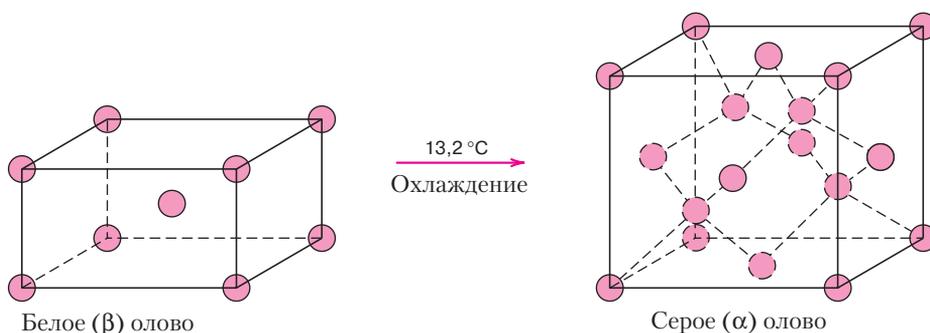
Система кристалла	Соотношение между сторонами	Внутренние углы	Геометрия единичной ячейки
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ромбоэдрическая (тригональная)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Орторомбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Олово (и его аллотропические модификации)

Олово представляет собой материал, который может находиться в различных аллотропных формах. Белое (или β) олово при комнатной температуре образовано объемно-центрированными тетраго-

нальными кристаллами. При $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($55,8\text{ }^{\circ}\text{F}$) оно переходит в серую (или α) форму, которая имеет алмазоподобную кристаллическую структуру (т. е. образует алмазоподобные кубические кристаллы).



Указанный выше переход происходит очень медленно. Однако чем ниже температура по сравнению с $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, тем быстрее происходит этот переход. Обсуждаемый переход из белой в серую модификацию олова сопровождается увеличением объема на 27% и, соответственно, снижением плотности с $7,30$ до $5,77\text{ г/см}^3$. Как следствие этого, изделия из белого олова при переходе в серую модификацию распадаются на грубый порошок. При обычных температурах не приходится беспокоиться относительно возможности разрушения изделий из олова, поскольку описанный переход происходит очень медленно.

Переход из белой в серую модификацию имел совершенно драматические последствия в России в 1850 году. Зима в этом году была холодной и необычайно долгой. Пуговицы на униформе русских солдат были сделаны из олова. И многие пуговицы просто распались на морозе. То же самое произошло с органичными трубами в церквях. Это явление было названо «оловянной чумой».

Показан образец, изготовленный из белого олова. Другой образец (справа) превратился в порошок после того, как его охладили и длительное время выдерживали при температуре ниже $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Фотография любезно предоставлена профессором *Bill Plumbridge, Department of Materials Engineering, The Open University, Milton Keynes, England*

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ТОЧКИ, НАПРАВЛЕНИЯ И ПЛОСКОСТИ

При рассмотрении кристаллических материалов часто возникает необходимость в определении положения точек внутри элементарных ячеек, кристаллографических направлений и положений плоскостей, в которых лежат атомы. Для этой цели были условно установлены три числа, или индекса, которые определяют положения точек, направлений и плоскостей. Основой для этого является правосторонняя система координат, состоящая из трех осей (x , y и z), начинающихся в одном из углов ячейки, совпадающих с направлением ее ребер, как это показано на рис. 3.20. Для некоторых кристаллографических систем, а именно гексагональной, ромбоэдрической, моноклинной и триклинной, три оси не являются взаимно перпендикулярными в отличие от привычной декартовой системы координат.

3.12. ТОЧКИ НА КООРДИНАТНЫХ ОСЯХ

Положения любых точек в элементарной ячейке могут быть определены в терминах их координат как отношение их расстояния от начала координат к длине соответствующего ребра (т. е. по отношению к длинам a , b и c). Для иллюстрации этого подхода рассмотрим рис. 3.21. Положение точки P определяется тремя величинами q , r и s , где q — это доля длины a вдоль оси x , a r и s — доли длин b и c вдоль осей y и z соответственно. Таким образом, положение точки P определяется тремя индексами q , r и s , которые либо меньше, либо равны единице. В дальнейшем (согласно существующим правилам) мы не будем разделять эти индексы запятой или какими-либо иными знаками.

3.13. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Кристаллографические направления определяются как линии между двумя точками, или вектора. Для определения индексов, соответствующих кристаллографическим направлениям, необходимо выполнить следующие операции.

1. Ввести вектор некоторой условной длины, проходящий через начало координат. Любой вектор может быть перенесен на кристаллическую решетку без изменений, если соблюдается принцип параллелизма.
2. Определить длины проекций вектора на каждую из трех координатных осей, причем длина этих проекций должна быть определена через длины соответствующих ребер a , b и c .

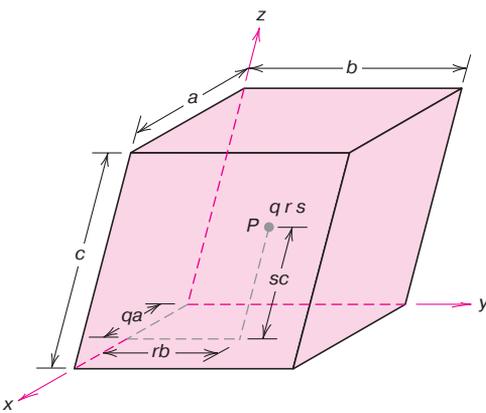
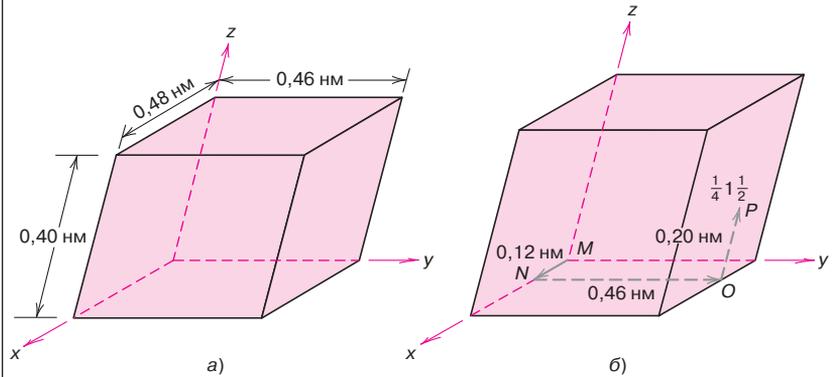


Рис. 3.21. Способ определения координат точки P — индексов q , r и s в единичной ячейке. Координата q это доля длины ребра a , r — ребра b и s — ребра c соответственно

ЗАДАЧА 3.7. Найдите точку с координатами $\frac{1}{4} 1 \frac{1}{2}$ в единичной ячейке, изображенной на рис. а.

Решение

На изображенной схеме длины ребер единичной ячейки таковы: $a = 0,48$ нм, $b = 0,46$ нм и $c = 0,40$ нм.



Согласно определению доли длин q , r и s равны, соответственно, $q = 1/4$, $r = 1$ и $s = 1/2$. Поэтому, прежде всего, поместим точку M в начало координат, как это показано на рис. б.

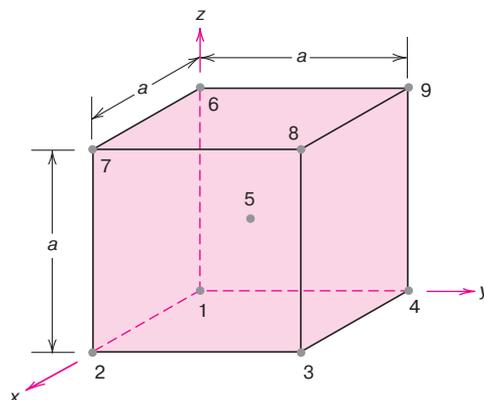
Вычисления дают следующие значения: $qa = \frac{1}{4}(0,48 \text{ нм}) = 0,12$ единиц вдоль оси a . Аналогичным образом находим: $rb = (1)(0,46 \text{ нм}) = 0,46$ единиц вдоль оси b и $sc = \frac{1}{2}(0,40 \text{ нм}) = 0,20$ единиц вдоль оси z . Таким образом, мы находим положение точки P , отвечающее заданным значениям индексов $\frac{1}{4} 1 \frac{1}{2}$.

ЗАДАЧА 3.8. Определение координат точки

Определите координаты всех атомов в объемно-центрированной ячейке.

Решение

Объемно-центрированная ячейка изображена на рис. 3.2. Координаты всех атомов соответствуют положениям их центров — это восемь углов и точка в центре ячейки. Эти положения отмечены (и пронумерованы) на рисунке.



Точка, обозначенная цифрой 1, имеет координаты $0 0 0$, поскольку эта точка находится в начале координат, и ее положение вдоль осей определяется величинами произведений $0a$, $0a$, $0a$. Положение точки 2 вдоль оси a выражается как $a, 0a, 0a$ и ее координаты равны $1 0 0$.

ЗАДАЧА 3.8 (окончание)

В приведенной ниже таблице указаны координаты всех точек на рисунке, изображающем объемно-центрированную ячейку.

Номер точки	Доли длины по отношению к длинам ребер			Координаты точек
	Ось x	Ось y	Ось z	
1	0	0	0	000
2	1	0	0	100
3	1	1	0	110
4	0	1	0	010
5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
6	0	0	1	001
7	1	0	1	101
8	1	1	1	111
9	0	1	1	011

- Полученные три числа умножаются или делятся на общий коэффициент с тем, чтобы они выражались минимально возможными целыми числами.
- Три полученных индекса, не разделяемые запятыми или иными знаками записываются в квадратных скобках как $[uvw]$. Они соответствуют приведенным проекциям вдоль осей x , y и z .

Для каждой из трех осей существуют как положительные, так и отрицательные значения координат. Поэтому отрицательные значения индексов также возможны. Эти негативные величины отмечаются черточкой над соответствующим индексом. Так, направление $[1\bar{1}1]$ означает, что вектор по отношению к оси y направлен в сторону отрицательных значений. Таким образом, изменение знаков индексов соответствует тому, что вектор заменен на антипараллельный ему, т. е. вектор $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ направлен в сторону, противоположную вектору $[1\bar{1}1]$. Если необходимо обозначить более чем одно направление (или плоскость) в данной кристаллической структуре, то принципиально важно, чтобы ранее согласованные положительное и отрицательное направления оставались прежними.

Всегда одними и теми же остаются направления $[100]$, $[110]$ и $[111]$. Они показаны на рис. 3.22.

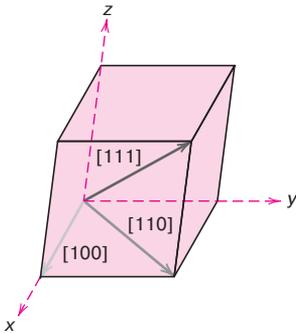
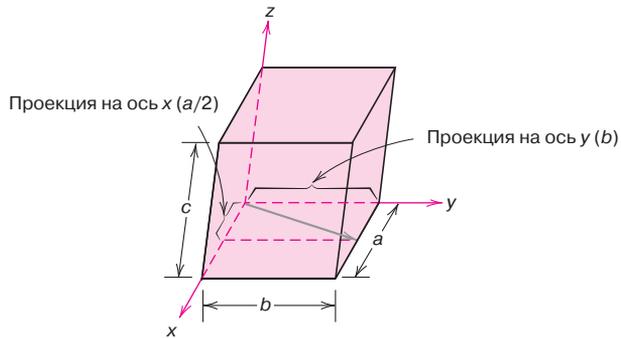


Рис. 3.22. Направления $[100]$, $[110]$ и $[111]$ в единичной ячейке

ЗАДАЧА 3.9. Определение индексов направлений

Определите индексы для направлений, показанных на рисунке

**Решение**

Проведенный вектор проходит через начало координат. Поэтому его перенос не нужен. Проекции этого вектора на координатные оси x , y и z составляют, соответственно, $a/2$, b и $0c$, что в терминах параметров единичной ячейки (т. е. когда величины a , b и c опущены) равно $1/2$, 1 и 0 . Приведение этих величин к минимальным значениям целых чисел состоит в умножении каждой из этих величин на 2 . Тогда получаются индексы 1 , 2 и 0 , которые записываются в квадратных скобках как $[120]$.

Выполненные вычисления могут быть суммированы в виде следующей таблицы:

	x	y	z
Проекции	$a/2$	b	$0c$
Проекции (в терминах a , b и c)	$1/2$	1	0
Приведенные значения	1	2	0
Итоговый результат	$[120]$		

Для некоторых структур определенные непараллельные направления с различными индексами с точки зрения кристаллографии оказываются эквивалентными. Это означает, что расположение атомов вдоль каждого направления одинаково. Например, в кубическом кристалле эквивалентны все направления, описываемые следующими наборами индексов $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$, $[0\bar{1}0]$, $[001]$ и $[00\bar{1}]$. Как следствие этого, все эквивалентные направления группируются в *семьи*, которые обозначаются угловыми скобками $\langle 100 \rangle$. В кубическом кристалле эквивалентны направления, обозначаемые одними и теми же индексами, безотносительно их порядка, например, $[123]$ и $[\bar{2}13]$. Однако все это не относится к другим кристаллам. Например, для кристаллов с тетрагональной симметрией направления $[100]$ и $[010]$ эквивалентны, а направления $[100]$ и $[001]$ нет.

Гексагональные кристаллы

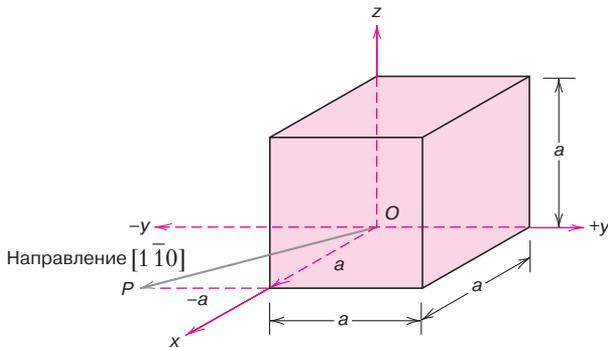
Определенные проблемы возникают при описании кристаллов с гексагональной симметрией, поскольку одни и те же эквивалентные направления не характеризуются одинаковыми индексами. Эта сложность преодолевается использованием четырехосной системой, или координатами Миллера–Бравэ, как это показано на рис. 3.23. Три оси, a_1 , a_2 и a_3 , связаны с единичной плоскостью (называемой базовой); они образуют углы в 120° по отношению друг к другу. Ось z перпендикулярна базовой плоскости. В этом случае не-

ЗАДАЧА 3.10. Нахождение заданного кристаллографического направления

Покажите направление $[1\bar{1}0]$ в кубической единичной ячейке.

Решение.

Прежде всего необходимо изобразить единичную ячейку и координатную систему. В приведенном рисунке показана кубическая единичная ячейка, а начало координатной систем в точке O помещено в центр куба.



Поставленная задача решается путем обращения рассуждений, выполненных при анализе предыдущей задачи. Для вектора $[1\bar{1}0]$ проекции вдоль осей x , y и z составляют a , $-a$ и $0a$ соответственно. Заданное направление определяется вектором, проходящим из начала координат через точку P , которая определяется путем смещения сначала вдоль оси x на расстояние a , затем параллельно оси y на расстояние $-a$ (см. рис. _ Смещение по оси z не происходит, поскольку проекция на эту ось равна нулю).

необходимо использовать четыре индекса, описывающих направления $[uvtw]$. Принято считать, что первые три индекса описывают проекции на оси a_1 , a_2 и a_3 , базовой плоскости соответственно.

Переход от трехкоординатной к четырехкоординатной системе

$$[u'v'w'] \rightarrow [uvtw]$$

осуществляется с помощью следующих соотношений:

$$u = \frac{1}{3}(2u' - v'); \quad (3.7a)$$

$$v = \frac{1}{3}(2v' - u'); \quad (3.7б)$$

$$t = -(u + v); \quad (3.7в)$$

$$w = w'. \quad (3.7, г)$$

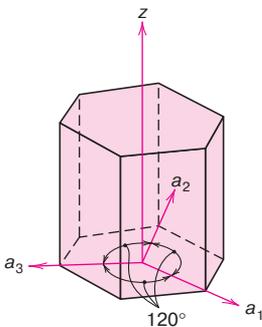
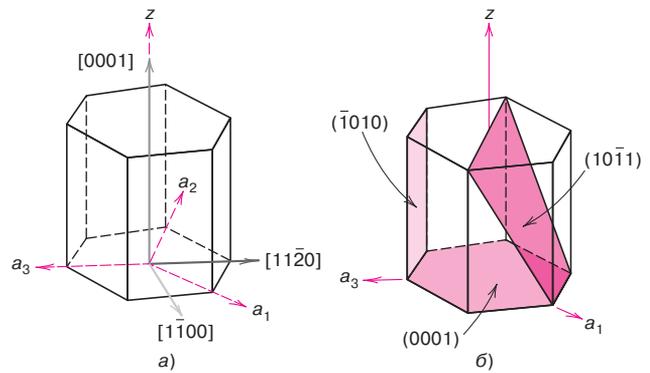


Рис. 3.23. Координатная система, используемая для описания гексагональной единичной ячейки (схема Миллера–Бравэ)

Рис. 3.24. Для гексагональной ячейки показаны: a — направления $[0001]$, $[1\bar{1}00]$ и $[11\bar{2}0]$; b — плоскости (0001) , $(10\bar{1}1)$ и (1010)



В этих формулах индексы со штрихом относятся к трех-, а без штриха к новой четырехкоординатной системе Миллера–Бравэ (конечно, при этом остается обязательным переход к наименьшим целочисленным значениям индексов, как это обсуждалось выше). Например, направление $[010]$ становится направлением $[\bar{1}2\bar{1}0]$. Некоторые различные направления в гексагональной ячейке показаны на рис. 3.24, a .

3.14. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПЛОСКОСТИ

Ориентация плоскостей в структуре кристалла представляется аналогичным образом, как и направлений. Опять-таки единичная ячейка принимается за основу, в которой определяются три оси координатной системы, как это было показано на рис. 3.20. Для всех случаев, кроме гексагональной ячейки, кристаллографические плоскости характеризуются **индексами Миллера** (hkl). Любые две плоскости, параллельные друг другу, характеризуются тем же самым набором индексов.

Процедура определения индексов h , k , и l сводится к следующим операциям.

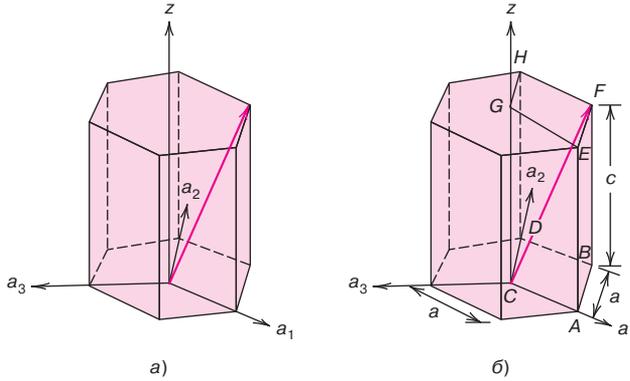
1. Если плоскость пересекает точку, выбранную как начало координат, необходимо либо построить другую параллельную плоскость, либо взять другое начало координат в ином углу единичной ячейки.
2. В точке, в которой кристаллографическая плоскость либо пересекает, либо проходит параллельно каждой из трех координатных осей, длины, отсекаемые по всем осям, определяются в терминах параметров единичной ячейки a , b и c .
3. Берутся величины, обратные полученным числам. Полагается, что плоскость, которая проходит параллельно оси, пересекает ее на бесконечности, и поэтому ее индекс равен нулю.
4. Если это необходимо, то три полученных числа приводятся к наименьшим целочисленным величинам путем умножения или деления на один и тот же коэффициент¹.
5. В итоге получают значения индексов, которые записываются в круглых скобках без разделения их запятыми, как (hkl) .

Если пересечение происходит в отрицательных направлениях осей, то соответствующие значения индексов указываются либо черточками сверху, либо знаком минус. Если все индексы принимают противоположные по зна-

¹ Может так получаться, что не удастся осуществить приведение (например, при применении метода рентгеновской дифракции, описанного в разделе 3.20); например (002) не приводится к (001) . Кроме того, для керамических материалов упаковка ионов в плоскости, определяемой приведенными индексами, может отличаться от таковой, если метод приведения не использовался.

ЗАДАЧА 3.11. Определение индексов, указывающих направления в гексагональной ячейке.

Определите индексы для направлений, показанных на рис. а.

**Решение**

На рисунке б приведен чертеж одного из трех параллелепипедов, образующих гексагональную ячейку. Угловые точки обозначены буквами от А до Н. За начало координат $a_1 - a_2 - a_3 - z$ принята угловая точка С. Примем единичную ячейку как основу для определения индексов, отвечающих различным направлениям. Далее необходимо найти проекции вектора на оси $a_1 - a_2 - z$. Относительные длины проекций составляют a (на ось a_1), a (на ось a_2) и c (на ось z), что в терминах параметров единичной ячейки дает 1, 1 и 1. Поэтому:

$$u' = 1, v' = 1, w' = 1.$$

Теперь с помощью формул (3.7а), (3.7б), (3.7в) и () находим:

$$u = \frac{1}{3}(2u' - v') = \frac{1}{3}[(2)(1) - 1] = \frac{1}{3};$$

$$v = \frac{1}{3}(2v' - u') = \frac{1}{3}[(2)(1) - 1] = \frac{1}{3};$$

$$t = -(u + v) = -\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{3}\right) = -\frac{2}{3};$$

$$w = w' = 1$$

Умножая полученные значения индексов на 3, получим минимальные целые числа для индексов u , v , t и w , а именно 1, 1, -2 и 3 соответственно. Поэтому направление, показанное на рисунке, описывается как $[1\bar{1}23]$.

ку значения, то это указывает на плоскость параллельную данной, но лежащую с противоположной стороны от начала координат на том же расстоянии от него, что и исходная плоскость. Некоторые плоскости с низкими значениями индексов показаны на рис. 3.25.

Интересной и уникальной особенностью кубических кристаллов является то, что плоскости и направления с одними и теми же индексами перпендикулярны друг другу. Однако для других кристаллографических систем какое-либо геометрическое соответствие между плоскостями и направлениями с одними и теми же индексами отсутствует.

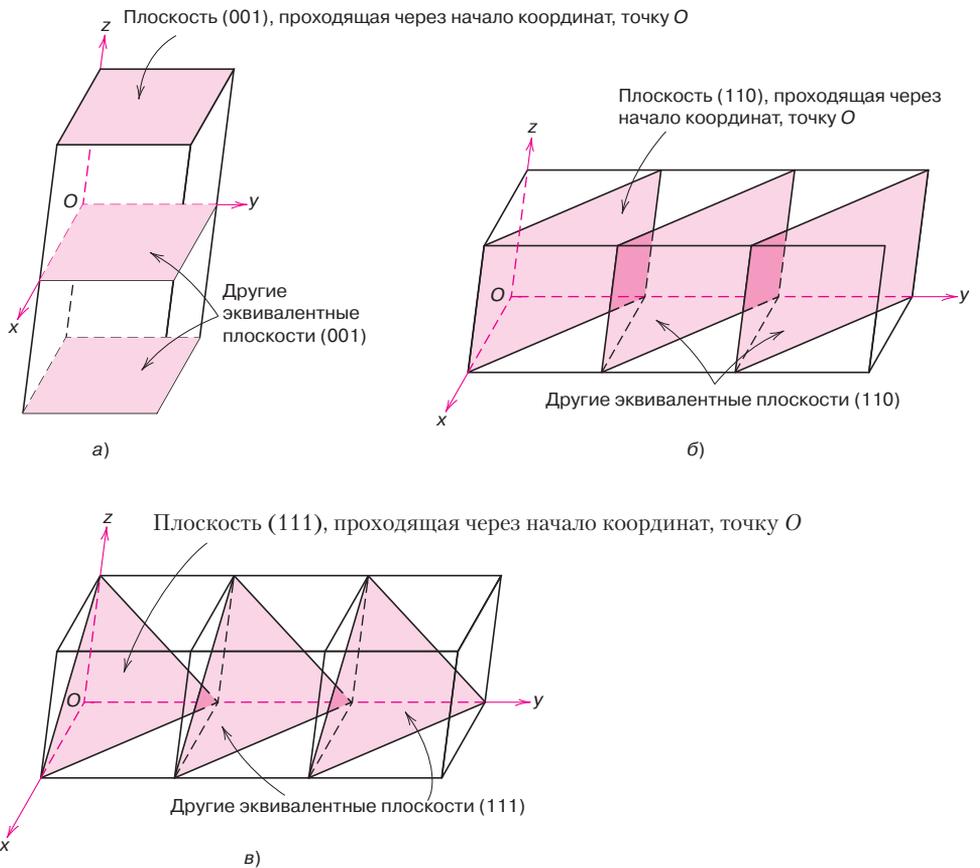


Рис. 3.25. Изображение ряда кристаллографических плоскостей, имеющих каждая индексы: $a - (001)$, $b - (110)$ и $c - (111)$

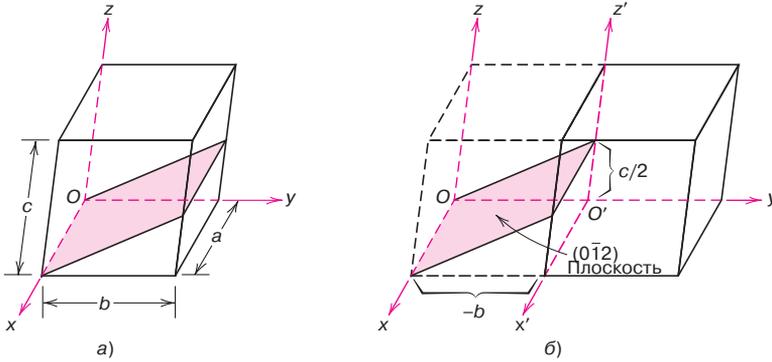
Упаковка атомов

Часто представляет интерес вопрос, каким образом атомы уложены в кристаллографических плоскостях. Ответ на этот вопрос зависит от кристаллической структуры. Расположение атомов в плоскости (110) для грани- и объемно-центрированных решеток показаны на рис. 3.26 и 3.27. Показаны также сами решетки со сферами уменьшенных размеров. Обратите внимание, что упаковка атомов в обоих случаях различна. Кружочки обозначают атомы, лежащие в кристаллографических плоскостях, а также полученные на срезе через центры твердых сфер натуральных размеров.

«Семейство» плоскостей включает в себя все эквивалентные кристаллографические плоскости, которые имеют одну и ту же упаковку атомов. Такое семейство обозначается индексами, заключенными в фигурные скобки, например $\{100\}$. Для кубической решетки плоскости (111), $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$ и $(1\bar{1}1)$ принадлежат одному и тому же семейству $\{111\}$. Однако для кристаллов с тетрагональной симметрией к семейству $\{100\}$ принадлежат только плоскости (100), $(\bar{1}00)$, (010) и $(0\bar{1}0)$, поскольку плоскости (001) и $(00\bar{1})$ им кристаллографически не эквивалентны. Только в кристаллах с кубической симметрией эквивалентны плоскости с теми же индексами безотносительно порядка и знака индексов. Например, обе плоскости (123) и $(3\bar{1}2)$ принадлежат к одному и тому же семейству $\{123\}$.

ЗАДАЧА 3.12. Определение индексов Миллера для плоскостей

Определите значения индексов Миллера для плоскости, показанной на рисунке *a*.



Решение

Поскольку плоскость проходит через выбранное начало координат, точку *O*, необходимо взять новую точку как начало координат. Эта точка *O'* берется в углу примыкающей единичной ячейки, как показано на рисунке *б*. Плоскость параллельна оси *x*, так что точка пересечения с этой осью лежит в бесконечности ∞a . Точки пересечения с осями *y* и *z* имеют координаты $-b$ и $c/2$ соответственно. Это означает, что в терминах размеров единичной ячейки точки пересечения отвечают величинам ∞ , -1 и $1/2$. Обратные им значения индексов равняются 0 , -1 и 2 . Поскольку все они оказались целыми числами, дальнейшего приведения не требуется. Таким образом, конечный результат имеет вид $(0\bar{1}2)$.

Последовательность вычислений может быть представлена в виде следующей таблицы.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Координата точки пересечения с осью	∞a	$-b$	$c/2$
Координата (в терминах параметра решетки)	∞	-1	$1/2$
Обратные значения	0	-1	2
Приведение (не обязательно)			
Итоговый результат	$(0\bar{1}2)$		

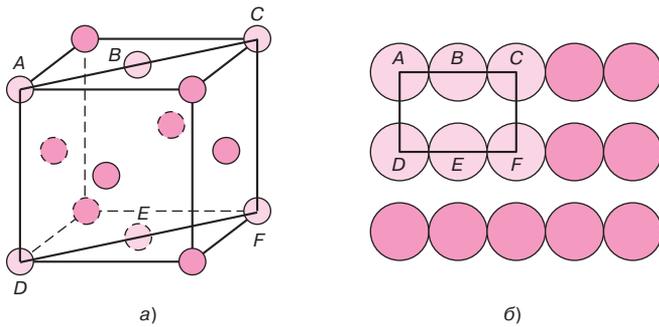


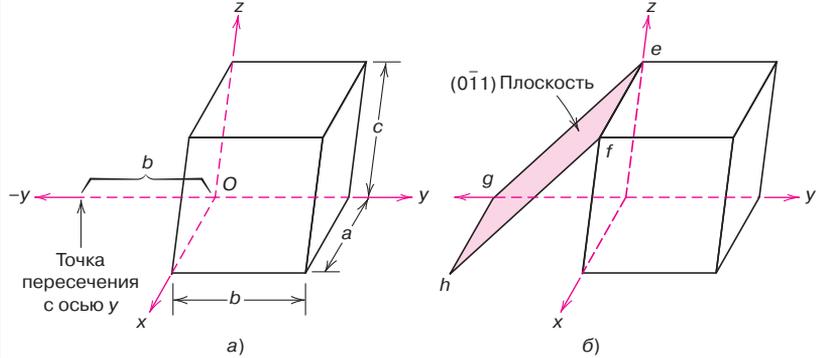
Рис. 3.26. *a* – гранецентрированная решетка с уменьшенными сферами (обозначена плоскость (110)); *б* – укладка атомов в плоскости (100) . Показано соответствие между положением атомов на рисунках *a* и *б*

ЗАДАЧА 3.13. Построение заданных кристаллографических плоскостей

Постройте плоскость $(0\bar{1}1)$ в кубической единичной ячейке.

Решение

Для того чтобы решить поставленную задачу, следует повторить все операции, описанные в предыдущем примере, в обратном порядке. Для начала возьмите индексы, записанные в круглых скобках, и найдите их обратные значения. Они окажутся равными ∞ , -1 и 1 . Это означает, что искомая плоскость параллельна оси x и пересекается с осями y и z в точках $-b$ и c соответственно, как это показано на рис. *a*.



Положение плоскости, которую требуется построить, показано на рис. *б*. Эта плоскость обозначена линиями, которые образуют ребра единичной ячейки или их продолжения. Например, на этом рисунке линия ef представляет собой пересечение плоскости с верхней гранью единичной ячейки; линия gh соответствует пересечению той же плоскости и продолжения нижней плоскости единичной ячейки. Аналогично, линии eg и fh представляют собой пересечения плоскости с задней и передней сторонами единичной ячейки соответственно.

Гексагональные кристаллы

Для кристаллов, обладающих гексагональной симметрией, желательно, чтобы эквивалентные плоскости, а также направления были обозначены индексами в системе Миллера–Бравэ, как это было показано на рис. 3.23. Этот подход приводит к необходимости использования индексов в четырехкоординатной системе $(hkil)$, что удобно во многих отношениях, поскольку позволяет более отчетливо идентифицировать ориентацию плоскостей в гексагональных кристаллах. Здесь имеется некоторое избыточное количество индексов, поскольку i определяется через сумму h и k , а именно

$$i = -(h + k). \tag{3.8}$$

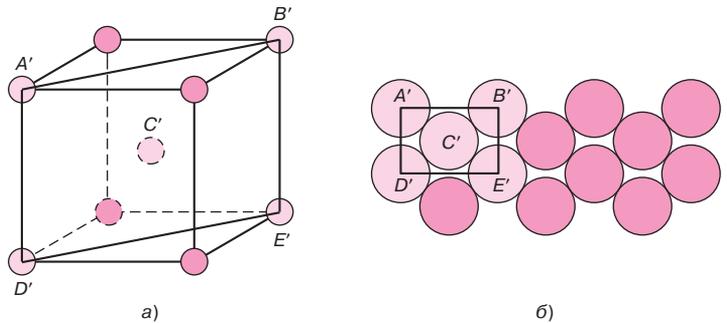
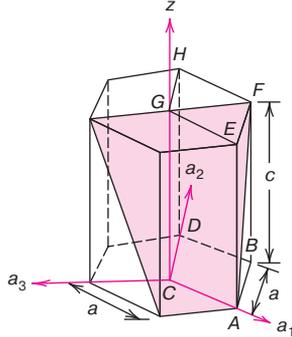


Рис. 3.27. *a* — объемно-центрированная решетка с уменьшенными сферами (обозначена плоскость (110)); *б* — укладка атомов в плоскости (100) . Показано соответствие между положением атомов на рисунках *a* и *б*

ЗАДАЧА 3.14. Определение индексов Миллера–Бравэ для плоскости, лежащей в гексагональной единичной ячейке.

Определите значения индексов Миллера–Бравэ для плоскости в гексагональной ячейке, показанной на рисунке.

**Решение**

Для определения индексов Миллера–Бравэ рассмотрим плоскость на рисунке, обозначенную по ее углам буквами от A до H . Эта плоскость пересекает ось a_1 на расстоянии a от начала a_1 – a_2 – a_3 – z координатной системы, точки C . Рассматриваемая плоскость пересекает оси a_2 и z в точках a и c соответственно. Поэтому в терминах параметров элементарной ячейки эти точки пересечения соответствуют индексам 1 , -1 и 1 . Обратные им величины составляют также 1 , -1 и 1 . Отсюда следует, что

$$\begin{aligned}h &= 1 \\k &= -1 \\l &= 1,\end{aligned}$$

а из формулы (3.8) следует, что

$$i = -(h + k) = -(1 - 1) = 0.$$

Таким образом, индексы (hkl) выражаются как $(1\bar{1}01)$.

Обратите внимание, что третий индекс равен нулю, т. е. обратное ему значение это ∞ . Полученный результат означает, что рассматриваемая плоскость параллельна оси a_3 . Рассмотрение рисунка показывает, что это действительно так.

Другими словами, индексы h , k и l идентичны в обеих системах обозначений. На рис. 3.24, б были показаны обычные плоскости, определяемые для кристаллов, обладающих гексагональной симметрией.

3.15. ЛИНЕЙНАЯ И ПЛАНАРНАЯ ПЛОТНОСТИ

В двух предыдущих разделах обсуждалась эквивалентность непараллельных кристаллографических направлений и плоскостей. Эквивалентность по направлению связана с понятием о *линейной плотности* в том смысле, что для конкретного материала эквивалентность направлений означает и идентичность линейной плотности. Соответствующий параметр для кристаллографических плоскостей называют *планарной плотностью*, и две плоскости с одинаковой планарной плотностью также эквивалентны.

Линейная плотность (ЛП) определяется как число атомов на единицу длины, чьи центры лежат на векторе, определяющем кристаллографическое направление, т. е.

$$\text{ЛП} = \frac{\text{Число центров атомов на векторе, определяющем направление}}{\text{Длина вектора}}. \quad (3.9)$$

Линейная плотность выражается в обратных линейных единицах, например nm^{-1} или m^{-1} .

Определим для примера линейную плотность направления $[110]$ для гранецентрированной кубической ячейки. Структура такой ячейки (размер сфер уменьшен) и направление $[110]$ показаны на рис. 3.28, *а*. На рис. 3.28, *б* показаны пять атомов, которые лежат в плоскости основания ячейки. Здесь вектор $[110]$ проходит через центры атомов X , затем Y и, наконец, Z .

Что касается расчета числа атомов, то необходимо учесть, что угловые атомы «делятся» между соседними ячейками (как это обсуждалось в разделе 3.4 при рассмотрении вопроса о коэффициенте атомной упаковки). Каждый из угловых атомов, X и Z , если рассматривать их вдоль направления вектора $[110]$, также принадлежит соседним атомам, т. е. в расчет следует брать только $\frac{1}{2}$ атома. В отличие от них, атом Y полностью лежит на векторе $[110]$. Таким образом, мы имеем эквивалентность двух атомов вдоль вектора $[110]$ в единичной ячейке. Длина вектора $[110]$ составляет $4R$ (рис. 3.28, *б*). Поэтому из формулы (3.9) следует, что линейная плотность в направлении вектора $[110]$ для гранецентрированной ячейки равна

$$\text{ЛП}_{110} = (2 \text{ атома})/4R = 1/2R. \quad (3.10)$$

Планарная плотность (ПП) вычисляется аналогичным образом, т. е. она равна числу атомов, приходящихся на единицу площади выбранной кристаллографической плоскости в пределах единичной ячейки:

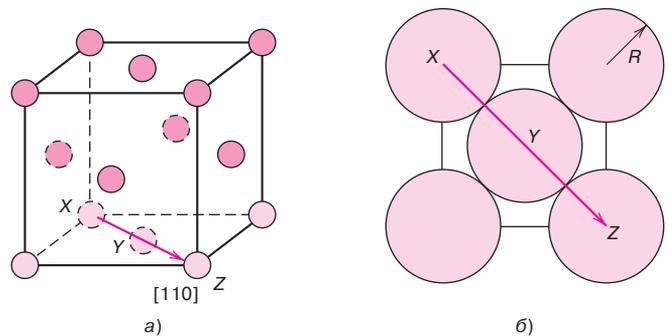
$$\text{ПП} = \frac{\text{Число атомов на кристаллографической плоскости}}{\text{Площадь плоскости}}. \quad (3.11)$$

Размерность планарной плотности выражена в обратные единицы площади, т. е., например, nm^{-2} или m^{-2} .

В качестве примера рассмотрим плоскость (110) внутри той же гранецентрированной единичной ячейки, показанной на рис. 3.26, *а* и *б*. Хотя на этой площади расположены центры 6 атомов, только одна четвертая каждого из атомов A , C , D и F , а также только по половине атомов B и E (на рис. 3.26, *б*) принадлежат этой площадке. Так что в целом на этой площади расположены два эквивалентных атома. Площадь прямоугольного сечения равна произведению длины и ширины. Как видно из рис. 3.26, *б*, длина (в горизонтальном направлении) равна $4R$, а ширина (в вертикальном направлении) равна $2R\sqrt{2}$, поскольку это соответствует длине ребра гранецентрированной единичной ячейки (см. уравнение (3.1)). Поэтому площадь планарной площадки равна $(4R)(2R\sqrt{2})$. Определяется она следующим образом:

$$GG_{110} = \frac{2 \text{ атома}}{8R^2\sqrt{2}} = \frac{1}{4R^2\sqrt{2}}. \quad (3.12)$$

Рис. 3.28. *а* — гранецентрированная единичная ячейка с показанным вектором $[110]$ (размер сфер уменьшен); *б* — изображение нижней плоскости единичной гранецентрированной ячейки, на котором показан вектор $[110]$, проходящий через центры атомов X , Y и Z



Величины линейной и планарной плотностей представляют собой важные характеристики материала, связанные с явлением скольжения, т. е. механизмом, посредством которого происходят пластические деформации металлов (раздел 8.5). Скольжение осуществляется по кристаллографическим плоскостям с наиболее плотной упаковкой атомов вдоль направлений с наибольшей линейной плотностью упаковки.

3.16. ПЛТНОУПАКОВАННЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Металлы

Из предшествующего обсуждения структуры кристаллов металлов (раздел 3.4) следовало, что коэффициент атомной упаковки как в гранцентрированных, так и в объемно-центрированных ячейках одинаков и равен 0,74, что отвечает наиболее плотному из возможных способу упаковки твердых сферических частиц в пространстве. Кроме описания единичной ячейки, эти две кристаллические структуры могут быть охарактеризованы плотностью упаковки атомов в плоскостях. И в этом случае достигается максимально высокая плотность. Часть такой плотноупакованной плоскости показана на рис. 3.29, а. Обе обсуждаемые кристаллические структуры могут быть получены путем последовательного наложения слоев атомов друг на друга; различие структур состоит лишь в последовательности действий при упаковке.

Обозначим центры всех сфер в одной плотноупакованной плоскости через *A*. С этой плоскостью можно сопоставить существование двух эквивалентных треугольников, образованных линиями, соединяющими центры трех соседних сфер. Между этими сферами со смещением могут быть уложены ряды других сфер. Их центры также расположены в вершинах треугольников, которые будем обозначать буквой *B*. А оставшиеся места могут быть заняты сферами с центрами, смещенными относительно первых двух, которые обозначим буквой *C*. Эта картина укладки сфер представлена на рис. 3.29, а.

Другая последовательность укладки может быть реализована, если размещать следующие ряды относительно сфер с центрами *B* или *C*. Оба эти

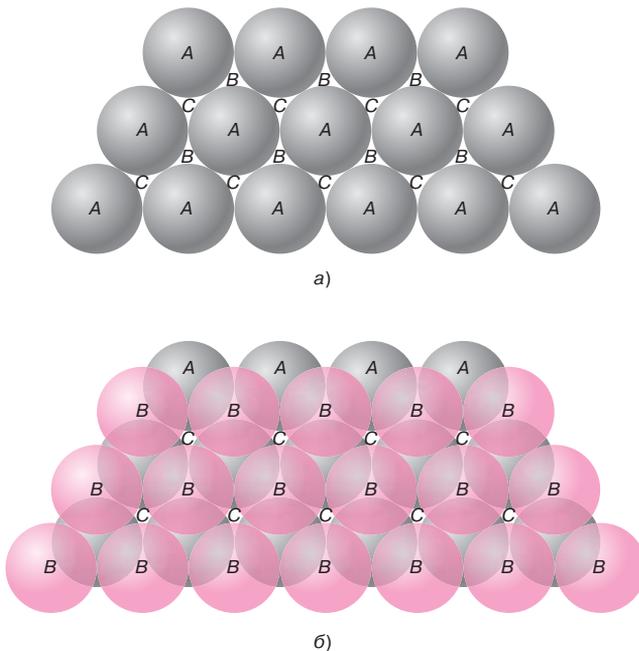
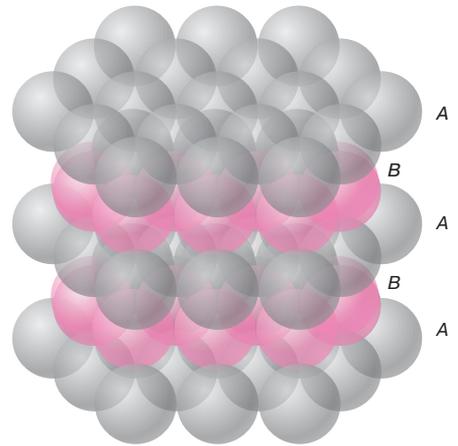


Рис. 3.29. а — часть плотно уложенных сфер на плоскости. Показаны положения областей *A*, *B* и *C*; б — последовательность укладки рядов сфер *AB* (заимствовано из W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, *The Structure and Properties of materials. Vol. 1 Structure. p.50, 1964, John Wiley & Sons, NY.*)

Рис. 3.30. Последовательность укладки слоев при плотной гексагональной упаковке (заимствовано из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, The Structure and Properties of materials. Vol. 1 Structure. p. 51, 1964, John Wiley & Sons, NY.*)



варианта вполне эквивалентны. Предположим, что за исходное состояние выбрана укладка сфер с центрами в точках *B*. Последовательность укладки в этом случае обозначается как *AB*, она показана на рис. 3.29, б. Различие между гранецентрированной и плотной гексагональной укладками на самом деле состоит в том, каким образом укладывается третий слой. При гексагональной упаковке центры третьего слоя располагаются непосредственно над центрами *A*. Такая последовательность, *ABABAB...* далее воспроизводится вновь и вновь. Конечно, укладка типа *ACACAC...* вполне эквивалентна предыдущей. Плотнупакованные плоскости для гексагональной структуры представляют собой плоскости (100), и соответствие между ними и строением единичной ячейки показано на рис. 3.30.

При гранецентрированной структуре центры третьей плоскости располагаются над положением точек *C* в первой плоскости (рис. 3.31, а). Это приводит к получению укладки типа *ABCABCABC...*, так что одна и та же укладка атомов повторяется каждую третью плоскость.

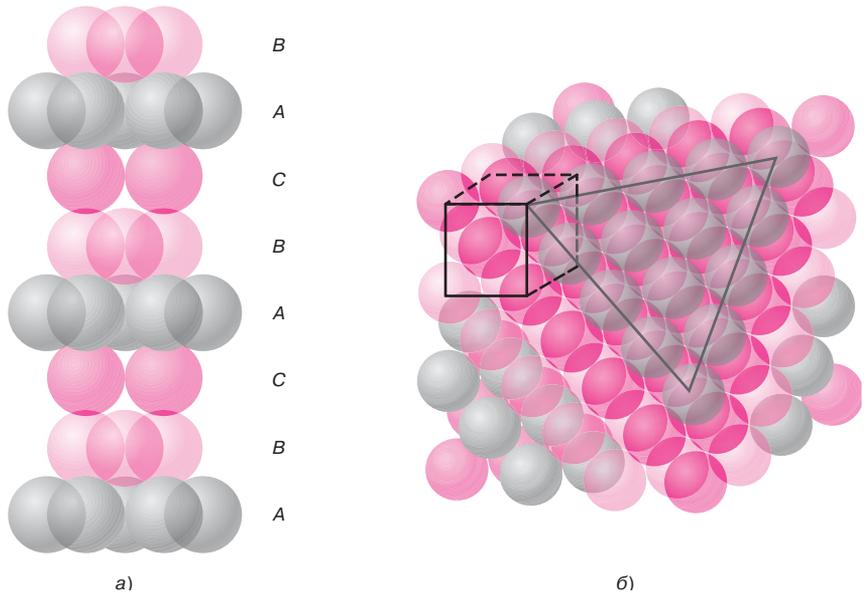


Рис. 3.31. а — плотноупакованная укладка в гранецентрированной структуре; б — угол убран, чтобы показать, каким образом плотно укладываются слои атомов в гранецентрированной структуре (т. е. единичная ячейка выделена в переднем и верхнем левом углах ансамбля сфер). Рис. 3.31, б заимствован из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, The Structure and Properties of materials. Vol. 1 Structure. p.51.. 1964, John Wiley & Sons, NY.*

Несколько более затруднительно проследить за укладкой слоев в гранецентрированных структурах. Тем не менее это сделано на рис. 3.31, б. Получаемые плоскости принадлежат к типу (111).

Значение рассмотренных выше гранецентрированной и плотной гексагональной упаковок будут обсуждать в главе 8.

Керамика

Ряд структур керамик также может быть рассмотрен в терминах плотной упаковки ионов (в отличие от *атомов* в металлах). Обычно плотно упакованные плоскости образуют более крупные анионы. Эти плоскости располагаются друг над другом, так что между ними остаются свободные места — щели, которые заполняются катионами.

Положения, которые остаются свободными при упаковке анионов, могут быть двух различных типов, как это показано на рис. 3.32.

Четыре иона (три в одной плоскости и один в другой, примыкающей к ней плоскости) образуют пространство в форме **тетраэдра**, поскольку прямые линии, соединяющие центры сфер, создают четырехугольник. Другой тип структуры образуется при контакте шести ионных сфер, по три из которых лежат в соседних плоскостях. При соединении центров шести сфер получается восьмиугольник, так что образующееся полое пространство между сферами оказывается **октаэдром**.

Таким образом, координационное число для катионов, занимающих пространство между анионами, может быть равно 4 или 6 в соответствии с формой занимаемого пространства между слоями. Рядом с каждой из анионных сфер может существовать одна октаэдрическая и две тетраэдрических полостей.

Структура керамики рассматриваемого типа зависит от двух факторов: расположения соседних плотноупакованных слоев анионов (при этом возможны оба варианта — как гранецентрированная, так и гексагональная упаковка с последовательностями укладки *ABCABC...*, так и *ABABAB...* соответственно), и способа, каким пустое щелевое пространство между слоями заполняется катионами.

Например, рассмотрим структуру кристаллов обсуждавшегося выше хлористого натрия. Элементарная ячейка обладает кубической симметрией, так что каждый катион (Na^+) окружен шестью анионами (Cl^-), что можно проверить по рис. 3.5. Итак, ион натрия Na^+ располагается в центре, имея в ближайшем окружении шесть ионов Cl^- в центре каждой стороны куба. Структура образованного кристалла может рассматриваться в терминах

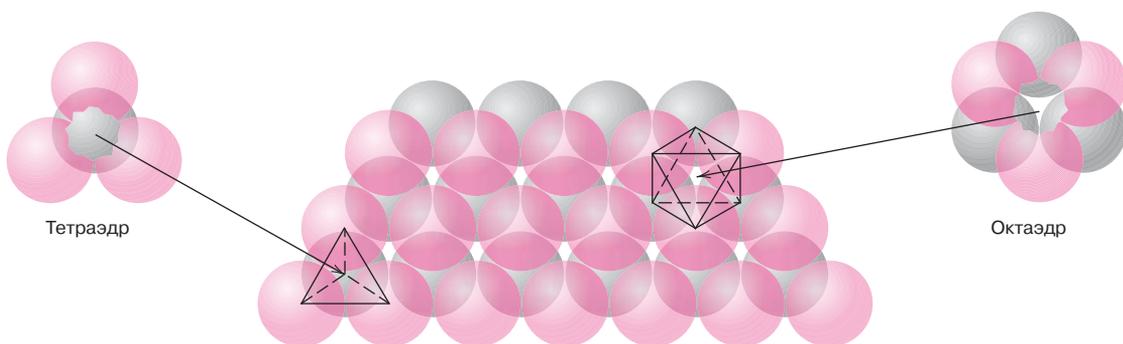
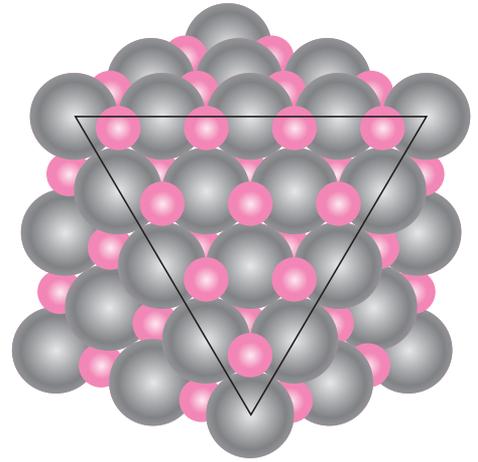


Рис. 3.32. Укладка одной плоскости плотноупакованных анионов (показанных оранжевым цветом) над другим слоем (показанным синим цветом). Между плоскостями образуются вакантные позиции в форме тетраэдров и октаэдров (заимствовано из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, The Structure and Properties of materials. Vol. 1 Structure, 1964, John Wiley & Sons, NY.*

тетраэдры

октаэдры

Рис. 3.33. Сечение кристалла хлористого натрия, из которого удален угол. Представленная плоскость анионов (показанных зеленым цветом внутри треугольника) — это плоскость $\{111\}$ типа. Катионы (показаны красным) занимают щели в октаэдрических пространствах, образованных анионами



гранцентрированной плотной упаковки анионов, причем все плоскости принадлежат к типу $\{111\}$. Катионы располагаются внутри октаэдрических полостей, поскольку они должны иметь своими соседями по шесть анионов. При этом все щели заполнены катионами, поскольку только в этом случае соотношение между числом анионов и катионов равно 1:1. Соотношение между единичной ячейкой и укладкой плотноупакованных плоскостей и анионов для такой кристаллической структуры показано на рис. 3.33.

Другие, но не все, структуры керамических материалов могут трактоваться аналогичным образом. Это относится к кристаллам цинковой обманки и перовскита.

Структуру *шпинели* образуют керамики состава $A_m B_n X_p$, который характерен, в частности, для алюмината магния, или шпинели ($MgAl_2O_3$). В этой структуре ионы O^{2-} образуют гранцентрированную решетку, ионы магния Mg^{2+} заполняют тетраэдрические полости, а ионы алюминия Al^{3+} остаются внутри октаэдров.

Структура кристаллов магнитных керамик, или ферритов, напоминают слегка видоизмененную структуру шпинели, а магнитные характеристики материала зависят от заполнения тетра- и октаэдрических полостей (см. раздел 18.5).

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

3.17. ЕДИНИЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

единичный кристалл

Если в кристаллическом твердом теле периодически повторяющаяся укладка атомов совершенна и распространяется по всему объему образца без искажений, то можно говорить, что такое тело представляет собой **единичный кристалл** (или монокристалл). При этом все единичные ячейки связаны одинаковым образом и имеют одну и ту же ориентацию. Монокристаллы существуют в природе, но они также могут быть получены искусственным путем. Обычно их довольно трудно вырастить, так что условия их получения необходимо строго контролировать.

Если рост кристалла происходит без каких-либо ограничений, то могут быть получены материалы правильной геометрической формы с плоскими поверхностями, как в некоторых драгоценных камнях. Форма кристалла указывает на его структуру. На рис. 3.34 показана фотография монокристал-



Рис. 3.34. Фотография монокристалла граната, найденного в Тонгбее, провинция Фуджи, Китай. (Фотография любезно предоставлена *Irocks.com*. Megan Foreman Photo.)

ла граната. В течение нескольких последних лет монокристаллы оказались чрезвычайно важными материалами для передовых технологий, в частности микроэлектроники, в которой используются монокристаллы кремния и других полупроводников.

3.18. ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Большинство кристаллических материалов состоят из многочисленных мелких кристаллов, или **зерен**. Такие материалы называют **поликристаллами**. На рис. 3.35 схематично представлены различные стадии отверждения при получении поликристаллических материалов. Вначале в различных местах по объему материала образуются мелкие кристаллы или зародыши. Они обладают случайной кристаллографической ориентацией, как это показано в виде клеточек на рисунке. Маленькие зерна растут путем присоединения атомов из окружающей жидкости согласно начальной структуре каждого из них. Наружные поверхности соседних зерен начинают касаться друг друга по мере того, как протекает процесс затвердевания.

Как показано на рис. 3.35, кристаллографические ориентации различаются в разных зернах. В зоне, в которой встречаются два растущих зерна, атомы смешиваются, так что образуются **границы зерен**. Этот эффект более подробно описан в разделе 5.8.

3.19. АНИЗОТРОПИЯ

Физические свойства монокристаллов некоторых веществ зависят от того, в каком кристаллографическом направлении производятся соответствующие измерения. Например, модуль упругости, электропроводность и показатель преломления могут различаться для направлений $[100]$ и $[111]$. Направленность свойств в материале называют **анизотропией** и объясняют влиянием расположения атомов по кристаллографическим направлениям. Вещества, свойства которых не зависят от направления, называют **изотропными**. Существование и величина анизотропных эффектов зависят от симметрии кристаллической структуры. Степень анизотропии возрастает по мере снижения структурной симметрии. Как правило, высокой степенью анизотропии обладают триклинные структуры.

Значения модуля упругости, измеренные в разных направлениях $[100]$, $[110]$ и $[111]$, для ряда металлов приведены в табл. 3.7.

зерна
поликристаллы

границы зерен

анизотропия

изотропия

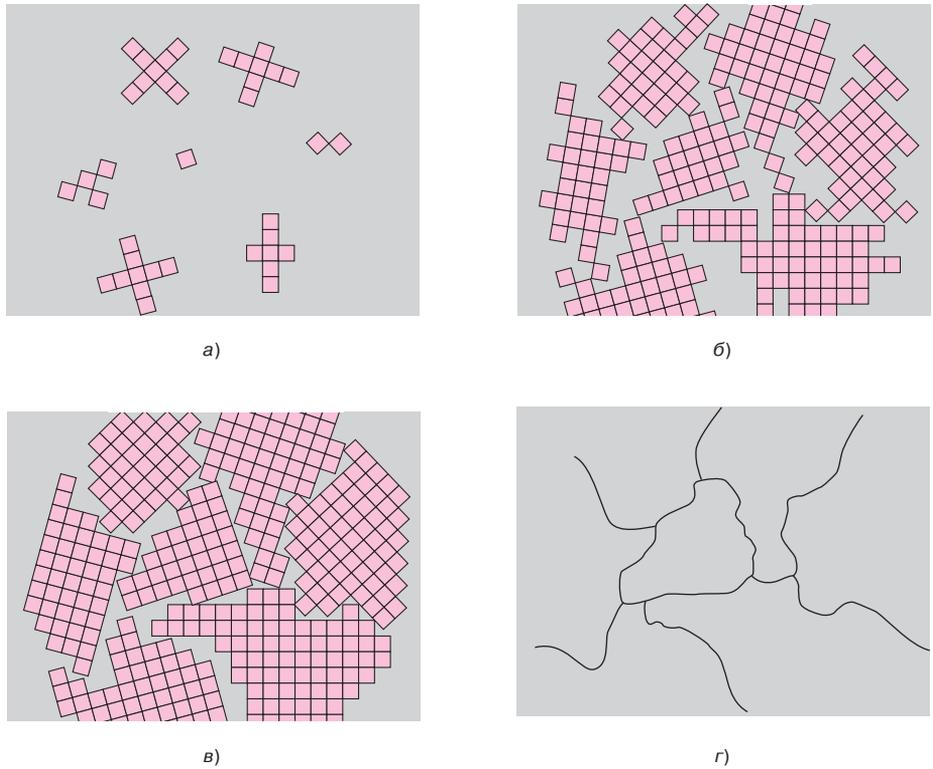


Рис. 3.35. Схема, иллюстрирующая различные стадии образования поликристаллического материала при отверждении из жидкого состояния. Квадратики представляют единичные ячейки. *а* — образование зародышей кристаллизации; *б* — рост кристаллитов, видно также ограничение возможности роста некоторых зерен, контактирующих с другими зернами; *в* — по завершении отверждения зерна принимают неправильные формы; *г* — структура зерен под микроскопом. Темные линии представляют собой границы зерен. (Займствовано из *W. Rosenhain, An Introduction to the Study of Physical Metallurgy, 2nd edition. Constable & Company Ltd. London, 1915.*)

Таблица 3.7. Значения модулей упругости для ряда металлов, измеренные при различной кристаллографической ориентации

Металл	Модуль упругости, ГПа		
	[100]	[110]	[111]
Алюминий	63,7	72,6	76,1
Медь	66,7	130,3	191,1
Железо	125,0	210,5	272,7
Вольфрам	384,6	384,6	384,6

Источник: *R. W. Herzberg, Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, 3rd edition, 1989, John Wiley & Sons, NY.*

Кристаллографические ориентации в зернах для многих поликристаллических материалов носят статистический характер. В силу этого, даже, несмотря на то, что зерна могут быть анизотропными, образец в целом, состоящий из таких зерен, оказывается изотропным. Величина измеряемого свойства материала в этом случае оказывается усредненной по всем направлениям. В некоторых случаях возникает некая преимущественная ориента-

ция кристаллографических направлений зерен в поликристаллическом материале, тогда говорят о наличии «текстуры».

Магнитные свойства некоторых сплавов на основе железа, используемых для изготовления сердечников трансформаторов, анизотропны. Это происходит вследствие того, что зерна (или единичные кристаллы) намагничиваются в направлениях типа $\langle 100 \rangle$ легче, чем других кристаллографических направлениях. Потери энергии в трансформаторе минимизируются путем использования поликристаллических листов из этих сплавов, в которых создается магнитная текстура: большая часть зерен в листах, в которых имеется преимущественно $\langle 100 \rangle$ кристаллографическое направление, полностью (или почти полностью) ориентируются в направлении, параллельном магнитному полю.

Магнитная текстура в сплавах на основе железа более подробно обсуждается в главе 18 в рубрике «Интересная информация» после раздела 18.9.

3.20. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Большая часть того, что мы знаем о порядке расположения атомов и молекул в твердых телах, основывается на результатах исследований, выполненных методом дифракции рентгеновских лучей. Это метод остается важнейшим при создании новых материалов.

Ниже будут кратко рассмотрены принципы рентгеновской дифракции и показано, каким образом на основании этих экспериментов можно определять расстояния в кристаллах и оценивать их структуру.

Явление дифракции

Дифракция возникает тогда, когда световая волна попадает на ряд препятствий, расположенных в правильном порядке, которые, во-первых, могут рассеивать свет и, во-вторых, расстояние между ними соизмеримо с длиной волны света. Дифракция является следствием определенных соотношений фаз двух или большего числа волн, которые рассеиваются этими препятствиями.

Рассмотрим волны 1 и 2, показанные на рис. 3.36, *a*. Длина этих волн λ одна и та же, и они попадают в точки $O-O'$ в одной и той же фазе. Далее предположим, что эти волны рассеиваются таким образом, что они проходят разное расстояние. Тогда между рассеянными волнами возникает разность фаз, которая зависит от различия в величине расстояния, проходимого волнами. Одна из возможностей состоит в том, что различие длин хода волн выражается через длину волны в целых числах.

Как показано на рис. 3.36, *a*, дифракция может происходить так, что рассеянные волны остаются в одной фазе (теперь это волны 1' и 2'). Тогда они взаимно усиливаются (или интерферируют друг с другом), и амплитуда колебаний увеличивается, как это показано в правой части этого рисунка. Этот эффект представляет собой следствие **дифракции**, и мы еще вернемся к нему, когда будем говорить об усилении при сложении многих рассеянных волн.

Другая ситуация в отношении соотношения фаз двух волн показана на рис. 3.36, *b*, когда разница в длине хода составляет *половину* длины волны. Тогда рассеянные волны находятся в противофазе, что приводит к погашению волн, и амплитуда становится равной нулю. Эта ситуация также показана в правой части соответствующего рисунка.

Конечно, возможны и различные промежуточные ситуации между двумя крайними случаями, когда происходит лишь частичное усиление колебаний.

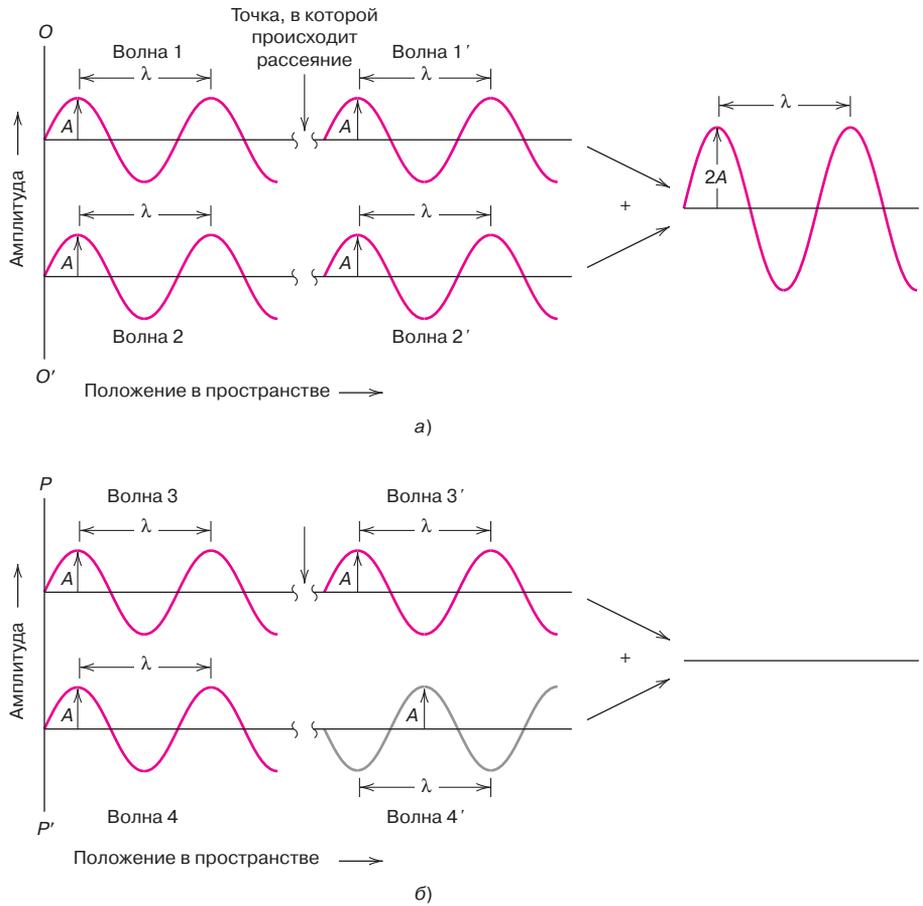


Рис. 3.36. *a* — иллюстрация того, как две волны (обозначенными цифрами 1 и 2) с одинаковой длиной λ , оставаясь в одной фазе (волны 1' и 2') интерферируют между собой. В результате их амплитуды складываются; *б* — иллюстрация того, как две волны (обозначенные цифрами 3 и 4) с одинаковой длиной, но находящиеся в разных фазах, после рассеяния (волны 3' и 4') интерферируют друг с другом. При этом волны гасят друг друга, и в итоге амплитуда колебаний становится равной нулю

Дифракция рентгеновских лучей и закон Брэгга

Рентгеновские лучи представляют собой частный случай электромагнитных колебаний. Они характеризуются большой энергией и малой длиной волны, которая составляет величины порядка межатомных расстояний в твердых телах. Когда пучок рентгеновских лучей направляется на материал, часть излучения рассеивается на встречающихся на его пути электронах, связанных с атомами или ионами, во всех направлениях. Рассмотрим теперь, какими должны быть обязательные условия для того, чтобы происходила дифракция на периодических атомных структурах.

Рассмотрим две параллельные плоскости $A-A'$ и $B-B'$, в которых расположены атомы с одними и теми же значениями индексов Миллера h, k и l , а расстояние между плоскостями равно d_{hkl} (рис. 3.37).

Теперь будем полагать, что параллельные монохроматические когерентные (т. е. находящиеся в одной фазе) волны длиной λ попадают на эти две плоскости под некоторым углом θ . Два луча, обозначенные цифрами 1 и 2, рассеиваются на атомах P и Q . Усиливающаяся интерференция рассеянных лучей 1' и 2' также под углом θ происходит тогда, когда разность длин хода этих лучей $1-P-1'$ и $2-Q-2'$ (т. е. расстояние $\overline{SQ} + \overline{QT}$) равняется целому числу длин n волн. Это условие дифракции записывается как

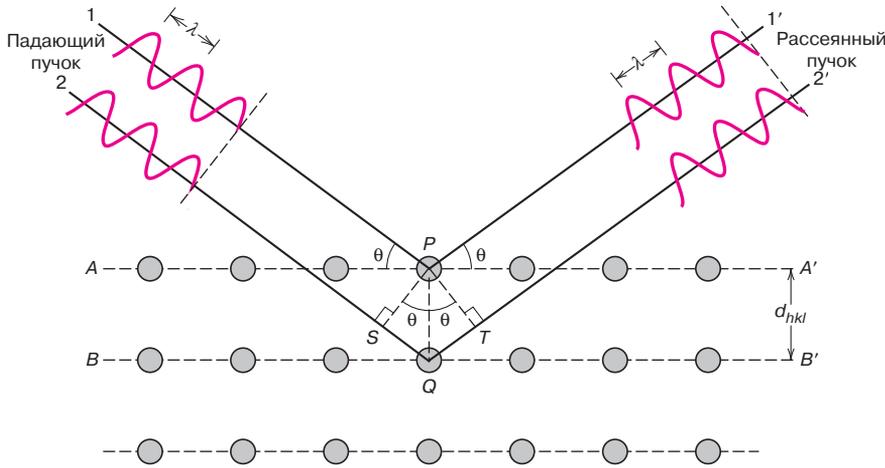


Рис. 3.37. Дифракция рентгеновских лучей на атомных плоскостях $A-A'$ и $B-B'$

$$n\lambda = \bar{S}\bar{Q} + \bar{Q}\bar{T} \quad (3.13)$$

Это соотношение может быть записано следующим образом:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.14)$$

Формула (3.14) называется **законом Брэгга**, а n — это порядок отражений, который может принимать любые целочисленные значения: $n = 1, 2, 3 \dots$, при условии, что $\sin \theta$ не может превышать единицу. Таким образом, мы получаем простое соотношение, связывающее длину волн рентгеновского излучения с межатомным расстоянием и углом, под которым пучок волн попадает на образец. Если закон Брэгга не выполняется, то это означает, что не происходит максимальной интерференции, и дифрагированные лучи оказываются мало интенсивными.

Величина расстояния между двумя соседними параллельными плоскостями атомов (т. е. межатомное расстояние d_{hkl}) определяется значениями индексов Миллера, а также параметром решетки s . Например, для кристалла с кубической симметрией

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3.15)$$

Здесь a — это параметр решетки (длина ребра единичной ячейки).

Соотношения, подобные формуле (3.15), но более сложные по структуре, могут быть записаны для всех остальных шести типов кристаллов, включенных в табл. 3.6.

Формула 3.14 (закон Брэгга) является необходимым, но недостаточным условием для дифракции на реальных кристаллах. Этот закон относится к случаю, когда рассеяние происходит на решетке, в которой атомы расположены строго по углам единичных ячеек. Однако атомы, находящиеся в других местах (как, например, в середине граней гранецентрированных ячеек или в центре объемноцентрированной ячейки) также рассеивают падающее излучение, что приводит к гашению волн при определенных значениях брэгговских углов. В результате на полной картине рассеяния отсутствуют брэгговские сигналы в тех местах, в которых они должны были бы быть согласно формуле (3.14). Так, например, для объемноцентрированной структуры

Закон Брэгга — соотношение между длиной волны, межатомным расстоянием и углом падающего излучения, обеспечивающее максимальную интерференцию

закон Брэгга

Межатомное расстояние для плоскости, имеющей индексы h, k и l

значение суммы $(h + k + l)$ для того, чтобы дифракция имела место, должно быть четным, а для гранцентрированной ячейки значения индексов h , k и l должны быть все либо четными, либо нечетными.

Контрольный вопрос 3.3

Если для кубического кристалла значения всех индексов h , k и l увеличиваются, то в этом случае должно ли расстояние между параллельными плоскостями (т. е. межатомное расстояние) увеличиваться или уменьшаться?

Техника выполнения измерений дифракции

Обычно техника измерений картины дифракции основывается на использовании порошкообразных или поликристаллических образцов, которые состоят из большого числа мелких, статистически ориентированных частиц, и использовании монохроматического рентгеновского излучения. Каждая такая частица (или зерно) представляет собой кристалл, а поскольку их много, то можно полагать, что среди них имеется достаточное количество правильно ориентированных, т. е. таких, в которых имеются доступные для дифракции кристаллографические плоскости.

Дифрактометр представляет собой прибор для измерения углов, под которыми происходит дифракция на порошкообразных образцах. Его принципиальная схема показана на рис. 3.38.

Образец S , приготовленный в форме плоской пластинки, установлен таким образом, что он может вращаться относительно оси O . Эта ось перпендикулярна плоскости изображения на странице. Поток монохроматических рентгеновских лучей испускается источником T , а интенсивность дифрагированных лучей определяется с помощью детектора C . Образец, источник излучения и детектор копланарны.

Счетчик установлен на подвижной каретке, которая может вращаться относительно оси O . Его угловое положение в терминах угла 2θ определяется по градуированной шкале¹. Каретка и образец механически жестко связаны между собой, так что поворот образца на угол θ приводит к повороту счетчика на угол 2θ . Это обеспечивает равенство углов для падающего и дифрагированного лучей (рис. 3.38). Для того чтобы создать четко определенный и сфокусированный луч, используют коллиматоры. Для создания почти монохроматического излучения применяют фильтры.

Счетчик перемещается с постоянной угловой скоростью, так что записывающее устройство автоматически фиксирует интенсивность дифрагированного излучения (которая измеряется счетчиком) как функцию угла 2θ . Этот угол, определяемый экспериментально, называют *углом дифракции*.

На рис. 3.39 представлена картина дифракции от порошкообразного образца свинца. Резко выраженные пики отвечают условию, когда выполняется брэгговский критерий для некоторых кристаллографических плоскостей. Эти пики на рисунке отмечены соответствующими индексами.

Другая техника измерений используется тогда, когда положение и интенсивность дифрагированного пучка фиксируется на фотопластинке, а не измеряется счетчиком, как это было описано выше.

Одна из первичных задач, решаемая с помощью дифрактометра, — это определение структуры кристаллов. Этот метод позволяет определить разме-

¹ Обратите внимание, что обозначение угла θ в настоящей главе используется в двух различных значениях. Здесь угол θ определяет угловое положение как источника излучения, так и счетчика по отношению к поверхности образца. Ранее (в формуле (3.14)) обозначение θ относилось к углу, для которого выполнялся брэгговский критерий дифракции.

Рис. 3.38. Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра: T — источник рентгеновских лучей, S — образец, C — детектор, O — ось, относительно которой вращается образец и детектор

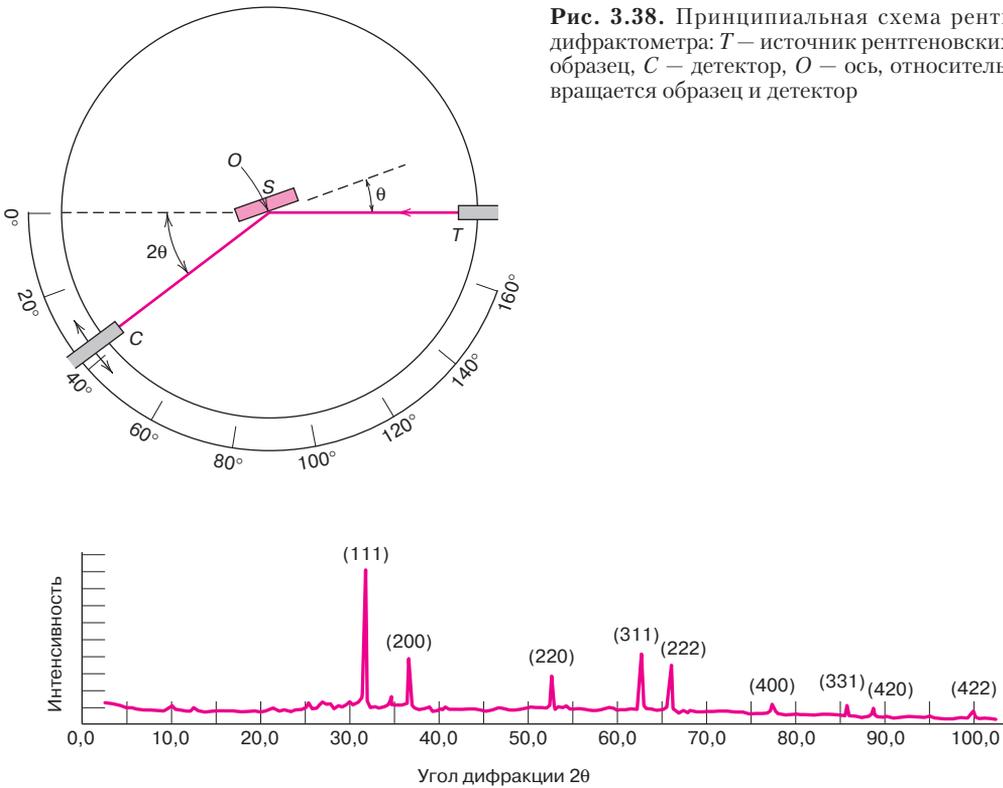


Рис. 3.39. Картина дифракции от порошка свинца (с любезного разрешения *Wesley L. Holman*)

ры единичной ячейки и ее геометрию, поскольку положение атомов в ячейке находится по относительной интенсивности дифрагированных лучей.

Рентгеновское рассеяние, как и рассеяние электронов или нейтронов, используется и для решения других задач, связанных с исследованием материалов. Так, например, метод рентгеновской дифракции с использованием фотографической техники (метод Лауэ) позволяет определить кристаллографические ориентации в единичных кристаллах. На заставке *a* к настоящей главе показана фотография, полученная с использованием рентгеновской дифракции на кристалле магния. Каждое пятнышко на рисунке (за исключением центрального черного пятна в центре) представляет собой результат дифракции рентгеновских лучей на различных кристаллографических плоскостях.

Другие возможности применения рентгеновской дифракции связаны с качественным и количественным определением химического состава вещества, а также с оценкой остаточных напряжений и состояния кристалла.

3.21. НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

Выше говорилось, что в **некристаллических** твердых телах отсутствует правильная и регулярная укладка атомов на относительно больших по атомным масштабам размеров расстояниях. Иногда такие материалы называют **аморфными** (т. е. лишенными формы), или переохлажденными жидкостями, поскольку атомная структура таких веществ напоминает структуру жидкостей. Сопоставление аморфного и кристаллического материалов можно провести на примере керамики типа двуокиси кремния (SiO_2), которая может существовать в обоих состояниях.

некристаллические тела

аморфные тела

ЗАДАЧА 3.15. Определение межплоскостных расстояний и углов дифракции

Для объемноцентрированной ячейки железа рассчитайте (а) межплоскостные расстояния и (б) углы дифракции для набора плоскостей (220). Параметр решетки для железа равен 0,2866 нм. При расчетах примите, что используется монохроматическое излучение с длиной волны 0,1790 нм, а порядок отражения равен 1.

Решение

а) межплоскостное расстояние d_{hkl} определяется с помощью формулы (3.15), в которой $a = 0,2866$ нм, а также $h = 2$, $k = 2$ и $l = 0$, поскольку нас интересует плоскость (220). Тогда

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{0,2866 \text{ нм}}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}} = 0,1013 \text{ нм}.$$

б) Значение угла θ вычисляется с помощью формулы 3.14 при $n = 1$, поскольку нас интересует первый порядок отражения. Тогда

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{(1)(0,1789 \text{ нм})}{(2)(0,1013 \text{ нм})} = 0,884;$$

и

$$\theta = \sin^{-1}(0,884) = 62,13^\circ.$$

Отсюда угол дифракции равен $2\theta = (2)(62,13^\circ) = 124,26^\circ$.

На рис. 3.40, а и б показаны двумерные схематические диаграммы, иллюстрирующие оба типа структур SiO_2 . В обоих случаях в качестве базовой единицы выступает тетраэдр SiO_4^{4-} (см. рис. 3.10). Хотя в каждом из сопоставляемых состояний каждый ион кремний связан с тремя ионами кислорода, видно, что структура материала в некристаллическом состоянии более неупорядочена и нерегулярна, чем в кристалле.

То, какой тип структуры — кристаллический или аморфный — образуется при отверждении материала из жидкого состояния, в котором существует статистически неупорядоченная атомная структура, зависит от внешних условий. Аморфные материалы характеризуются довольно сложной атомной или молекулярной структурой, преобразование которой в упорядоченное кристаллическое состояние связано с определенными трудностями. Быстрое

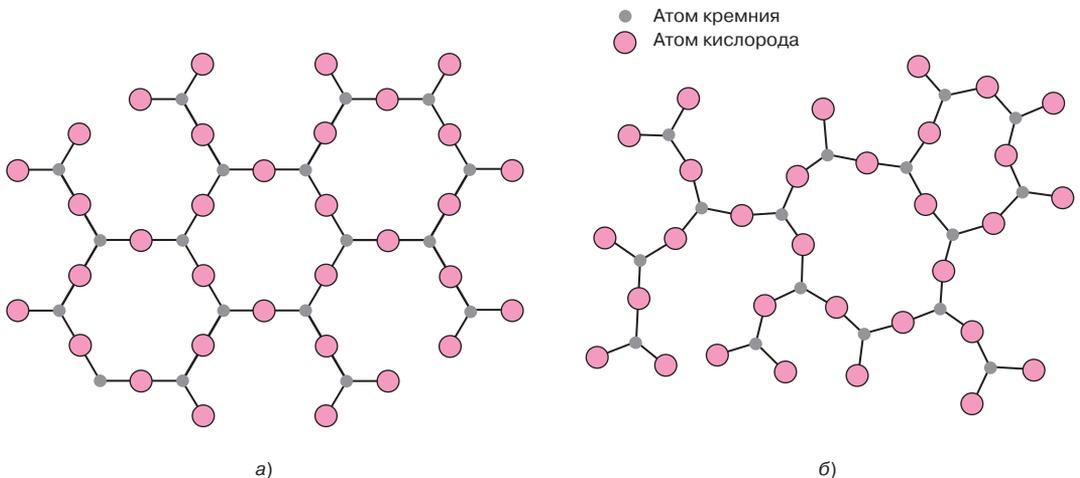


Рис. 3.40. Двумерные изображения структуры кристаллической (а) и некристаллической (б) двуокиси кремния

охлаждение с переходом через температуру замерзания способствует образованию аморфного материала, поскольку не хватает времени для структурной перестройки, необходимой для образования упорядоченной структуры.

Металлы обычно кристаллизуются довольно легко, керамика — некоторые виды кристаллизуются, а другие остаются аморфными, например неорганические стекла. Полимеры могут быть полностью некристаллическими или частично кристаллическими с различной степенью кристалличности. Более детальное обсуждение структуры и свойств аморфных материалов содержится в последующих главах книги.

Контрольный вопрос 3.4

Может ли в аморфных материалах существовать явление аллотропии (или полиморфизма)? Если нет, то почему нет?

Контрольный вопрос 3.5

Могут ли в некристаллических материалах возникать границы зерен? Если нет, то почему нет?

Силикатные стекла

Двуокись кремния (SiO_2) в некристаллическом состоянии называют *плавленным кремнеземом*, или *застеклованным кремнеземом*. Как уже говорилось, структура этого материала показана на рис. 3.40, б. Другие оксиды (например, V_2O_5 или GeO_2) также могут образовывать стекла и полиэдрические структуры, подобные показанной на рис. 3.12. Такие материалы, как SiO_2 называют *сеточными*.

Обычные неорганические стекла, такие как используемые для изготовления емкостей, оконных стекол и т. д., представляют собой стеклообразные структуры на основе оксида кремния, к которому добавляются некоторые другие оксиды, например CaO или Na_2O . Эти оксиды не образуют полиэдрические сетки. Входящие в них катионы включаются в существующие сетки,

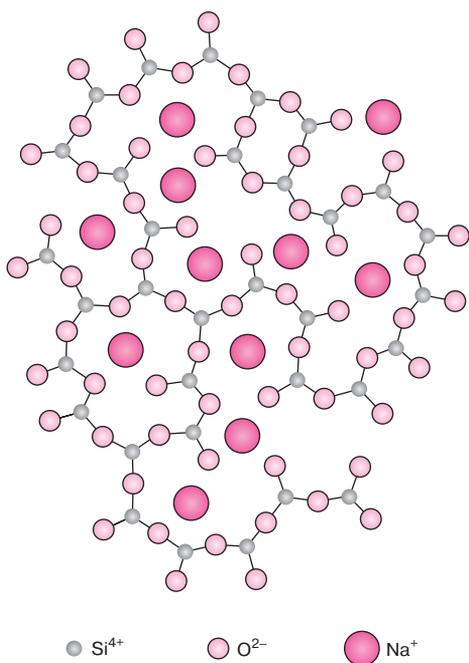


Рис. 3.41. Схематическое изображение ионов в натрий-силикатном стекле

образованные SiO_4^{4-} и модифицируют их. По этой причине указанные вещества называют *модификаторами* сеток. На рис. 3.41 представлен пример модифицированной структуры, которая формируется в натрий-силикатном стекле.

Другие оксиды, такие как TiO_2 или Al_2O_3 , также не образуют сеток, но могут замещать атомы кремния, включаться в сетки и стабилизировать их. Их называют *интермедиаторами*.

Использование модификаторов и интермедиаторов позволяет понизить температуру плавления и вязкость стекла, что с практической точки зрения облегчает формование изделий из этих материалов при более низких температурах (см. раздел 14.7).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Фундаментальные концепции

Единичная ячейка

Атомы в кристаллических материалах располагаются в определенном порядке и образуют повторяющиеся структуры, в противоположность беспорядочному и неопределенному положению атомов в некристаллических, или аморфных материалах. Атомы могут моделироваться твердыми сферами, и структура кристаллических тел определяется взаимным пространственным расположением этих сфер. Для определения различных пространственных структур используют такое понятие, как единичная ячейка, имеющая форму параллелепипеда, которая характеризуется геометрией и положением атомов в ячейке.

Кристаллическая структура металлов

Большинство металлов представляют собой по крайней мере одну из трех относительно простых кристаллических структур: плотноупакованную гранецентрированную кубическую (ГЦК), объемно-центрированную кубическую (ОЦК) и гексагональную (ГГ). Двумя характеристиками кристаллической структуры являются координационное число (или число соседних атомов) и коэффициент упаковки атомов (доля объема твердых частиц в ячейке). Координационное число и коэффициент упаковки атомов одинаковы для ГЦК и ГГ кристаллических структур.

Кристаллическая структура керамики

Расчет плотности керамики

Керамики могут быть и кристаллическими, и некристаллическими. Кристаллические структуры материалов, в которых атомные связи преимущественно ионные, определяются зарядом и радиусом каждого типа атомов. Некоторые простые кристаллические структуры описываются в терминах элементарной ячейки; несколько из них обсуждались в данной главе (структуры каменной соли, хлорида цезия, цинковой обманки, кубической ячейки алмаза, графита, флюорита, перовскита и шпинели).

Теоретическая плотность металлов и кристаллических керамик может быть рассчитана по данным о единичной ячейке и атомном весе.

Плотнупакованные кристаллические структуры

Создание гранецентрированной кубической и гексагональной плотноупакованных кристаллических структур возможно путем укладки плотноупакованных слоев атомов. В некоторых керамических кристаллических структурах катионы занимают промежуточное пространство, существующее между двумя соседними плотноупакованными слоями анионов.

Силикатная керамика

Углерод

Структуру силикатов обычно изображают соединенными тетраэдрами, образованными комплексами SiO_4^{4-} . Относительно сложные структуры появляются, когда добавляются другие катионы (такие как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) и анионы (например, OH^-). Описана структура кремнезема (SiO_2), силикатного стекла и некоторых других простых и слоистых силикатов.

Также обсуждены структуры различных форм углерода – алмаза, графита, фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Точки на координатных осях

Кристаллографические направления

Кристаллографические плоскости

Кристаллографические точки, направления и плоскости определяются индексами. В основе нахождения каждого индекса — оси системы координат, определяемые единичной ячейкой для конкретной кристаллической структуры. Положение точки внутри ячейки определяется при помощи координат, приведенных к целочисленным величинам умножением на длину ребра ячейки. Индексы направления рассчитываются как векторная проекция на каждую ось координат, а индексы на плоскости определяются величинами, обратными полученным числам. Для гексагональных ячеек используется четырехиндексная схема для направлений и плоскостей.

Линейные и планарные плотности

Кристаллографические направления и плоскости характеризуются характером упаковки атомов, т. е. линейной и планарной плотностями. Упаковка атомов (т. е. сфер на плоскости) зависит от индексов данной плоскости, а также от структуры кристаллов. При заданной кристаллической структуре плоскости с одинаковым характером атомной упаковки, но характеризующиеся различными значениями индексов Миллера, принадлежат к одному и тому же семейству.

Единичные кристаллы

Поликристаллические материалы

Единичные кристаллы представляют собой материалы, в которых атомный порядок без каких-либо искажений распространяется на весь объем образца. В некоторых случаях такие кристаллы имеют гладкие грани и правильную геометрическую форму. Однако в подавляющем большинстве случаев кристаллические твердые тела представляют собой поликристаллы. Они состоят из множества мелких кристаллов или зерен с различной кристаллографической ориентацией.

Кристаллические системы

Полиморфизм и аллотропия

Анизотропия

Некристаллические твердые тела

В настоящей главе также рассмотрены другие концепции, а именно: кристаллические системы (классификация кристаллических структур, основанная на параметрах единичной ячейки, полиморфизм, или аллотропия (возможность для конкретного материала образовывать более чем одну кристаллическую структуру), анизотропия (различие свойств тела от выбранного направления), некристаллических твердых тел (твердых материалов, включая неорганические стекла, в которых отсутствует дальний порядок и регулярность в расположении атомов).

Рентгеновская дифракция: определение кристаллической структуры

Методы дифракции рентгеновских лучей используются для исследования кристаллической структуры и измерений межплоскостных расстояний. Поток рентгеновских лучей, направляемых на материал, может дифрагировать таким образом, что происходит интерференция вследствие взаимодействия с параллельно расположенными атомными плоскостями. Это явление описывается законом Брэгга. Межплоскостные расстояния зависят от индексов Миллера и параметров кристаллической решетки, а также от структуры кристалла.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Аллотропия	Коэффициент атомной упаковки
Аморфное состояние	Объемно центрированная ячейка
Анизотропия	Катион
Анион	Координационное число
Гексагональная плотноупакованная ячейка	Кристаллическая система
Гранецентрированная ячейка	Кристаллическое состояние
Границы зерен	Кристаллическая структура
Дифракция	Некристаллическое тело
Единичная ячейка	Октаэдрическая структура
Единичный кристалл	Параметры решетки
Закон Брэгга	Поликристаллическое тело
Зерно	Полиморфизм
Изотропный материал	Решетка
Индексы Миллера	Тетраэдрическая структура

ЛИТЕРАТУРА

- Azaroff, L.F., *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York, 1968. Reprinted by TechBooks, Marietta, OH, 1990.
- Buerger, M.J., *Elementary Crystallography*, Wiley, New York, 1956.
- Chiang, Y.M., D.P. Birnie, III, and W.D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, Wiley, New York, 1997.
- Cullity, B.D., and S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001.
- Curl, R.F. and R.E. Smalley, "Fullerenes," *Scientific American*, Vol. 265, No. 4, October 1991, pp. –.
- Hauth, W.E., "Crystal Chemistry in Ceramics," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 30, 1951: No. 1, pp. 5–7; No. 2, pp. 47–49; No. 3, pp. 76–77; No. 4, pp. 137–142; No. 5, pp. 165–167; No. 6, pp. 203–205. A good overview of silicate structures.
- Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapters 1–4.
- Richerson, D.W., *The Magic of Ceramics*, American Ceramic Society, Westerville, OH, 2000.
- Richerson, D.W., *Modern Ceramic Engineering*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Единичная ячейка Кристаллическая структура металлов

3.1. Атомный радиус свинца равен 0,175 нм. Рассчитайте объем единичной ячейки и выразите его в кубических метрах.

3.2. Покажите, что коэффициент атомной упаковки для объемно центрированной решетки равен 0,68.

Расчет плотности — металлы

3.3. Молибден образует объемно центрированную кристаллическую структуру. Его атомный радиус равен 0,1363 нм. Атомный вес равен 95,94 г/моль. Рассчитайте теоретическое значение его плотности и сравните с известными экспериментальными данными.

3.4. Рассчитайте радиус атома палладия, если известно, что палладий образует гранецентрированную решетку, его плотность составляет 12,0 г/см³ и атомный вес равен 106,4 г/моль.

3.5. Некий гипотетический металл образует простую кубическую решетку, показанную на рис. 3.42. Его атомный вес равен 74,5 г/моль и атомный радиус равен 0,145 нм. Рассчитайте его плотность (рис. 3.42).

3.6. Используя значения атомного веса, информацию о кристаллической структуре и атомном радиусе, приводимые в таблицах, рассчитайте теоретические значения плотности следующих металлов: алюминия, никеля, магния, вольфрама и сравните полученные результаты с экспериментальными данными, также приводимыми в таблицах. Значение отношения c/a для магния составляет 1,624.

3.7. Ниже приведены значения атомных весов, плотностей и атомных радиусов для трех гипотетических сплавов. Для каждого из них определите, образуют ли они гранецентрированную, объемно центрированную или кубическую структуру кристаллов. Обоснуйте ваши выводы. Простая кубическая структура показана на рис. 3.42.

Сплав	Атомный вес, г/моль	Плотность, г/см ³	Атомный радиус, нм
A	43,1	6,40	0,122
B	184,4	12,30	0,146
C	91,6	9,60	0,137

3.8. Индий имеет тетрагональную единичную ячейку, у которой параметры a и c равны, 0,459 и 0,495 нм.

а) Если коэффициент атомной упаковки равен 0,693 и атомный радиус составляет 0,1625 нм, определите число атомов в единичной ячейке.

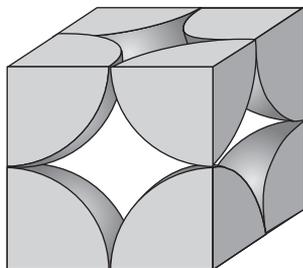


Рис. 3.42. Структура единичной ячейки — простой кубический кристалл

б) Атомный вес индия 114,82 г/моль. Вычислите его теоретическую плотность.

3.9. Магний образует гексагональную плотную кристаллическую структуру. Отношение параметров $c/a = 1,624$. Плотность равна 1,74 г/см³. Рассчитайте величину атомного радиуса магния.

Кристаллические структуры керамики

3.10. Докажите, что минимальное отношение радиусов катиона к аниону при координационном числе равном 4 составляет 0,225.

3.11. Покажите, что минимальное отношение радиусов катиона к аниону при координационном числе, равном 8, составляет 0,732.

3.12. Исходя из величин ионных зарядов и ионных радиусов, предскажите, какая должна быть кристаллическая структура у следующих материалов:

- а) CaO,
 - б) KBr.
- Обоснуйте ваши заключения.

Расчет плотности — керамика

3.13. Рассчитайте коэффициент атомной упаковки для кристаллов хлористого натрия, если для него отношение $r_C/r_A = 0,414$.

3.14. Рассчитайте коэффициент атомной упаковки для хлористого цезия, основываясь на значениях ионных радиусов, приведенных в табл. 3.4 и приняв, что ионы касаются друг друга по диагонали куба.

3.15. Оксид железа (FeO) имеет структуру, подобную структуре кристалла хлористого натрия, и его плотность составляет 5,70 г/см³.

а) Определите размеры ребер единичной ячейки.

б) Как полученный результат соотносится с величиной, определенной исходя из радиусов ионов в табл. 3.4, если принять, что ионы Fe²⁺ и O²⁻ касаются друг друга по ребру ячейки.

3.16. Одна из кристаллических форм кремнезема (SiO₂) представляет собой кубическую ячейку. Из данных рентгеновской дифракции анализа известно, что длина стороны ячейки равна 0,700 нм. Измеренное значение плотности составляет 2,32 г/см³. Сколько ионов Si⁴⁺ и O²⁻ содержится в единичной ячейке?

3.17. Известно, что плотность гипотетического типа керамического материала состава AX равняется 2,10 г/см³. Материал образует кубические кристаллы с длиной ребра ячейки, равной 0,57 нм. Атомный вес элементов A и X равняется 28,5 и 30,0 г/см³ соответственно. Исходя из этих данных, определите какой тип (или какие типы) кри-

сталлических структур возможен для следующих материалов: хлористого натрия, хлористого цезия или цинковой обманки.

Обоснуйте ваши заключения.

Силикатная керамика

3.18. Определите углы между ковалентными связями в тетраэдре SiO_4^{4-} .

Углерод

3.19. Рассчитайте теоретическую плотность ZnS , принимая, что длина связи Zn-S составляет 0,234 нм, а угол $109,5^\circ$. Как полученное значение соотносится с литературными данными?

3.20. Рассчитайте коэффициент атомной упаковки для кубического кристалла алмаза (рис. 3.16). При этом примите, что атомы, образующие связь, касаются друг друга, что угол между соседними связями составляет $109,5^\circ$ и что каждый атом внутри ячейки располагается на расстоянии $a/4$ от двух ближайших сторон ячейки (a — это длина ребра единичной ячейки).

Кристаллические системы

3.21. Нарисуйте единичную ячейку гранецентрированной орторомбической кристаллической структуры.

Координаты точек

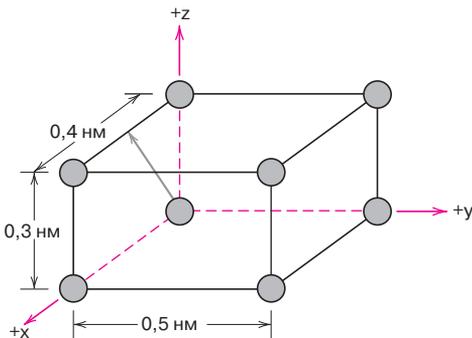
3.22. Укажите координаты ионов натрия и хлора в единичной ячейке кристалла хлористого натрия (см. рис. 3.5).

3.23. Нарисуйте тетраэдрическую единичную ячейку и покажите в ней точки с координатами $1\ 1\ 1/2$ и $1/2\ 1/4\ 1/2$.

Кристаллографические направления

3.24. Изобразите моноклинную единичную ячейку и покажите в ней направление $[\bar{1}01]$.

3.25. Каковы индексы для направления, показанного вектором на изображенном ниже рисунке?

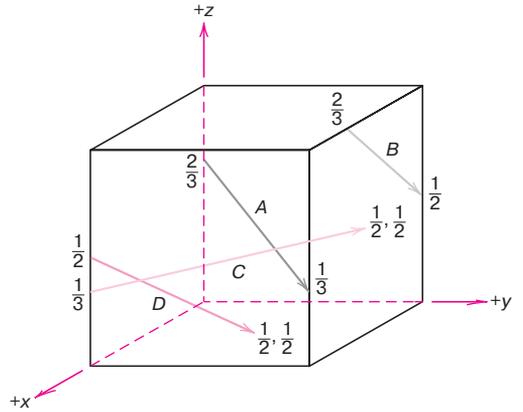


3.26. Укажите следующие направления для единичной кубической ячейки:

(а) $[10\bar{2}]$ (е) $[\bar{2}12]$

(б) $[3\bar{1}3]$ (з) $[301]$

3.27. Укажите индексы для направлений, отвечающих векторам, которые изображены на прилагаемом рисунке единичной кубической ячейки



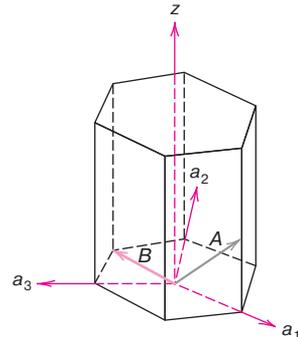
3.28. Укажите индексы направлений, которые в тетрагональном кристалле эквивалентны следующим направлениям:

а) $[011]$,

б) $[100]$.

3.29. Преобразуйте направление $[00\bar{1}]$ по четырехкоординатной схеме Миллера–Бравэ для гексагональной единичной ячейки.

3.30. Определите индексы для двух направлений, показанных на приведенном рисунке для гексагональной единичной ячейки

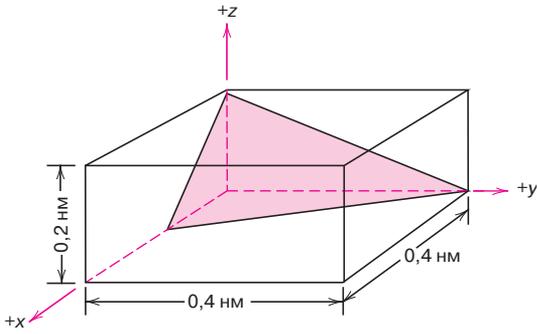


3.31. С помощью уравнений (3.7, а), (3.7, б), (3.7, в) и (3.7, з) получите аналитические выражения для каждого из трех штрихованных индексов (u' , v' , w'), представив их как функции четырех индексов u , v , t и w .

Кристаллографические плоскости

3.32. Нарисуйте орторомбическую единичную ячейку и покажите, как внутри ее проходит плоскость $(02\bar{1})$.

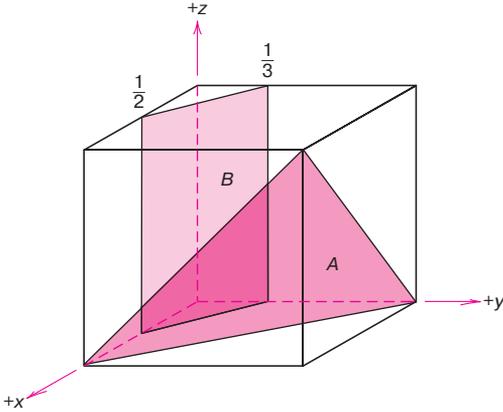
3.33. Каковы индексы плоскости, показанной на приводимом ниже рисунке?



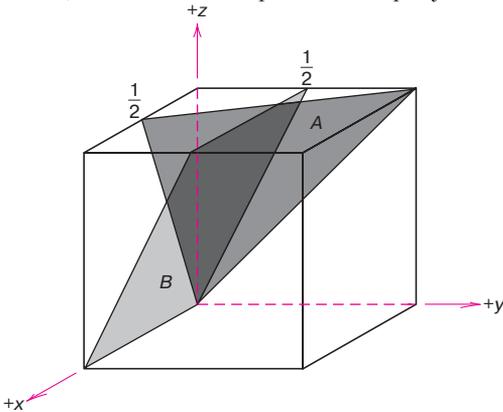
3.34. Проведите внутри единичной кубической ячейки следующие плоскости:

- а) (012)
- б) $(3\bar{1}3)$
- в) $(10\bar{1})$
- г) $(2\bar{1}1)$

3.35. Определите индексы Миллера для плоскостей, показанных на прилагаемом рисунке.



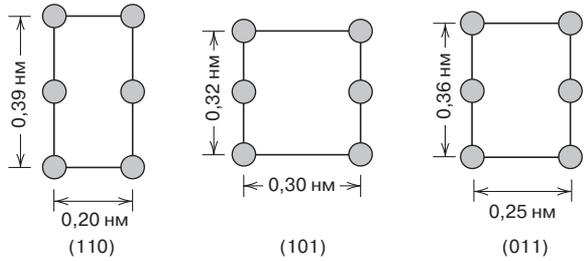
3.36. Определите индексы Миллера для плоскостей, показанных на прилагаемом рисунке



3.37. Для каждой из следующих кристаллических структур нарисуйте обозначенные плоскости так, как это сделано на рис. 3.26 и 3.27, показав и анионы и катионы:

- а) плоскость (111) для кубического кристалла алмаза.
- б) плоскость (110) для кристалла, имеющего структуру флюорита.

3.38. Ниже показаны три различные кристаллографические плоскости единичной ячейки некоего гипотетического металла. Атомы изображены кружочками.



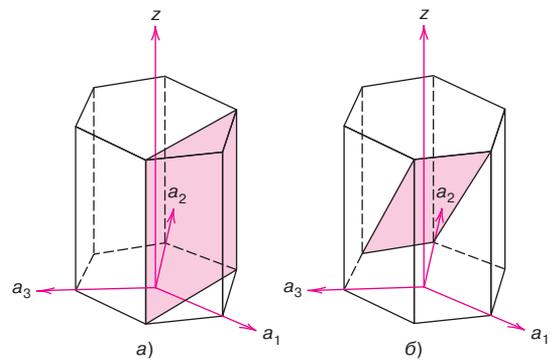
а) Какой кристаллической системе принадлежит эта единичная ячейка?

б) Как называется эта кристаллическая структура?

в) Если плотность металла равна 18,91 г/см³, определите его атомный вес.

3.39. Преобразуйте обозначение плоскости $(0\bar{1}2)$ в четырехкоординатную систему индексов Миллера–Бравэ для гексагональной ячейки.

3.40. Определите индексы плоскостей, показанных ниже на рисунке для гексагональной единичной ячейки



3.41. Нарисуйте плоскость $(2\bar{1}\bar{1}0)$ в гексагональной единичной ячейке.

3.42. а) Получите формулу для расчета линейной плотности по направлениям $[100]$ и $[111]$ для гранцентрированной ячейки, выраженной через атомный радиус R .

б) Рассчитайте и сравните полученные значения плотности по указанным направлениям для меди.

3.43. а) Получите формулу для планарной плотности для плоскостей (100) и (110) для объемно-центрированной ячейки, выраженной через атомный радиус R .

б) Рассчитайте и сравните полученные значения плотности для указанных плоскостей для молибдена.

Плотнупакованные кристаллические структуры

3.44. Структура кристаллов корунда, состоящего из Al_2O_3 , образована плотно упакованной гексагональной решеткой ионов O^{2-} , а ионы Al^{3+} занимают место в пустотах октаэдрической конфигурацию

а) Какая доля доступных пустот занята ионами Al^{3+} ?

б) Изобразите две плотноупакованные плоскости ионов O^{2-} , уложенных в последовательности AB , и покажите октаэдрические полости, которые заполняются ионами Al^{3+} .

3.45. В титанате железа $FeTiO_3$, существующем в природе в виде минерала ильменита, ионы кислорода O^{2-} , образуют гексагональную структуру

а) Какой тип полостей, заполняемых ионами железа Fe^{2+} , образуется в такой структуре? Почему?

б) Какой тип полостей, заполняемых ионами титана Ti^{4+} , образуется в такой структуре? Почему?

в) Какая доля от полного объема тетраэдрических полостей оказывается заполненной?

г) Какая доля от полного объема октаэдрических полостей оказывается заполненной?

Определение структуры кристаллов методом рентгеновской дифракции

3.46. Определите ожидаемые значения угла дифракции для рефлекса первого порядка от набо-

ра плоскостей (310) для объемно-центрированной ячейки хрома при использовании монохроматического излучения с длиной волны $0,711$ нм.

3.47. Используя данные табл. 3.1, рассчитайте межплоскостные расстояния для плоскостей (111) и (211).

3.48. Металл ниобий образует кристаллы с объемно-центрированными ячейками. Если угол дифракции для набора плоскостей (211) составляет $75,99^\circ$ (для рефлексов первого порядка) при использовании монохроматического излучения с длиной волны $0,1659$ нм, то:

а) рассчитайте межплоскостное расстояние для указанных плоскостей;

б) атомный радиус для атома ниобия.

3.49. На рис. 3.39 представлена картина рентгеновской дифракции для свинца, полученная с помощью дифрактометра и монохроматического рентгеновского излучения с длиной волны $0,1542$ нм. Каждому пику на этой картине присвоены свои индексы. Рассчитайте межплоскостные расстояния для плоскостей, индексы которых показаны на дифрактограмме. Также определите параметры единичной ячейки для свинца по каждому из полученных пиков.

3.50. На рис. 3.43 показаны пять первых пиков на дифрактограмме для вольфрама, который имеет объемно-центрированные кристаллические ячейки. Использовалось монохроматическое излучение с длиной волны $0,1542$ нм.

а) Обозначьте индексами (h, k, l) каждый из этих пиков.

б) Определите межплоскостные расстояния для каждого из этих пиков.

в) Для каждого пика определите атомный радиус вольфрама и сравните полученный результат с данными, представленными в табл. 3.1.

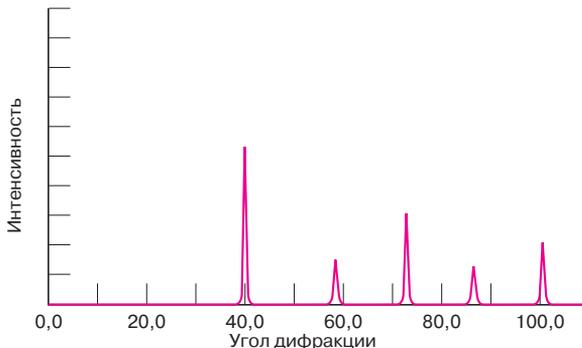
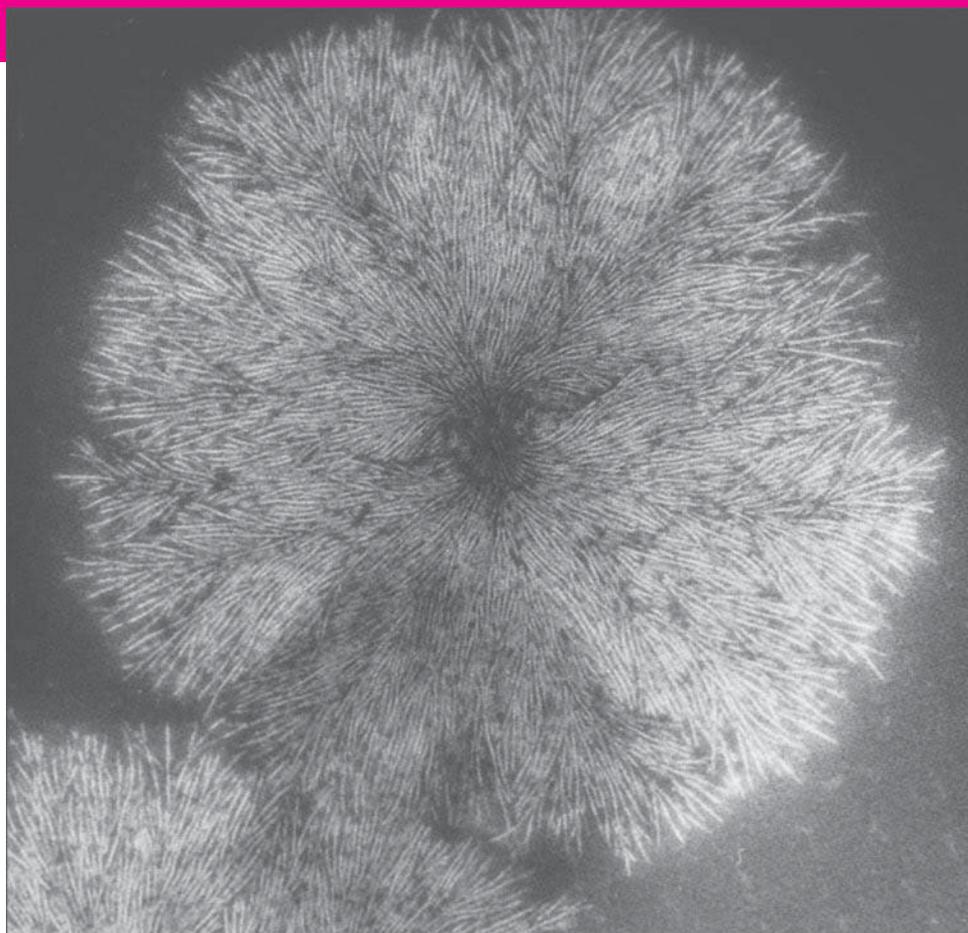


Рис. 3.43. Дифракционная картина, полученная при исследовании порошка вольфрама. (С разрешения Wesley L. Holman)

Глава 4. Структура полимеров



На фотографии, сделанной методом просвечивающей электронной микроскопии, показана структура сферолита, обнаруженного в натуральном каучуке. Закристаллизованные ламели, образованные сложенными цепями, толщиной порядка 10 нм, распространяются в радиальном направлении от центра. Они видны в форме белых линий. Увеличение $\times 30\,000$.

(Фотография предоставлена P.J. Phillips. Впервые эта фотография опубликована в книге R. Bartnikas, R.M. Eichhorn, *Engineering Dielectrics Vol. IIA, Electrical properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior*, 1983. ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103.)

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРОВ?

Довольно большое число химических и структурных особенностей полимеров влияют на свойства и поведение этих материалов. Так, можно привести следующие примеры:

1. Степени кристалличности частично кристаллических полимеров влияет на их плотность, жест-

кость, прочность и пластичность (разделы 4.11 и 8.18).

2. Плотность поперечных связей влияет на жесткость резин (раздел 8.19).

3. Химическая структура полимера влияет на температуры плавления и стеклования (раздел 11.17).

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Опишите типичную структуру полимерной молекулы, основываясь на строении цепи. Кроме того, покажите, каким образом полимерная молекула может быть построена из повторяющихся единиц.
2. Покажите, из каких повторяющихся единиц построены молекулы полиэтилена, поливинилхлорида, политетрафторэтилена, полипропилена и полистирола.
3. Рассчитайте среднечисловой и средневесовой молекулярный вес для конкретного полимера.
4. Назовите и кратко опишите:
 - а) четыре основные структуры полимерных молекул;
 - б) три типа стереоизомеров;
 - в) два типа геометрических изомеров;
 - г) четыре типа сополимеров.
5. Объясните различие в поведении и молекулярной структуре термопластов и терморезактивных полимеров.
6. Кратко опишите особенности кристаллического состояния полимеров.
7. Кратко опишите (и представьте изображение) сферолитной структуры частично кристаллических полимеров.

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Природные (натуральные) полимеры, т. е. материалы, получаемые из растений или животных, известны многие столетия. К числу таких материалов относятся дерево, резина, хлопок, шерсть, кожа, шелк. Другие природные полимеры, в том числе протеины, энзимы, крахмал, целлюлоза, играют чрезвычайно важную роль в биологических и физиологических процессах в растениях и животных.

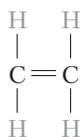
Современные методы исследования позволили определить молекулярную структуру материалов этой группы и создать многочисленные полимеры, получаемые из различных небольших органических молекул. Многие используемые нами пластмассы, резины и волокна представляют собой синтетические полимеры. Так случилось, что со времени окончания Второй мировой войны область используемых нами материалов претерпела революционные изменения вследствие распространения синтетических полимеров. Их получение может быть осуществлено сравнительно дешево, а свойства полимерных материалов могут значительно превосходить свойства конкурирующих с ними натуральных продуктов. В очень многих областях применения металлы и дерево были вытеснены пластмассами, обладающими удовлетворительными свойствами при невысокой стоимости.

Как и в случае металлов и керамик, свойства полимеров тесно связаны со структурными элементами этих материалов. В настоящей главе рассматриваются молекулярный состав и кристаллическая структура полимеров. Глава 8 посвящена анализу соответствия между структурой и некоторыми механическими свойствами полимерных материалов.

4.2. УГЛЕВОДОРОДНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

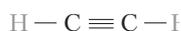
Поскольку большинство полимеров представляют собой органические соединения, нам необходимо остановиться на некоторых базовых принципах, определяющих структуру этих соединений. Во-первых, многие органические соединения — это углеводороды, т. е. они построены из атомов углерода и водорода. Эти атомы связаны ковалентными связями, а каждый атом водорода обладает одним связующим электроном. Единичная ковалентная связь образуется тогда, когда два соединяемых атома отдают по одному электрону, как это было схематично показано на рис. 2.10 для молекулы метана, CH_4 .

При образовании двойных и тройных связей между двумя атомами углерода в формирование связи участвуют, соответственно, две или три пары электронов. Например, в этилене, структурная формула которого C_2H_4 , два атома углерода соединены двойной связью, а каждый атом углерода, кроме того, соединен с двумя атомами водорода, как это представлено следующей структурной формулой:



В этой формуле одинарная и двойная черточки указывают на образование одинарной и двойной связей.

Примером тройной связи является ацетилен C_2H_2 , структурная формула которого записывается следующим образом:



Молекулы, в которых присутствуют двойные и тройные связи, называют **ненасыщенными**. Это означает, что атом углерода не связан с максимальным числом (четырьмя) другими атомами. И поэтому другие атомы или группы атомов могут присоединяться к такой молекуле. Что же касается **насыщенных** углеводородов, то в них все связи одиночные, и никакие другие атомы не могут присоединяться к такой молекуле без замещения других атомов, которые уже соединены с углеродом.

ненасыщенные связи

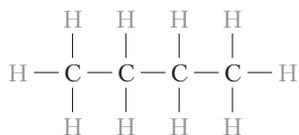
насыщенные связи

Некоторые простые углеводороды образуют ряд парафинов. К этому ряду относятся, например, молекулы, построенные в форме цепочки — метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} . Состав и молекулярная структура парафинов показаны в табл. 4.1.

Ковалентные связи в этих молекулах очень прочные, но между молекулами образуются только относительно слабые водородные и вандерваальсовы связи. Вследствие этого температуры плавления и кипения парафинов довольно низкие. Однако по мере увеличения молекулярного веса температура кипения возрастает (табл. 4.1).

Расположение атомов в углеводородах одного и того же состава может быть различным. Это явление называется **изомерией**. Так, например, могут существовать два изомера бутана. Нормальный бутан имеет строение

изомерия



а строение изобутана описывается формулой:

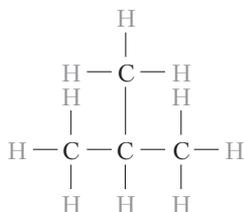


Таблица 4.1. Состав и молекулярное строение некоторых парафинов с общей формулой C_nH_{2n+2}

Наименование	Состав	Строение	Температура кипения, °С
Метан	CH_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ H - C - H \\ \\ H \end{array}$	-164
Этан	C_2H_6	$\begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ H - C - C - H \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$	-88,6
Пропан	C_3H_8	$\begin{array}{c} H \quad H \quad H \\ \quad \quad \\ H - C - C - C - H \\ \quad \quad \\ H \quad H \quad H \end{array}$	-42,1
Бутан	C_4H_{10}		-0,5
Пентан	C_5H_{12}		36,1
Гексан	C_6H_{14}		69,0

Некоторые физические свойства углеводородов зависят от строения изомеров. Так, температура кипения нормального бутана и изобутана составляют, соответственно, $-0,5$ и $-12,3$ °С ($31,1$ и $9,9$ °F).

Существует огромное множество органических групп, которые могут входить в состав полимерных молекул. Некоторые из наиболее часто встречающихся групп представлены в табл. 4.2, где символы R и R' представляют собой такие органические группы как CH_3 , C_2H_5 и C_6H_5 (метильные, этильные и фенильные группы).

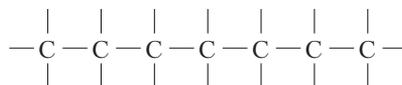
Контрольный вопрос 4.1

Объясните различие между полиморфизмом (см. гл. 3) и изомерией.

4.3. ПОЛИМЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

макромолекула

Молекулы полимеров обладают гигантскими размерами по сравнению с перечисленными выше молекулами углеводородов. Именно поэтому их часто называют **макромолекулами**. Внутри молекулы атомы связаны ковалентными межатомными связями. Центральная цепочка углеродных атомов представляет собой основу полимеров. Атомы углерода многократно повторно соединяются с двумя соседними атомами углерода, как это схематично показано на следующем рисунке:

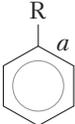


Каждый из двух оставшихся валентных электронов каждого атома углерода может образовывать боковые связи с атомами или органическими группами, которые присоединяются к основной цепи. Конечно, существует также возможность того, что в основной цепи или в боковых цепях будут образовываться двойные связи.

повторяющаяся единица

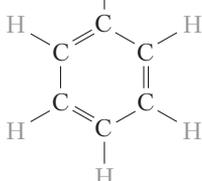
Такие длинные молекулы построены из структурных звеньев, называемых **повторяющимися единицами**, которые образуют последовательность

Таблица 4.2. Некоторые часто встречающиеся углеводородные группы

Ряд	Характерные группы	Пример соединения
Спирты	$R-OH$ $\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array}$	Метиловый спирт
Эфиры	$R-O-R'$ $\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C-O-C-H \\ & \\ H & H \end{array}$	Диметиловый эфир
Кислоты	$R-C(=O)OH$ $\begin{array}{c} H & OH \\ & // \\ H-C & -C \\ & \backslash \\ H & O \end{array}$	Уксусная кислота
Альдегиды	$R-C(=O)H$ $\begin{array}{c} H \\ \\ H-C=O \\ \\ H \end{array}$	Формальдегид
Ароматические углеводороды	R  	Фенол

Примечание: Упрощенная структура такого типа  обозначает фе-

нильную группу:

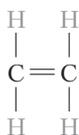


одинаковых групп¹. Термин **мономер** соответствует малой молекуле, из которых образуется полимер. Таким образом, термины мономер и повторяющаяся единица означают несколько различные вещи. Однако иногда слова «мономер» или «мономерная единица» используют вместо более точного термина «повторяющаяся единица».

мономер

4.4. ХИМИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

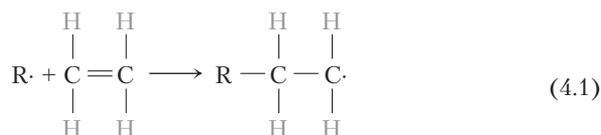
Вновь вернемся к рассмотрению углеводородной молекулы этилена C_2H_4 , который при комнатной температуре и невысоком давлении представляет собой газ. Структура этой молекулы такова:



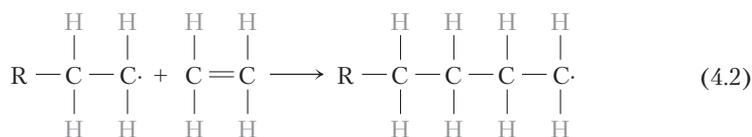
¹ Повторяющиеся единицы иногда называют «мерами». Это название происходит из греческого слова *meros*, что означает «часть»; поэтому термин **полимер** соответствует названию «много мер».

полимер

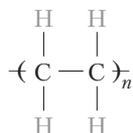
При определенных условиях молекулы газообразного этилена реагируют между собой, образуя полиэтилен (ПЭ), который представляет собой твердый полимерный материал. Процесс начинается с того, что активатор или катализатор (обозначаемый ниже как $R\cdot$) реагирует с мономерной молекулой



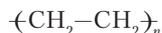
Далее путем последовательного присоединения мономерных единиц к растущей активной молекуле образуется полимерная цепь. Активный центр, или неспаренный электрон (обозначаемый символом \bullet), последовательно переносится к растущему концу молекулы по мере того, как мономерные единицы присоединяются к цепочке. Таким образом, процесс полимеризации может представляться следующей схемой:



Конечным результатом, получаемым в результате последовательного присоединения мономеров к растущей цепочке, оказывается молекула полиэтилена¹. Участок полимерной цепи одной молекулы полиэтилена показан на рис. 4.1, а. Поэтому структура молекулы полиэтилена может быть представлена в виде:



или в альтернативном варианте:



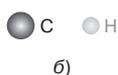
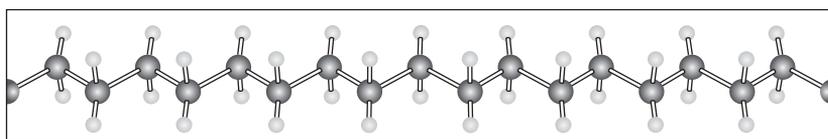
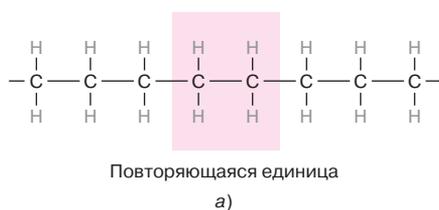
В этих формулах повторяющаяся единица заключена в скобки, а подстрочный индекс n указывает, сколько раз эта единица повторяется в цепи в целом².

Схема, показанная на рис. 4.1, а, не вполне корректна, поскольку угол между связанными между собой атомами углерода не равен 180° , а, скорее, близок к 109° . Более точно структура молекулы показана в пространственном изображении, в котором видно, что цепь образует зигзаг (рис. 4.1, б). При этом длина $\text{C}-\text{C}$ связи составляет $0,154$ нм. При обсуждении структуры молекулы часто прибегают к упрощенной модели молекулы, представляя ее в виде линейной цепочки, как на рис. 4.1, а.

Конечно, полимерные цепочки могут образовываться единицами иного химического состава. Например, мономер тетрафторэтилен, $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$, при

¹ Более детальное описание процесса полимеризации, включая также механизмы полиприсоединения и конденсации, дается в разделе 14.1.

² Концевые группы (обозначенные как R в уравнении (4.2)) обычно не указываются при изображении структуры полимерной цепочки.

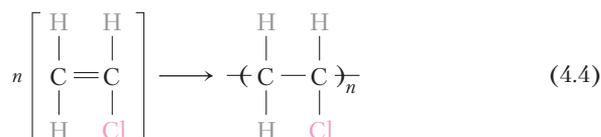


полимеризации образует *политетрафторэтилен* (ПТФЭ), как это показано ниже

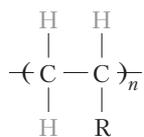


Политетрафторэтилен (торговая марка «Тefлон») принадлежит к семейству полимеров, называемых фторуглеродами.

Мономер хлорвинил $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ представляет собой близкий аналог полиэтилена, в котором один атом водорода замещен на атом хлора. При полимеризации хлорвинила, протекающей по следующей схеме, образуется хорошо известный полимер — *поливинилхлорид* (ПВХ):



Строение многих полимеров может быть представлено следующей обобщенной формулой:



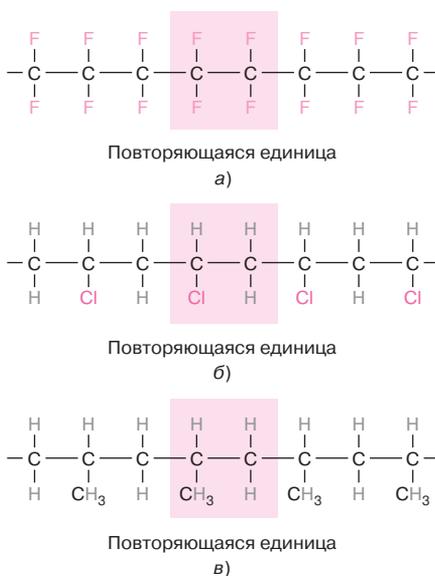
где символ «R» означает либо какой-либо атом (например, водород или хлор, соответственно для полиэтилена и поливинилхлорида), либо некую органическую группу, например CH_3 , C_2H_5 или C_6H_5 (метильную, этиловую или фенильную).

Так, если под R имеется в виду группа CH_3 , то получается *полипропилен* (ПП).

Строение цепей поливинилхлорида и полипропилена показано на рис. 4.2.

Рис. 4.1 Молекула полиэтилена: а — схематическое изображение полимерной цепочки и повторяющейся единицы; б — пространственное изображение макромолекулы, демонстрирующее ее зигзагообразную структуру

Рис. 4.2. Повторяющиеся единицы и строение макромолекул политетрафторэтилена (а), поливинилхлорида (б) и полипропилена (в)

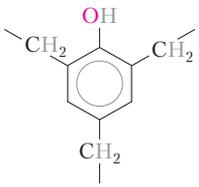
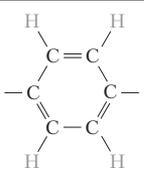


В табл. 4.3 собраны повторяющиеся единицы некоторых наиболее часто встречающихся полимеров. Как видно, некоторые из них, например nylon, полиэфир и поликарбонат, имеют довольно сложное строение. Строение повторяющихся единиц большого числа различных полимеров приведено в Приложении Г.

Таблица 4.3. Строение повторяющихся единиц десяти наиболее часто встречающихся полимерных материалов

Полимер	Повторяющаяся единица
Полиэтилен (ПЭ)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Поливинилхлорид (ПВХ)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
Полипропилен (ПП)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Полистирол (ПС)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Таблица 4.3 (окончание)

Полимер	Повторяющаяся единица
Полиметилметакрилат (ПММА)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
Фенолформальдегидная смола (бакелит)	
Полигексаметиленадипамид (наилон)	$-\text{N}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_6-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
Полиэтилентерефталат (ПЭТ) (полиэфир)	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{b}{\text{C}_6\text{H}_4}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}-\text{O}-$
Поликарбонат (ПК)	$-\text{O}-\overset{b}{\text{C}_6\text{H}_4}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\overset{b}{\text{C}_6\text{H}_4}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
<i>b</i> Этот символ  в основной цепочке означает ароматическое кольцо	

Если все повторяющиеся единицы в полимерной цепочке одинаковы, то такой полимер называют **гомополимером**. Если же цепочка состоит из двух или большего числа различных повторяющихся единиц, то такой полимер называют **сополимером** (см. раздел 4.10).

Обсуждавшиеся выше мономеры обладали активными связями, которые могли реагировать с двумя соседями, образуя две ковалентные связи. В итоге это приводило к образованию двумерных цепочечных молекулярных структур, как это описано для полиэтилена. Такие мономеры называют **бифункциональными**. В общем случае под **функциональностью** понимают число связей, которое может образовать данный мономер. Так, например, фенолформальдегидный мономер (табл. 4.3) — **трехфункциональный**. В нем имеются три активные связи, которые могут создать трехмерную молекулярную сетчатую структуру.

гомополимеры

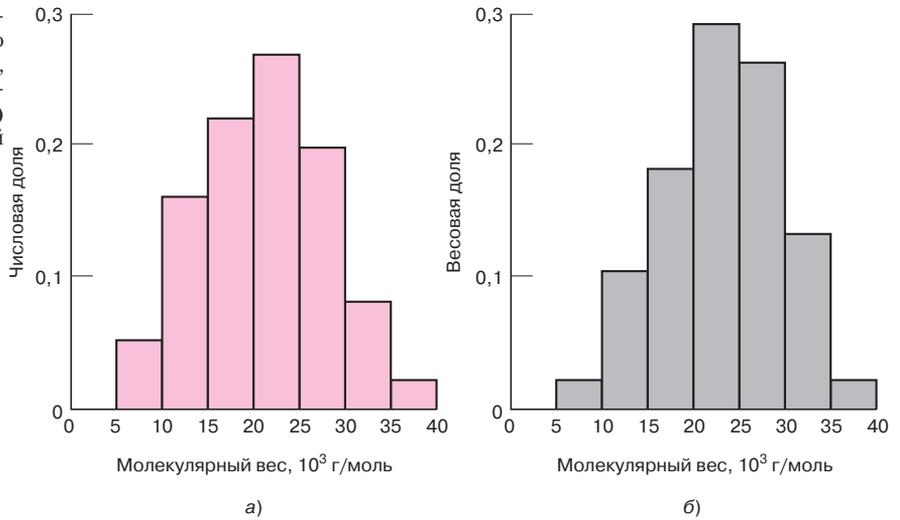
сополимеры

функциональность
бифункциональные
мономеры
трехфункциональные
мономеры

Контрольный вопрос 4.2

Исходя из строения мономеров, обсуждавшихся в настоящем разделе, изобразите повторяющуюся единицу поливинилфторида.

Рис. 4.3. Гипотетические распределения по молекулярным весам, основанные на определении числовой (а) и весовой (б) долей молекул



4.5. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС

Полимеры, построенные из очень длинных цепочек, обладают исключительно высокими молекулярными весами¹. В процессе полимеризации не все цепочки растут с одинаковой скоростью, что в итоге приводит к распределению по молекулярным весам в материале. Обычно для характеристики материала используют средние значения молекулярных весов, которые определяются тем или иным физическим методом, например по вязкости или по осмотическому давлению.

Существуют различные способы определения средних молекулярных весов. Величина среднечислового молекулярного веса \bar{M}_n находится путем разбиения всех цепей в образце на области с одинаковыми значениями молекулярного веса и затем оценке доли цепей в каждой области с одинаковыми молекулярными весами (рис. 4.3, а). Тогда среднечисловой молекулярный вес вычисляется по формуле:

Среднечисловой
молекулярный вес

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i, \quad (4.5, а)$$

где M_i представляет собой среднее значение молекулярного веса для интервала значений молекулярных масс молекул, обозначаемых индексом i , а x_i — доля от общего количества цепей, соответствующих выбранной фракции.

Средневесовой молекулярный вес \bar{M}_w рассчитывается на основании оценки весовых фракций для доли молекул, обозначаемых индексом i . Эта величина вычисляется по формуле:

Средневесовой
молекулярный вес

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i. \quad (4.5, б)$$

где, как и ранее, M_i представляет собой среднее значение молекулярного веса для интервала значений молекулярных масс молекул, обозначаемых индексом i , а w_i — весовая доля от общего количества цепей, соответствующих выбранной фракции.

¹ Используемые иногда термины «молекулярная масса», «молярная масса» или «относительная молекулярная масса», безусловно, более точные в контексте настоящего изложения, поскольку мы имеем дело с массами, а не весами. Но в литературе обычно говорят именно о молекулярных весах, так что этот термин будет использовать в настоящей книге.

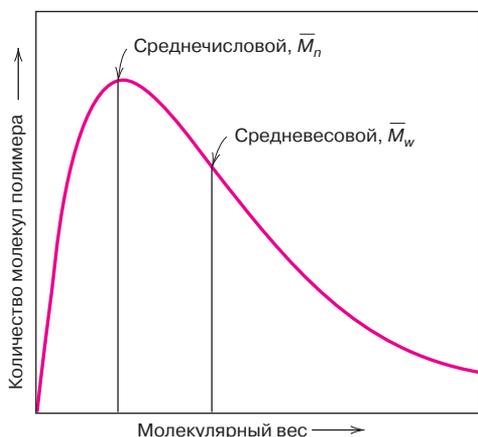


Рис. 4.4. Типичное распределение молекулярных весов

Пример расчетов среднечислового и средневесового молекулярного веса приведен в задаче 4.1, а типичный пример молекулярно-веса распределения с указанием на положение средних значений молекулярных весов приведен на рис. 4.4.

Альтернативный способ описания средних значений молекулярных весов состоит в использовании понятия о **степени полимеризации** (СП), которая представляет собой среднее количество повторяющихся единиц в полимерной цепочке, т. е. СП вычисляется как

$$\text{СП} = \frac{\bar{M}_n}{m}, \quad (4.6)$$

где m — молекулярный вес повторяющейся единицы полимерной цепи.

Длина полимерной цепи влияет на многие свойства материалов. Например, температура размягчения возрастает с увеличением молекулярного веса (примерно до \bar{M}_n , равного 100 000 г/моль). При комнатной температуре полимеры с очень низким молекулярным весом (до значений порядка 100 г/моль) существуют в виде жидкостей. Полимеры молекулярными весами порядка 1000 г/моль представляют собой воски (типа парафинового воска) и мягкие каучуки. Твердые полимеры (иногда называемые *высокополимерами*), которые представляют основной интерес, обычно обладают молекулярными весами, лежащими в интервале от 10 000 до нескольких миллионов г/моль. Таким образом, свойства одного и того же полимера могут быть очень разными в зависимости от его молекулярного веса. Длина цепи также влияет и на другие свойства материала, в частности на модуль упругости и прочность (см. главу 8).

**степень
полимеризации**

Степень полимеризации —
среднее количество
повторяющихся единиц
в полимерной цепочке

ЗАДАЧА 4.1. Расчет средних значений молекулярных весов и степени полимеризации.

Предположим, что молекулярно-веса распределение, показанное на рис. 4.3, получено при исследовании образца поливинилхлорида. Для этого случая рассчитайте (а) среднечисловое значение молекулярного веса; (б) степень полимеризации и (в) средневесовое значение молекулярного веса.

Решение

(а) Исходные данные, необходимые для выполнения расчетов, взяты из рис. 4.3, а и представлены в табл. 4.4, а.

ЗАДАЧА 4.1 (окончание)

Таблица 4.4, а. Данные, используемые для расчета среднечислового молекулярного веса

Диапазон молекулярных весов, г/моль	Среднее значение M_i , г/моль	x_i	$x_i M_i$
5000–10 000	7500	0,05	375
10 000–15 000	12 500	0,16	2000
15 000–20 000	17 500	0,22	3850
20 000–25 000	22 500	0,27	6075
25 000–30 000	27 500	0,20	5500
30 000–35 000	32 500	0,08	2600
35 000–40 000	37 500	0,02	750

$$\bar{M}_n = 21\,150$$

Суммирование значений $x_i M_i$, выполненное в соответствии с формулой (4.5, а) (величины в правой колонке в табл. 4.4, а), дает значение среднечислового молекулярного веса, равное 21 150 г/моль.

(б) Для того чтобы вычислить степень полимеризации (по формуле 4.6), прежде всего необходимо найти величину молекулярного веса повторяющейся единицы цепи. Такая единица для ПВХ состоит из двух атомов углерода, трех атомов водорода и единичного атома хлора (табл. 4.3). Атомные веса углерода, водорода и хлора равняются, соответственно, 12,01, 1,01 и 34,45 г/моль.

Отсюда для ПВХ

$$m = 2(12,01 \text{ г/моль}) + 3(1,01 \text{ г/моль}) + 34,45 \text{ г/моль} = 62,50 \text{ г/моль}$$

и

$$\text{СП} = \frac{\bar{M}_n}{m} = \frac{21150}{62,50} = 338.$$

(в) В табл. 4.4, б приведены исходные данные для расчета средневесового молекулярного веса, которые взяты из рис. 4.3, б. Значения $w_i M_i$, полученные из исходных экспериментальных данных, приведены в крайней правой колонке этой таблицы. Сумма величин, собранных в правой колонке, дает — согласно формуле (4.5, б) — значение \bar{M}_w , которое оказалось равным 23 200.

Таблица 4.4, б. Данные, используемые для расчета средневесового молекулярного веса

Диапазон молекулярных весов, г/моль	Среднее значение M_i , г/моль	w_i	$w_i M_i$
5000–10 000	7500	0,02	150
10 000–15 000	12 500	0,10	1250
15 000–20 000	17 500	0,18	3150
20 000–25 000	22 500	0,29	6525
25 000–30 000	27 500	0,26	7150
30 000–35 000	32 500	0,13	4225
35 000–40 000	37 500	0,02	750

$$\bar{M}_w = 23\,200$$

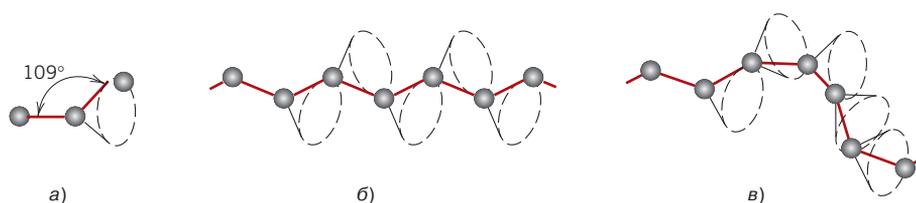


Рис. 4.5. Схема, иллюстрирующая, каким образом на конфигурации полимерной цепочки, состоящей из многих атомов углерода, влияет расположение соседних атомов (серые кружочки): *a* — атом, расположенный справа может лежать в любой точке окружности, показанной пунктиром, которая образована конусом с углом при вершине 109° ; *б* и *в* — выпрямленная и изогнутая конфигурации цепочки, соответственно, получаемые при повороте соседних связей на различные углы (заимствовано из *Science and Engineering of materials. 3rd Edition, Askeland 1994.*)

4.6. ФОРМА МОЛЕКУЛ

Выше полимерные молекулы представлялись в виде цепочки, если не принимать во внимание образование зигзагов при присоединении атомов основной цепи (рис. 4.1, *б*). Единичные связи между атомами могут вращаться и претерпевать изгибы в трех направлениях.

Рассмотрим цепочку атомов, показанную на рис. 4.5, *a*. Третий атом углерода может оказаться в любой точке на конусе вращения, у которого угол при вершине составляет 109° по отношению к связи между двумя первыми атомами углерода. Распрямленная конфигурация получается, когда все атомы основной цепи располагаются так, как показано на рис. 4.5, *б*. Если же происходит кручение и поворот связей и иное расположение, нежели показано на рис. 4.5, *б*, то цепочка приобретает конфигурацию, показанную на рис. 4.5, *в*¹.

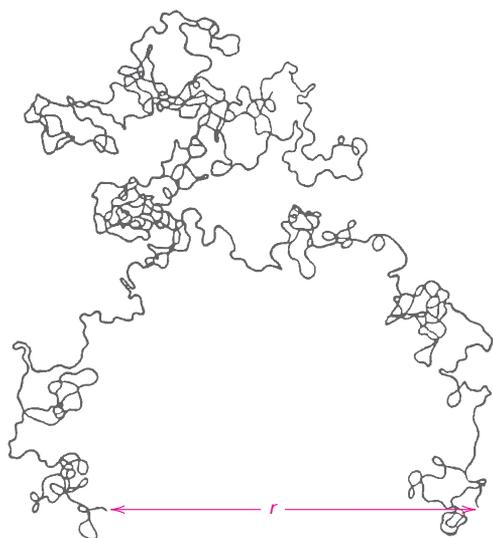


Рис. 4.6. Схематическое представление формы единичной полимерной молекулы, образованной путем многочисленных случайных поворотов и петель при вращении связей (заимствовано из *L.R.G. Treloar, The Physics of Rubber Elasticity, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, 1958, p. 47*)

Таким образом, единичная молекула, цепочка которой состоит из многих атомов углерода, может принимать форму, показанную на рис. 4.6, т. е.

¹ Для некоторых полимеров повороты связей могут быть ограничены из-за наличия массивных боковых групп, примыкающих к соседним атомам.

в ней могут образовываться множество изгибов, поворотов и петель¹. Для характеристики размеров такой макромолекулы часто используют величины расстояния между ее концами, r , которое намного меньше ее развернутой длины.

Полимер состоит из большого числа единичных макромолекул, каждая из которых может изгибаться, образовывать петли и кольца. Это приводит к интенсивному взаимопроникновению и образованию зацеплений между соседними цепями, как с запутанной рыболовной снастью. Образующиеся случайные петли и межмолекулярные зацепления ответственны за ряд важных свойств полимеров, включая возможность больших упругих деформаций эластомеров.

Некоторые механические и термические свойства полимерных материалов зависят от способности сегментов цепи вращаться при приложении напряжений или при тепловых колебаниях. Гибкость при поворотах зависит от строения повторяющихся единиц и их химического состава. Например, вращение сегментов относительно двойной связи (C=C) сильно затруднено. Введение в молекулы массивных или объемных боковых групп или атомов ограничивает возможность поворотов. Так, например, повороты внутри молекулы полистирола, в которые входят боковые фенильные группы (табл. 4.3), существенно ограничены по сравнению с полиэтиленом.

4.7. МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ

Физические свойства полимеров зависят не только от молекулярного веса и формы молекулы, но и от строения молекулярной цепочки. Современная технология синтеза полимеров позволяет контролировать возможность образования различных структур. В настоящем разделе будут описаны некоторые основные молекулярные структуры, а именно линейные, разветвленные, сшитые и сетчатые полимеры, а также возможные изомерные конфигурации.

Линейные полимеры

линейные полимеры

Линейные полимеры — это макромолекулы, в которых повторяющиеся единицы последовательно присоединяются к концам друг друга. Такие длинные макромолекулы представляют собой гибкие цепочки, которые можно уподобить массе спагетти, как это схематично показано на рис. 4.7, а, на котором каждый кружочек представляет собой повторяющуюся единицу. Между цепями линейных полимеров может существовать интенсивное ван-дерваальсово взаимодействие и образовываться водородные связи. Типичными примерами линейных полимеров являются такие хорошо известные материалы, как полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат, найлон и фторопласты.

Разветвленные полимеры

разветвленные полимеры

Синтез полимера может производиться таким образом, что к основной цепи оказываются присоединенными длинные боковые ответвления (рис. 4.7, б). Такие полимеры, естественно, называют **разветвленными**. Боковые ветви, присоединенные к основной цепи, могут образовываться в ходе химических реакций в процессе синтеза полимера. Плотность молекулярной упаковки вследствие образования боковых ответвлений снижается, что приводит к уменьшению удельного веса материала. В полимерах, которые обычно рас-

¹ Для характеристики пространственного расположения звеньев макромолекулы часто используют термин *конформация*, который относится только к изменениям формы молекулы, обусловленным поворотом соседних атомов относительно единичной связи.

смаатриваются как линейные, также могут существовать боковые ответвления. Так, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) — это линейный полимер, а макромолекулы полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) содержат короткие боковые ответвления.

Сшитые полимеры

В **сшитых полимерах** соседние линейные цепочки связаны между собой в различных местах ковалентными связями (рис. 4.7, *в*). Образование поперечных сшивок происходит либо непосредственно в процессе синтеза, либо в последующем путем необратимых химических реакций. Часто формирование поперечных сшивок осуществляется путем введения посторонних атомов или молекул, ковалентно присоединяемых к основным цепям. Многие резины получены вследствие образования поперечных связей между макромолекулярными цепями. Этот процесс, называемый вулканизацией, описан в разделе 8.19.

сшитые полимеры

Сетчатые полимеры

Полифункциональные мономеры, образующие три или большее число активных ковалентных связей, образуют трехмерные сетчатые структуры (рис. 4.7, *г*), которые называют **сетчатыми полимерами**. Такие материалы обладают особыми механическими и термическими свойствами. К их числу принадлежат эпоксидные смолы, полиуретаны и фенолформальдегидные смолы.

Полимеры обычно нельзя строго отнести к какому-либо одному типу структуры. Например, преимущественно линейные полимеры могут, тем не

сетчатые полимеры

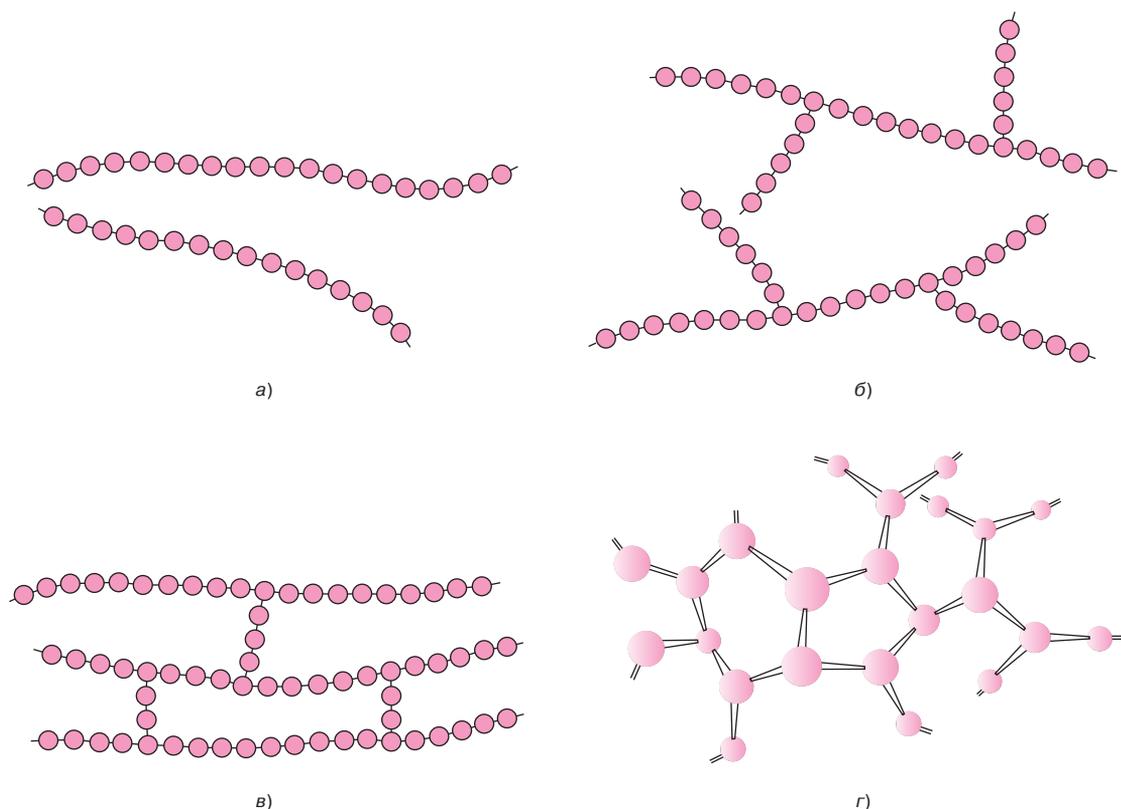


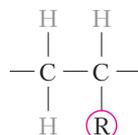
Рис. 4.17. Схематические изображения линейных (*а*), разветвленных (*б*), сшитых (*в*) и сетчатых (*г*) полимеров. Кружочки обозначают повторяющиеся единицы макромолекулярной цепи

менее, содержать небольшое количество боковых ответвлений и поперечных сшивок.

4.8. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ

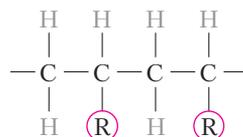
В полимерах, в которых имеется более чем один различный атом, присоединенный к основной цепи, возможны различные типы регулярности и симметрии в расположении боковых групп, и это может существенно сказаться на свойствах материала.

Рассмотрим повторяющуюся единицу следующего строения:



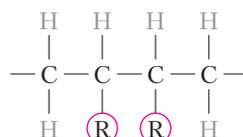
Обозначение R соответствует атому или группе, отличным от атома водорода, например Cl , CH_3 .

Одна из возможных структур полимера образуется тогда, когда все боковые R группы расположены в чередующемся порядке по одну сторону от основной цепи, как это показано ниже:



Такая конфигурация при построении цепи называется «голова–к–хвосту»¹.

Если же группы R из соседних повторяющихся единиц расположены рядом друг с другом, как это показано ниже, то такую конфигурацию называют «голова–к–голове»:



В большинстве реальных полимеров преобладает конфигурация «голова–к–хвосту»; при расположении же «голова–к–голове» часто возникает отталкивание полярных групп.

В полимерных молекулах также часто наблюдается изомерия (см. раздел 4.2), состоящая в том, что при одном и том же составе материала возможна различная конфигурация атомов.

В следующем разделе рассматриваются два подкласса изомеров — стереоизомеры и геометрические изомеры.

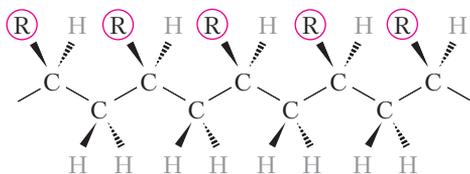
Стереоизомеры

стереоизомеризм

Стереоизомеры образуются тогда, когда атомы соединены друг с другом в одном и том же порядке (голова–к–хвосту), но их пространственное рас-

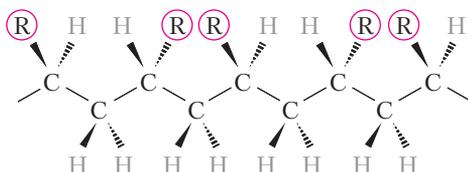
¹ Термин «конфигурация» используется для обозначения взаимного расположения единиц вдоль цепи, или же расположения атомов, которое не может быть изменено без разрыва цепи и последующего присоединения ее частей в ином порядке.

положение различно. В одном из возможных стереоизометров все R группы располагаются с одной стороны цепи, как показано ниже:

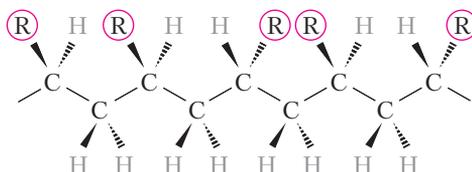


Такая структура называется **изотактической конфигурацией**. На приведенном рисунке показано, что в этом случае углеродные атомы располагаются в форме зигзага. Необходимо представить себе эту структуру в трехмерном пространстве. Жирными линиями показаны связи, которые проецируются вне плоскости листа книги, а пунктирными — которые проецируются на плоскость листа¹.

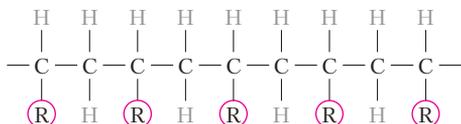
Если R группы располагаются в чередующемся порядке по различные стороны цепи, то такая конфигурация называется **синдиотактической**².



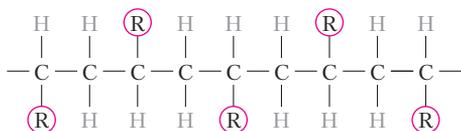
Если же распределение групп R вдоль цепи носит случайный (статистический) характер, то такую структуру называют **атактической конфигурацией**; она показана ниже³:



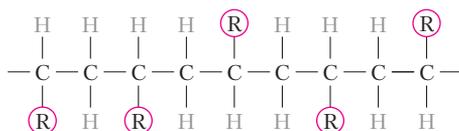
¹ Изотактическая конфигурация часто изображается с использованием следующей (не зигзагообразной) двумерной схемы



² Линейное двумерное изображение синдиотактической конфигурации представляется следующим образом:



³ Линейное двумерное изображение атактической конфигурации представляется следующим образом:



**изотактическая
конфигурация**

**синдиотактическая
конфигурация**

**атактическая
конфигурация**

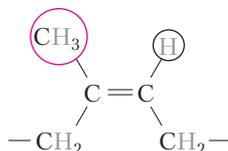
Переход от одного стереоизомера к другому (например, от изотактической к синдиотактической конфигурации) не может быть осуществлен простым вращением относительно единичных связей основной цепи. Для такого перехода необходимо вначале разрушить связи, и только затем осуществить поворот.

В действительности, как правило, конкретный полимер не существует в какой-либо одной конфигурации, а преимущественное содержание того или иного изомера определяется использованным методом синтеза.

Геометрические изомеры

Другой возможный случай изомеризма, при котором различают геометрические изомеры, относится к цепям, в которых содержатся двойные связи между углеродными атомами. К каждому атому, образующему двойную связь, может быть присоединена боковая группа, которая может располагаться на одной или противоположной стороне по отношению к двойной связи.

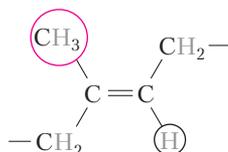
Рассмотрим, например, изопреновую повторяющуюся единицу, структура которой записывается следующим образом:



цис-(структура)

В этой структуре CH_3 группы и атомы водорода расположены с одной и той же стороны по отношению к двойной связи. Такая конфигурация называется **цис**-структурой; получаемый из этого мономера полимер представляет собой *цис*-полиизопрен, представляющий собой аналог натурального каучука.

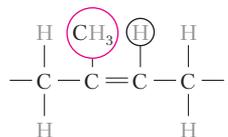
В альтернативном варианте изомер изображается следующим образом:



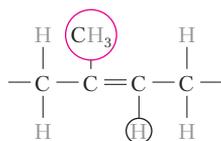
транс-(структура)

Здесь CH_3 группа и атом водорода лежат на противоположных сторонах по отношению к двойной связи. Такая конфигурация называется **транс**-структурой, а получаемый из этого мономера полимер представляет собой *транс*-полиизопрен, или гуттаперчу¹. Свойства этого материала совершенно

¹ Линейная цепь, получаемая из *цис*-изопрена представляется следующим образом:



а линейная цепь, получаемая из *транс*-изопрена, имеет вид:



иные, чем натурального каучука, что является непосредственным следствием различий в их структуре.

Переход от *цис*- к *транс*- изомеру и наоборот невозможен, поскольку двойная связь не допускает вращения.

Суммируя изложенный выше материал, можно сказать, что полимерные молекулы характеризуются их размером, формой и структурой. Для описания молекулярных размеров используются понятия о молекулярном весе или степени полимеризации. Форма молекулы определяется вращением относительно единичной связи, изгибом цепи, образованием клубков или петель. Молекулярная структура — это характер взаимного присоединения структурных единиц. Возможно существование линейных, разветвленных, сшитых и сетчатых молекул. Также в материале могут присутствовать молекулы, образующие разные изомерные конфигурации — изотактические, синдиотактические, атактические, *цис*- и *транс*-).

Возможные варианты структуры полимерных молекул представлены на рис. 4.8.

Заметим, что некоторые варианты структуры не исключают одна другую. Поэтому бывает необходимо описывать молекулярную структуру, используя несколько разных оценок. Так, например, линейный полимер может быть изотактическим.

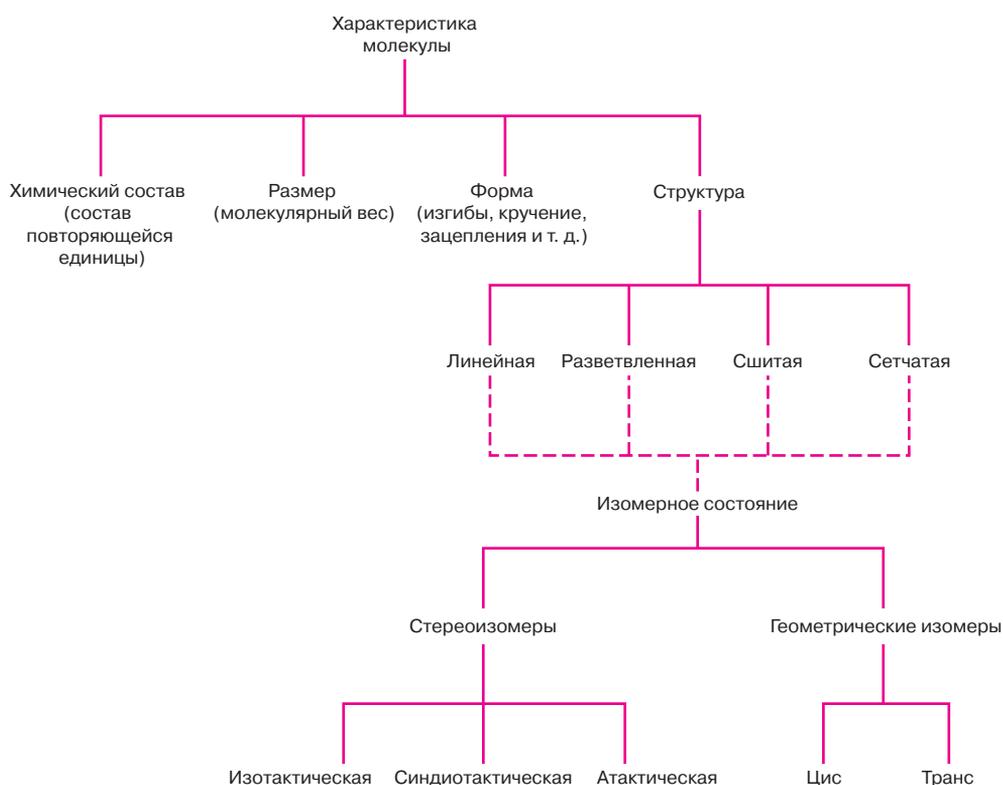


Рис. 4.8. Схема, иллюстрирующая подход к классификации полимерных молекул

Контрольный вопрос 4.3

Объясните различие между *конфигурацией* и *конформацией* по отношению к полимерной цепи.

термопласты
реактопласты

4.9. ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ И ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Реакция полимера на механическое воздействие при повышенных температурах зависит от его строения. Возможна следующая схема классификации полимеров в зависимости от их поведения при высоких температурах. Все полимеры можно разделить на две группы — **термопласты** (или термопластичные полимеры) и **реактопласты** (или терморезистивные полимеры). Термопласты размягчаются при повышении температуры и становятся подобными жидкостям, а при охлаждении они твердеют. Этот процесс обратим и может быть повторен несколько раз. Если говорить о молекулярном уровне, то это означает, что с повышением температуры вторичные связи разрушаются благодаря интенсивным молекулярным движениям. При этом становится возможным относительное перемещение соседних цепей при приложении напряжений. Если же расплавленный термопласт нагреть до слишком высокой температуры, то начинается необратимая термодеструкция. Кроме того, термопласты — сравнительно мягкие материалы.

Большинство линейных гибкоцепных полимеров и полимеров с относительно небольшим содержанием боковых ветвей принадлежит к классу термопластов. Производство изделий из таких материалов происходит при одновременном воздействии повышенных температур и давления (см. раздел 14.13). Примеры обычных распространенных термопластов это полиэтилен, полистирол, полиэтилентерефталат и поливинилхлорид.

Терморезистивные полимеры — это материалы с сетчатой структурой. Они становятся твердыми непосредственно в процессе их изготовления, остаются в таком состоянии и не размягчаются при нагревании. В сетчатых полимерах существует сетка ковалентных связей между соседними молекулярными цепями. При нагревании эти связи сохраняются и препятствуют вибрационным или ротационным движениям молекул. Поэтому они остаются твердыми при повышении температуры. Сетка поперечных сшивок — довольно плотная: от 10 до 50% повторяющихся единиц в цепи связаны поперечными связями. Лишь нагревание до очень высоких температур приводит к разрушению этих связей, и, как следствие, полимер деструктурирует. Как правило, реактопласты более жесткие и более прочные материалы по сравнению с термопластами, так что изделия из них лучше сохраняют приданную им форму.

Большинство шитых и сетчатых полимеров, включая и вулканизированные каучуки, а также эпоксидные и фенольные смолы, а также полиэфирсы, относятся к классу реактопластов.

Контрольный вопрос 4.4

Некоторые полимеры, в частности полиэфирсы, могут быть как термопластами, так и реактопластами. Объясните, почему это происходит.

4.10. СОПОЛИМЕРЫ

Задача технологов и ученых, работающих в области полимеров, состоит в поисках новых материалов, которые бы можно было производить относительно дешево и выгодно, но при этом такие материалы обладали бы лучшими свойствами или более интересным сочетанием характеристик по сравнению с гомополимерами, которые обсуждались выше. Одним из решений этой задачи является получение сополимеров.

Рассмотрим сополимер, схематично изображенный на рис. 4.9, где кружочки различного цвета показывают разные повторяющиеся единицы. В зависимости от природы процесса полимеризации и относительного содержания различных химических групп возможны различные способы размещения этих групп в полимере. Для случая, показанного на рис. 4.9, *a*, повторяющиеся

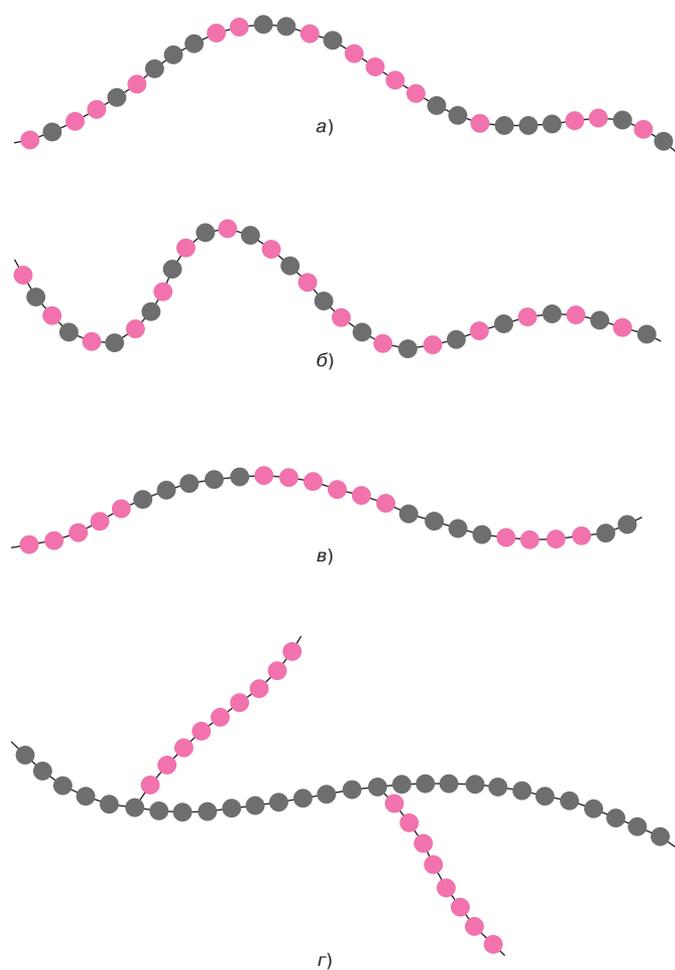
единицы различного типа разбросаны вдоль цепи случайным образом. Такой сополимер называют **статистическим**. В **альтернирующем** сополимере, как это следует из его названия, две единицы различных типов располагаются вдоль цепи, чередуясь друг с другом (4.9, б). В **блок-сополимере** единицы одного типа собираются в блоки, которые раздельно существуют вдоль полимерной цепи (рис. 4.9, в). И, наконец, боковые гомополимерные цепочки могут присоединяться к основной цепи, построенной из единиц другого типа. Такие сополимеры называют **графт-** (или привитыми) сополимерами (рис. 4.9, г).

При расчете степени полимеризации сополимера, величина m в формуле (4.6) заменяется на среднее значение \bar{m} , которое определяется следующим образом:

$$\bar{m} = \sum f_j m_j, \quad (4.7)$$

где f_j и m_j обозначают, соответственно мольную долю и молекулярный вес повторяющихся единиц типа j в полимерной цепочке.

Синтетические каучуки, подробно обсуждаемые в разделе 13.13, обычно представляют собой сополимеры. Химическое строение повторяющихся единиц в таких материалах показано в табл. 4.5.



статистические
сополимеры
альтернирующие
сополимеры
блок-сополимеры

графт-сополимеры

Средний
молекулярный вес
повторяющейся
единицы
в сополимере

Рис. 4.9. Схематическое изображение сополимеров различного типа: а — статистические; б — альтернирующие; в — блок; г — графт-сополимеры (кружочки разного цвета указывают на различные по природе повторяющиеся единицы)

Таблица 4.5. Химическое строение повторяющихся единиц мономеров, используемых в производстве синтетических каучуков

Наименование	Химическое строение	Наименование	Химическое строение
Акрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	Изопрен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Стирол	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	Изобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Бутадиен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Диметилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Хлоропрен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$		

Так, широко распространены сополимеры стирола с бутадиеном (СБ-резины), из которых, в частности, изготавливают автомобильные шины. Другой пример статистического сополимера — нитрильный каучук, представляющий собой сополимер акрилонитрила и бутадиена. Это высокоэластичный материал, который стоек к набуханию в органических растворителях. Из него делают шланги для подачи бензина. Ударопрочный полистирол — это блок-сополимер, состоящий из чередующихся блоков стирола и бутадиена. Блоки, образованные высокоэластическим компонентом, препятствуют разрастанию трещин при ударных нагрузках.

4.11. КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры могут существовать в кристаллическом состоянии. Однако поскольку полимеры состоят из длинноцепочечных молекул, а не атомов или ионов, в отличие от металлов и керамики, атомная структура кристаллов в полимерах оказывается несколько более сложной. Мы говорим о **кристалличности полимеров** как о способе укладки молекулярных цепей, который приводит к возникновению порядка в расположении атомов. Структуру кристаллов полимеров можно описать в терминах размеров элементарных ячеек, которые оказываются довольно сложными. Так, например, на рис. 4.10 представлена элементарная ячейка полиэтилена и изображено строение молекулярной цепи. Строение ячейки можно отнести к типу ортогональной геометрии (см. табл. 3.6). Однако молекулярная цепь, конечно, выходит за пределы единичной ячейки, показанной на рисунке.

Молекулярные вещества, состоящие из маленьких молекул (например, вода или метан), находятся целиком либо в кристаллическом состоянии (как в твердом теле), либо в аморфном состоянии (как в жидкости). Полимерные молекулы вследствие их размеров и зачастую сложного строения могут кристаллизоваться лишь частично, образуя частично- или полукристалличе-

**кристалличность
полимеров**

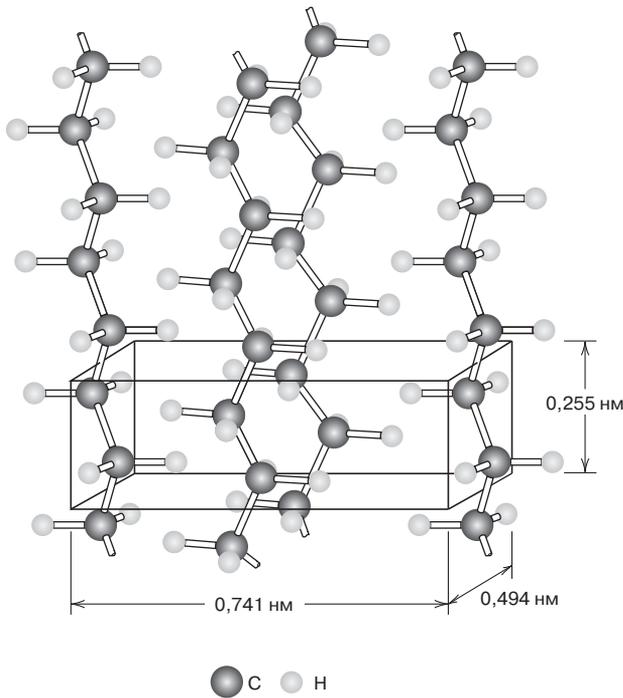


Рис. 4.10. Укладка молекулярных цепей полиэтилена в единичной ячейке (заимствовано из *C.W. Bunn, Chemical Crystallography, Oxford University Press, Oxford, 1945, p. 233*)

ские материалы, в которых закристаллизованные области диспергированы в остающемся аморфном материале. Любые нарушения регулярного строения цепи или отклонения от линейности расположения цепи приводят к образованию аморфных областей. Эта ситуация довольно обычна, поскольку любые перегибы, образование петель и свертывание цепей препятствует правильной укладке каждого участка любой цепи. На степень кристалличности также влияют любые другие структурные дефекты.

Степень кристалличности может варьироваться от полностью аморфного материала до почти полностью (практически до 95%) кристаллического тела. Металлы, напротив, почти нацело закристаллизованы, а керамика представляет собой либо почти полностью кристаллические, либо некристаллические материалы. Частично кристаллические полимеры в этом отношении аналогичны двухфазным металлическим сплавам, которые будут обсуждаться в последующих главах.

Плотность кристаллических полимеров выше, чем аморфных для одного и того же материала с тем же молекулярным весом, поскольку полимерные цепи в кристалле уложены более плотно, чем в аморфном веществе. Тогда можно оценить весовую степень кристалличности, исходя из измерений плотности, а именно:

$$\% \text{ кристалличности} = \frac{\rho_c (\rho_s - \rho_a)}{\rho_s (\rho_c - \rho_a)} \times 100\%, \quad (4.8)$$

где ρ_s — плотность вещества, для которого определяется процент кристалличности; ρ_c — плотность идеального кристалла; ρ_a — плотность полностью аморфного вещества. При этом значения ρ_c и ρ_a должны измеряться независимыми методами.

Степень кристалличности полимера зависит от скорости охлаждения при отверждении, а также от конфигурации полимерной цепи. При кристаллизации при охлаждении после перехода через температуру плавления поли-

Процент кристалличности (в частично кристаллических полимерах) — зависимость от плотности и значений плотности кристаллического и аморфного полимера

мерные цепи, которые находились в статистическом беспорядке и образовывали межцепные зацепления, должны перейти в упорядоченное состояние. Для того чтобы это произошло, необходимо определенное время, в течение которого цепи перемещаются и распрямляются.

Химическое строение, равно как и конфигурация цепей, влияют на способность полимера кристаллизоваться. Кристаллизации не способствует разнородность строения полимерной цепочки, и сложное строение повторяющихся единиц (как, например, в полиизопрене). Если же полимеры имеют простое химическое строение, как, например, полиэтилен или политетрафторэтилен, то их кристаллизацию предотвратить очень сложно, даже при высокой скорости охлаждения.

На кристаллизацию линейных цепей довольно легко повлиять, поскольку существуют возможности регулирования строения цепи. Так, при наличии боковых ответвлений трудно достичь высоких степеней кристалличности, а если разветвленность высока, то кристаллизация исключается полностью. Большинство сетчатых и сшитых полимеров не могут кристаллизоваться, поскольку поперечные сшивки препятствуют движениям цепей, которые необходимы для организации регулярной структуры. Лишь немногие сшитые полимеры частично кристаллизуются. Что касается стереоизомеров, то атактические полимеры кристаллизуются с большим трудом. Однако изотактические и синдиотактические полимеры склонны к кристаллизации вследствие того, что регулярность расположения боковых групп способствует правильной укладке соседних макромолекул. Также, чем массивнее или крупнее боковые группы, тем в большей степени затруднена кристаллизация.

В случае сополимеров, чем выше неоднородность в расположении повторяющихся структурных единиц по цепи, тем сильнее тенденция к исключению возможности кристаллизации. Альтернирующие и блок-сополимеры склонны к кристаллизации в большей мере, в то время как статистические и графт-сополимеры, как общее правило, представляют собой аморфные вещества.

Физические свойства полимеров в большей или меньшей степени зависят от степени кристалличности. Кристаллические полимеры отличаются более высокой прочностью, менее склонны к растворению и размягчению при нагревании. Некоторые свойства различных полимеров будут обсуждены в последующих главах.

Контрольный вопрос 4.5

- а) Сравните аморфное и кристаллическое состояния металлов и полимеров.
- б) Сравните некристаллическое состояние полимеров и керамических стекол

4.12. ПОЛИМЕРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

кристаллиты

Предполагается, что частично кристаллический полимер состоит из небольших кристаллических образований (**кристаллитов**), каждое из которых имеет строгую ориентацию цепей, причем кристаллиты погружены в аморфную матрицу, в которой цепи ориентированы статистически. Структуру кристаллических областей можно определить, исследуя полимерные монокристаллы, которые выращиваются из разбавленных растворов полимеров. Такие кристаллы имеют правильную форму и построены из тонких пластин (или ламелей) толщиной 10–20 нм и длиной порядка 10 мкм. Очень часто пластины образуют многослойную структуру, как это показано на электронной микрофотографии монокристалла полиэтилена на рис. 4.11.

Молекулярные цепи выходят из пластин и, изгибаясь, возвращаются в них, так что на торцах образуются складки. Такая структура, называемая

ЗАДАЧА 4.2. Расчет плотности и степени кристалличности полиэтилена

- а) Рассчитайте плотность полностью закристаллизованного полиэтилена. Орторомбическая единичная ячейка полиэтилена показана на рис. 4.10; каждая ячейка содержит эквивалент двух повторяющихся групп этилена.
- б) Используя результат, полученный в ответе на вопрос (а), рассчитайте степень кристалличности образца полиэтилена, плотность которого равна $0,925 \text{ г/см}^3$. Плотность полностью аморфного полиэтилена примите равной $0,870 \text{ г/см}^3$.

Решение

а) Формула (3.3), полученная в гл. 3 для определения плотности металлов, также пригодна для полимерных материалов и может быть использована для ответа на поставленный вопрос. Расчетная формула записывается таким же образом, что и ранее:

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A},$$

где n представляет собой число повторяющихся единиц в единичной ячейке (для полиэтилена $n=2$); A — молекулярный вес повторяющейся единицы, который для полиэтилена составляет:

$$A = 2(A_C) + 4(A_H) = 2(12,01 \text{ г/моль}) + 4(1,008 \text{ г/моль}) = 28,05 \text{ г/моль}.$$

Величина объема элементарной ячейки V_c вычисляется просто как произведение длин трех ребер, а именно:

$$V_c = (0,741 \text{ нм})(0,494 \text{ нм})(0,255 \text{ нм}) = (7,41 \cdot 10^{-8} \text{ см})(4,94 \cdot 10^{-8} \text{ см}) \times (2,55 \cdot 10^{-8} \text{ см}) = 9,38 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3/\text{ед. ячейка}.$$

Подставляя в формулу (3.5) и используя приведенные выше значения n и A , получаем:

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A} = \frac{(2 \text{ ед})(28,15 \text{ г/см}^3)}{(9,33 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3/\text{ед. ячейка})(6,023 \cdot 10^{23} \text{ ед/моль})} = 0,998 \text{ г/см}^3.$$

- б) Теперь воспользуемся формулой (4.8) для того, чтобы рассчитать процент кристалличности разветвленного полиэтилена, исходя из следующих значений параметров: $\rho_c = 0,988 \text{ г/см}^3$, $\rho_a = 0,870 \text{ г/см}^3$ и $\rho_s = 0,925 \text{ г/см}^3$.

$$\begin{aligned} \% \text{ кристалличности} &= \frac{\rho_c (\rho_s - \rho_a)}{\rho_s (\rho_c - \rho_a)} \times 100\% = \\ &= \frac{0,988 \text{ г/см}^3 (0,925 \text{ г/см}^3 - 0,870 \text{ г/см}^3)}{0,925 \text{ г/см}^3 (0,988 \text{ г/см}^3 - 0,870 \text{ г/см}^3)} \times 100\% = 46,4\%. \end{aligned}$$

складчатой моделью, схематично показана на рис. 4.12. Каждая пластина состоит из большого числа молекул. Но в любом случае средняя длина цепи много больше, чем толщина пластины.

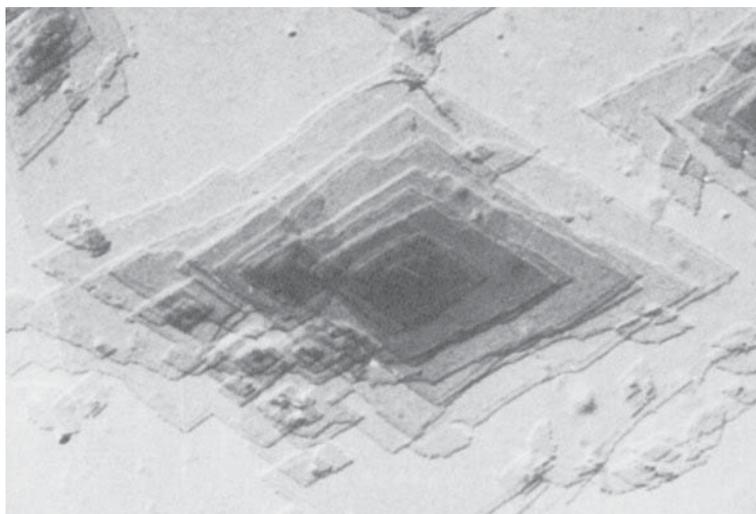
Многие полимеры, кристаллизующиеся в объеме из расплава, частично кристаллические и их кристаллическая структура формируется в виде **сферолитов**. В соответствии с названием сферолиты растут в виде почти сферических образований. Электронная микрофотография одного такого сферолита, полученного при исследовании кристаллизации натурального каучука, показана на снимке-заставке, открывающем настоящую главу.

Сферолиты состоят из агрегатов кристаллитов (ламелей), построенных из сложных цепей, и образующих ленточные структуры. Как уже говорилось, толщина кристаллитов составляет величины порядка 10 нм. Они распространяются в радиальном направлении от общего центра, в котором произошло

складчатая модель

сферолиты

Рис. 4.11. Электронная микрофотография монокристалла полиэтилена 20 000. (Займствовано из A. Keller, R.H. Doremus, B.W. Roberts, D. Turnbull (Editors), *Growth and Perfection of Crystals*, General Electric Company and John Wiley & Sons, Inc., 1958, p. 498/)



образование зародыша. На просвечивающей электронной микрофотографии эти ламели видны в форме тонких белых линий.

Детальная структура сферолитов схематически показана на рис. 4.13. Здесь выделены индивидуальные ламелярные кристаллы, образованные складчатыми цепями и разделенные аморфными прослойками. Цепи, образующие связи между соседними ламелями, проходят через эти аморфные области.

По мере приближения процесса кристаллизации внутри сферолитов к возможному пределу происходит взаимопроникновение соседних сферолитов с образованием более или менее плоских границ. До этого момента сохраняется структура сферолитов. Эти границы хорошо видны на рис. 4.14, который представляет собой микрофотографию полиэтилена, сделанную в скрещенных поляридах. В каждом сферолите образуется характерный мальтийский крест. Полосы или кольца в сферолите появляются в результате поворота ламелярных кристаллов, образующих растущие от центра ленты.

Сферолиты в полимерах можно трактовать как аналоги зерен в поликристаллических металлах и керамиках. Однако, как об этом говорилось выше, каждый сферолит состоит из ламелярных кристаллов и включает в себя аморфные области. Сферолитная структура образуется при кристаллизации из расплавов таких полимеров как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, политетрафторэтилен и нейлон.

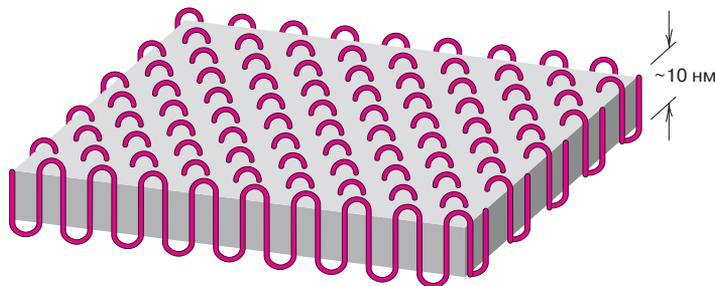


Рис. 4.12. Складчатая модель пластинчатого кристаллита полиэтилена

Рис. 4.13. Схема, показывающая детальное строение сферолита

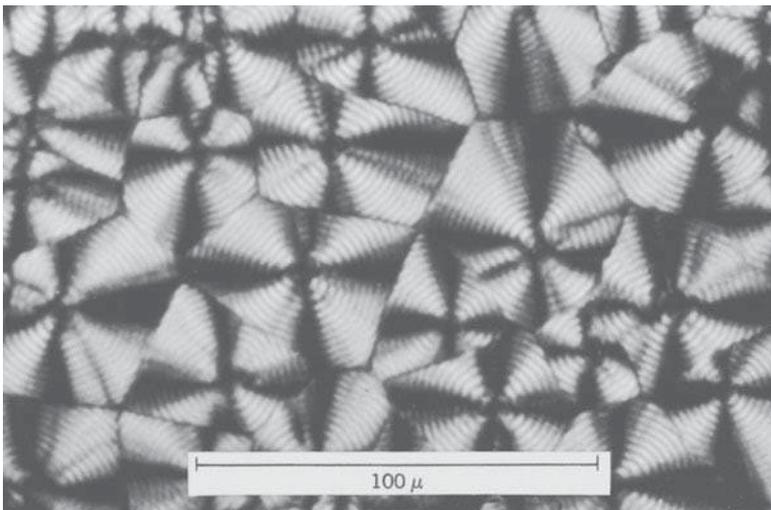
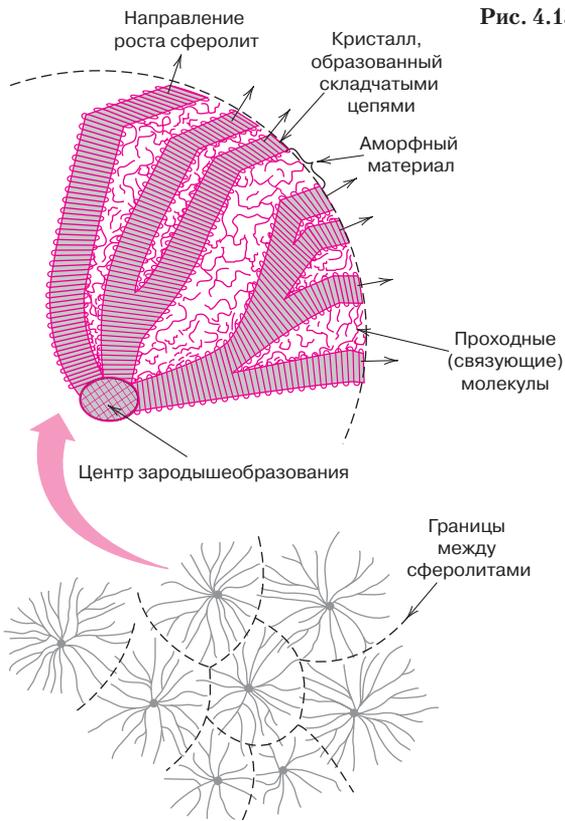


Рис. 4.14. Электронная микрофотографии, полученная в проходящем свете с использованием скрещенных поляризов. Демонстрация сферолитной структуры в полиэтилене. Видны плоские границы между соседними сферолитами и появление мальтийского креста внутри сферолита. 525 (с разрешения *F. P. Price, General Electric Company*)

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Углеводородные молекулы

Полимерные молекулы

Химия полимерных молекул

Большая часть полимерных материалов образована очень большими молекулами, имеющими строение в виде цепочки с присоединенными к ней различными атомами (O, Cl и др.) или органическими группами (метиловой, этиловой, фенильной и др.). Эти макромолекулы построены из большого количества маленьких единиц, повторяющихся вдоль цепи. Выше были приведены химические формулы повторяющихся единиц простейших полимеров — полиэтилена, политетрафторэтилена, поливинилхлорида, полипропилена.

Молекулярный вес

Молекулярный вес высокомолекулярных полимеров может превышать миллион. Поскольку молекулы в материале обладают различными молекулярными весами, необходимо вводить в рассмотрение распределение по молекулярным весам. Молекулярные веса часто характеризуются через их среднечисловое и средневесовое значения. Длину цепи можно также охарактеризовать по средней степени полимеризации, т. е. числу повторяющихся единиц в молекуле.

Размеры молекулы

Структура молекулы

Конфигурация молекулы

Сополимеры

Выше были обсуждены характеристики молекулярной структуры, которые влияют на свойства полимеров. При вращении, образовании изгибов, колец и петель на контуре макромолекулы возникают межмолекулярные зацепления.

Молекулярная структура может быть линейной, разветвленной, сшитой и сетчатой. Кроме того, возможно существование изотактических, синдиотактических, атактических стереоизомеров, а также *цис*- и *транс*-геометрических форм. Сополимеры могут быть статистическими, альтернирующими, блочными и графт-сополимерами.

Термопластичные и термореактивные полимеры

По отношению к их поведению при высоких температурах полимеры делятся на термопластичные и термореактивные. Полимеры первого типа имеют линейную структуру, они размягчаются при нагревании и становятся твердыми при охлаждении. В противоположность этому термореактивные полимеры получают в виде твердых материалов и не размягчаются при нагревании. Они обладают сетчатой или сшитой структурой.

Кристалличность полимеров

Полимерные кристаллы

При регулярной укладке молекулярных цепей возникает возможность образования кристаллов. Полимерные материалы могут быть полностью аморфными, но в них возможно возникновение некоторой степени кристалличности. Кристаллические и аморфные области перемешаны между собой. Кристаллизации способствует химически простой состав полимера, в котором цепи обладают регулярным и симметричным строением.

Во многих кристаллизующихся полимерах возникают сферолиты, построенные из растущих из общего центра лент ламеллярных кристаллов, образованных складчатыми цепями.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Альтернирующие сополимеры	Повторяющаяся единица
Атактические сополимеры	Полимер
Бифункциональность	Разветвленные полимеры
Блок-сополимеры	Сетчатый полимер
Гомополимер	Синдиотактическая конфигурация
Графт-сополимер	Сополимер
Изомерия	Статистический сополимер
Изотактическая конфигурация	Степень полимеризации
Кристаллит	Стереои́зомерия
Кристалличность полимера	Сферолит
Линейный полимер	Сшитый полимер
Макромолекула	Термопластичный полимер
Модель складчатых цепей	Термореактивный полимер
Молекулярная структура	<i>Транс</i> - (структура)
Молекулярный вес	Трехфункциональность
Мономер	Функциональность
Насыщенная связь	Химия молекулы
Ненасыщенная связь	<i>Цис</i> - (структура)

ЛИТЕРАТУРА

Baer, E., "Advanced Polymers," *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 178–190.

Carraher, C.E., Jr., *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*, 6th edition, Marcel Dekker, New York, 2003.

Cowie, J.M.G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd edition, Chapman and Hall (USA), New York, 1991.

Engineered Materials Handbook, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.

McCrum, N.G., C.P. Buckley, and C.B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1997. Chapters 0–6.

Rodriguez, F., C. Cohen, C.K. Ober, and L. Archer, *Principles of Polymer Systems*, 5th edition, Taylor & Francis, New York, 2003.

Rosen, S.L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2nd edition, Wiley, New York, 1993.

Rudin, A., *The Elements of Polymer Science and Engineering*, 2nd edition, Academic Press, San Diego, 1999.

Sperling, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2006.

Young, R.J. and P. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2nd edition, Chapman and Hall, New York, 1991.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Молекулярный вес

4.1. Рассчитайте молекулярные веса повторяющихся единиц в (а) политетрафторэтилене и (б) полиамиде 6,6.

4.2. а) Рассчитайте молекулярный вес повторяющейся единицы в полипропилене.

б) Найдите величину среднечислового молекулярного веса образца полипропилена со степенью полимеризации 15 000.

4.3. Ниже приведена таблица, в которой собраны результаты измерений молекулярно-весовых

вого распределения для образца политетрафторэтилена

Диапазон молекулярных весов, г/моль	x_i	w_i
10 000–20 000	0,03	0,01
20 000–30 000	0,09	0,04
30 000–40 000	0,15	0,11
40 000–50 000	0,25	0,23
50 000–60 000	0,22	0,24
60 000–70 000	0,14	0,18
70 000–80 000	0,08	0,12
80 000–90 000	0,04	0,07

Рассчитайте (а) среднечисловой молекулярный вес; (б) средневесовой молекулярный вес; (в) степень полимеризации.

4.4. Можно ли получить образец поливинилхлорида со следующими молекулярными характеристиками и степенью полимеризации 1120? Объясните, почему «да» или почему «нет».

Диапазон молекулярных весов, г/моль	x_i	w_i
8000–20 000	0,02	0,05
20 000–32 000	0,08	0,15
32 000–44 000	0,17	0,21
44 000–56 000	0,29	0,28
56 000–68 000	0,23	0,18
68 000–80 000	0,16	0,10
80 000–92 000	0,05	0,03

Форма молекул

4.5. Полная длина линейной макромолекулы L зависит от длины связей между атомами основной цепи d , числа атомов в основной цепи N и угла, образованного соседними связями θ и выражается формулой

$$L = Nd \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (4.9)$$

Далее, среднее расстояние между концами полимерной цепи r (показанное на рис. 4.6) вычисляется следующим образом:

$$r = d\sqrt{N}. \quad (4.10)$$

Среднечисловой молекулярный вес образца полиэтилена равен 300 000 г/моль.

Найдите средние значения L и r для этого образца.

Молекулярная конфигурация

4.6. Изобразите участок полимерной цепи полипропилена — (а) синдиотактического; (б) атактического; (в) изотактического.

Используйте двумерные схемы, приведенные в сноске 1 на с. 129.

Термопластичные и термореактивные полимеры

4.7. Сопоставьте термопластичные и термореактивные полимеры (а) на основе изменения их механических свойств при нагревании; (б) в соответствии с возможным молекулярным строением.

Сополимеры

4.8. Среднечисловой молекулярный вес альтернирующего сополимера акрилонитрила с бутадиеном равен 1 000 000 г/моль.

Определите число повторяющихся единиц акрилонитрила и бутадиена в цепи.

4.9. Известно, что среднечисловое значение молекулярного веса альтернирующего сополимера равно 100 000 г/моль и степени полимеризации составляет 2210. Пусть одна из повторяющихся единиц образована этиленом. Состоит ли другая повторяющаяся единица из звеньев стирола, пропилена, тетрафторэтилена или винилхлорида? Объясните ваш ответ.

4.10. Сополимер состоит на 35% из этилена и на 65% из пропилена. Его свойства близки к свойствам натурального каучука. Определите, каковы доли фракций повторяющихся единиц обоих типов в этом сополимере.

Кристалличность полимеров (молекулярная структура)

4.11. Кратко объясните, какова тенденция влияния молекулярного веса на кристалличность полимеров.

4.12. Для каждой из перечисленных ниже пар полимеров определите:

1) можно ли сказать, какой из этих полимер более склонен к кристаллизации;

2) объясните основания для вашего ответа;

3) если такое сравнение провести невозможно, объясните, почему;

а) линейный синдиотактический полипропилен и сшитый *цис*-изопрен;

б) блочный сополимер акрилонитрила с изопреном и графт-сополимер хлоропрена и изобутилена.

4.13. Плотность полностью кристаллического полиамида 6,6 при комнатной температуре равна 1,213 г/см³. Элементарная ячейка этого полимера триклинная со следующими параметрами:

$$a = 0,497 \text{ нм}; \quad b = 0,547 \text{ нм}; \quad c = 1,739 \text{ нм};$$

$$\alpha = 48,4^\circ; \quad \beta = 76,6^\circ; \quad \gamma = 62,5^\circ.$$

Объем такой ячейки $V_{\text{кри}}$ рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{кри}} = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}.$$

Определите число повторяющихся единиц, приходящихся на одну ячейку.

4.14. Значения плотности и процента кристалличности двух образцов полипропилена таковы:

ρ , г/см ³	Кристалличность, %
0,904	62,8
0,895	54,4

а) Рассчитайте плотность полностью закристаллизованного и полностью аморфного полипропилена;

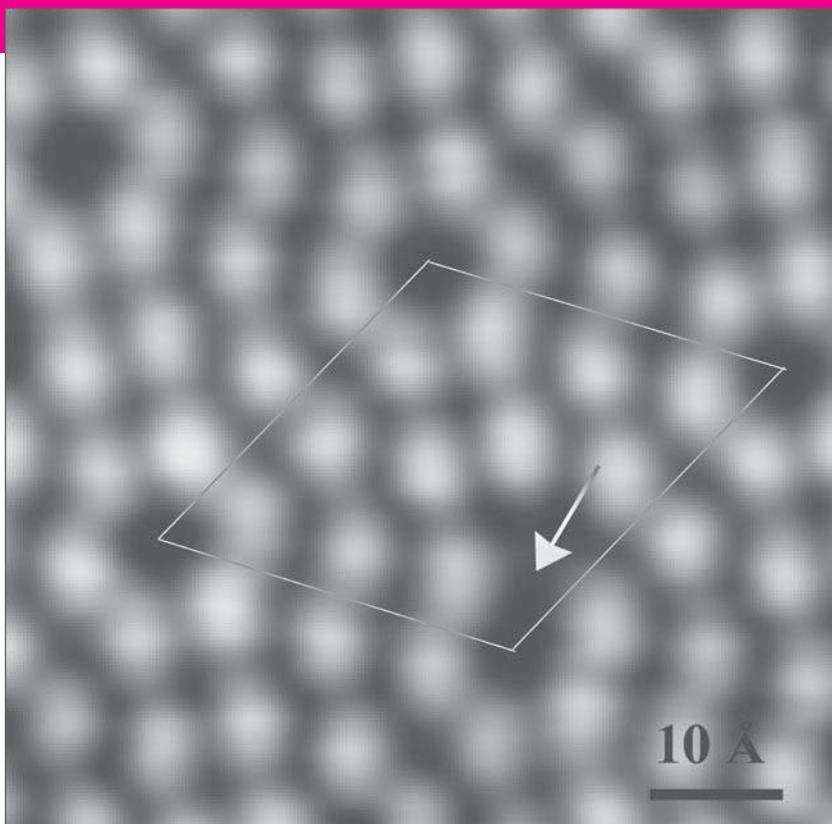
б) Определите плотность образца, если его степени кристалличности составляет 74,6%.

Глава 5. ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

На фотографии, полученной с помощью сканирующего туннельного электронного микроскопа, показана плоскость $(111)^1$ кремния. Стрелка указывает на положение атома кремния, который был удален с помощью вольфрамового манипулятора с наноголовкой. Положение, в котором отсутствует атом, представляет собой поверхностный аналог дефекта в виде вакансии в объеме кристаллической решетки материала.

Увеличение $\times 20\,000\,000$.

(С разрешения D.Huang, Stanford University)



ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРОВ?

Свойства многих материалов в сильной степени зависят от наличия дефектов в их структуре. Поэтому очень важно знать, какие типы дефектов возможны и какую роль они играют в поведении материалов. Так, например, механические свойства чистых металлов очень значительно изменяются при добавлении к ним другого вещества (т. е. дефектов в виде посторонних атомов). Прочность и твердость латуни (70% меди и 30% цин-

ка) намного выше, чем чистой меди (см. раздел 8.10). Интегральные схемы в микроэлектронике, используемые в компьютерах, калькуляторах и многих домашних приборах, могут функционировать благодаря тому, что определенные добавки в строго контролируемых концентрациях вводятся в конкретные локальные области полупроводниковых материалов (разделы 12.11 и 12.15).

¹ Плоскость, показанная на фотографии, определяется как «Si(111)-7×7» реконструированная поверхность. Характер укладки атомов кремния на поверхности отличается от того, каким образом уложены атомы на эквивалентной поверхности в объеме материала (т. е. плоскость на поверхности была «реконструирована» путем смещения атомов). Обозначение «7×7» относится к величине смещения. Алмазоподобная форма, изображенная на рисунке, соответствует единичной ячейке для этой «7×7» структуры.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Опишите вакансии и внутренние дефекты в кристаллах.
2. Рассчитайте равновесное значение количества вакансий в материале при некоторой температуре и заданных значениях констант.
3. Назовите два типа твердых растворов и дайте описание и/или приведите схематическое изображение каждого из них.
4. Назовите и опишите восемь различных ионных точечных дефектов, которые могут присутствовать в керамических материалах.
5. Если заданы массы и атомные веса двух или большего числа элементов в металлическом сплаве, рассчитайте весовое и атомное содержание каждого из них.
6. Для каждого вида дислокаций — краевой, винтовой и смешанной:
 - а) опишите и изобразите дислокации каждого вида;
 - б) покажите расположение линии дислокаций;
 - в) укажите направление, вдоль которого распространяется дислокация.
7. Опишите атомную структуру в окрестности (а) границ зерен; (б) границы двойникования.

5.1. ВВЕДЕНИЕ

До сих пор молчаливо принималось, что в пределах кристаллического материала на атомном уровне существует совершенный порядок. Однако в действительности таких идеализированных твердых тел не бывает; во всех материалах имеются различные **несовершенства**, или **дефекты**. В действительности, многие свойства материалов в сильной степени чувствительны к отклонениям от идеальной кристаллической структуры. Влияние дефектов далеко не всегда оказывается неблагоприятным и некоторые особые свойства материала можно сознательно изменять, вводя в них контролируемые количества определенных дефектов, как это будет подробнее рассматриваться в последующих главах.

Под термином «кристаллический дефект» понимается нерегулярность в построении кристаллической решетки с размерами порядка атома, которая может быть одно- и более мерной.

Классификация кристаллических дефектов часто основывается на геометрической форме или размерности дефекта. К числу некоторых характерных дефектов, рассматриваемых в настоящей главе, относятся **точечные дефекты** (связанные с расположением одного или двух атомов), линейные, или одномерные дефекты, а также межфазные дефекты, возникающие на границах, распространяющиеся в двух измерениях.

В твердых телах возможны загрязнения, так как посторонние атомы играют роль точечных дефектов.

И наконец, в этой главе будет также рассмотрена техника микроскопических исследований дефектов в структуре материалов.

**несовершенства
(дефекты)**

точечный дефект

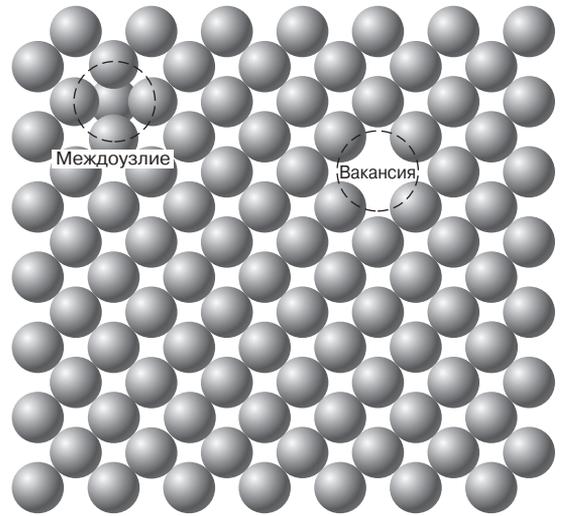
ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

5.2. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В МЕТАЛЛАХ

Простейший тип точечных дефектов — это **вакансии**, или вакантные места в кристаллической решетке, обычно занимаемые атомом, который был удален из этого места (рис. 5.1). Все кристаллические твердые тела содержат вакансии, и создать материал, в котором бы вообще отсутствовали вакансии, невозможно. Неизбежность возникновения вакансий можно объяснить, исходя из принципов термодинамики. В сущности, появление вакансий приводит к увеличению энтропии (т. е. неупорядоченность) кристалла.

вакансии

Рис. 5.1. Двумерное представление вакансий и собственных межузельных атомов (заимствовано из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, vol. 1, Structure, p. 77. 1964, John Wiley & Sons, New York.*)



Равновесное число вакансий N_v в заданном объеме материала зависит от температуры и выражается формулой:

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right). \quad (5.1)$$

В этой формуле N — это общее число мест, занимаемых атомами; Q_v — энергия, необходимая для образования вакансии; T — абсолютная температура, выраженная в Кельвинах¹; k — газовая постоянная, или **постоянная Больцмана**². Ее значение составляет $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/атом·К, или $5,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/атом·К, в зависимости от выбора единиц, в которых выражается Q_v .

Таким образом, число вакансий экспоненциально увеличивается с повышением температуры, т. е. с ростом T возрастает и величина $\exp(-Q_v/kT)$.

Для многих металлов относительное содержание вакансий N_v/N непосредственно вблизи температуры плавления составляет величины порядка 10^{-4} , так что одно место из 10 000 остается незаполненным.

Температурная
зависимость
равновесного числа
вакансий

**постоянная
Больцмана**

ЗАДАЧА 5.1. Расчет количества вакансий при заданной температуре

Рассчитайте равновесное количество вакансий в одном кубическом метре меди при 1000 °С. Энергия образования вакансии равна 0,9 эВ/атом. Атомный вес меди 63,5 г/моль, ее плотность при 1000 °С составляет 8,40 г/см³.

Решение

Задача решается с помощью формулы (5.1). Прежде всего, однако, необходимо найти значение N — число мест, занимаемых атомами в 1 м³. Исходя из величины атомного веса A_{Cu} , ее плотности ρ и числа Авогадро N_A , находим

$$N = \frac{N_A \rho}{A_{Cu}} = \frac{(6,02 \cdot 10^{23} \text{ атом/моль})(8,4 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3)}{63,5 \text{ г/моль}} = 8,0 \cdot 10^8 \text{ атом/м}^3. \quad (5.2)$$

Отсюда находим, что число вакансий при 1000 °С (1273 К) составляет

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) = (8,0 \cdot 10^{28}) \exp\left[-\frac{(0,9)}{(8,62 \cdot 10^{-5})(1273)}\right] = 2,2 \cdot 10^{25} \text{ вакансий/м}^3.$$

¹ Абсолютная температура, выраженная в Кельвинах (К), равна температуре в °С плюс 273.

² Постоянная Больцмана, пересчитанная на моль вещества, представляет собой газовую постоянную R , которая равняется 8,31 Дж/моль·К.

В последующем будет показано, что многие характеристики материала зависят от температур экспоненциально, подобно тому, как это описывается формулой (5.1).

Собственные межузельные атомы представляют собой атомы в кристалле, которые попадают в небольшое свободное пространство внутри решетки, которое в обычных условиях остается пустым. Дефекты такого типа также показаны на рис. 1. Собственные межузельные атомы в металлах создают довольно большие искажения в окружающей их кристаллической решетке, поскольку такие атомы обычно значительно больше, чем свободное пространство, в которое они попадают. Поэтому возникновение дефектов такого рода не слишком вероятно, и они существуют в очень небольших концентрациях, которые значительно ниже, чем концентрация вакансий.

междуузлие

5.3. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КЕРАМИКАХ

Точечные дефекты, в том числе посторонние атомы, могут существовать и в керамиках. Как и в металлах, дефекты могут относиться к типу и вакансий, и межузелий. Поскольку атомы в керамиках содержатся ионы двух видов, дефекты могут возникать в любом из них. Например, в NaCl и вакансии и межузелии могут относиться к ионам как Na, так и Cl. При этом крайне маловероятно, что большое количество межузелий возникнет в структуре анионов Cl⁻. Эти анионы обладают довольно большим размером, так что остается совсем немного свободного пространства, и возникновение межузелий в этом случае потребовало бы слишком больших деформаций окружающих ионов. Вакансии катионов и анионов и межузлие катионов показаны на рис. 5.2

структурные дефекты

Выражение «**структурные дефекты**» часто используют для обозначения различных типов и концентраций дефектов в расположении атомов в керамиках. Поскольку атомы в этих материалах существуют в виде ионов, принцип электронейтральности должен соблюдаться и при наличии дефектов.

электронейтральность

Под **электронейтральностью** понимают равенство числа положительных и отрицательных зарядов в материале. Вследствие этого дефекты в керамике никогда не бывают единичными. Поэтому один из дефектов такого типа состоит в образовании пары — вакансия катиона и межузлие катиона. Образования такого типа называют **дефектами Френкеля** (рис. 5.3). Можно полагать, такие пары появляются тогда, когда катион покидает свое нормальное положение и смещается в межузловое пространство. При этом не происходит никакого изменения заряда, поскольку катион сохраняет свой положительный заряд.

дефект Френкеля

Другой тип дефектов, известный под названием **дефекта Шоттки**, встречающийся в материалах типа AX, представляет собой парную вакансию ани-

дефект Шоттки

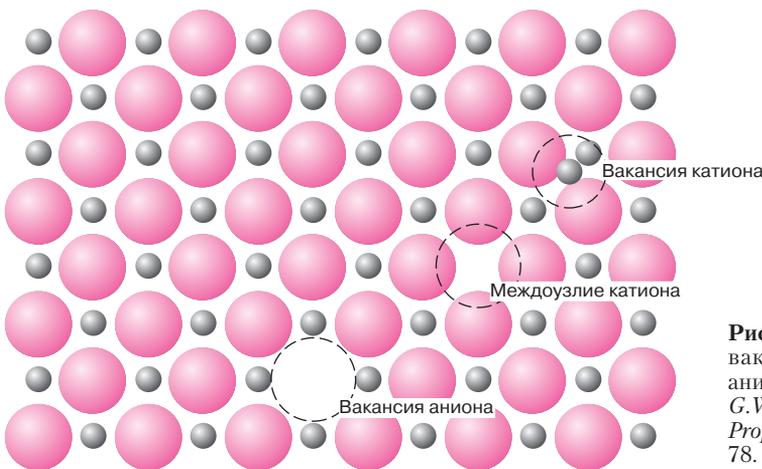
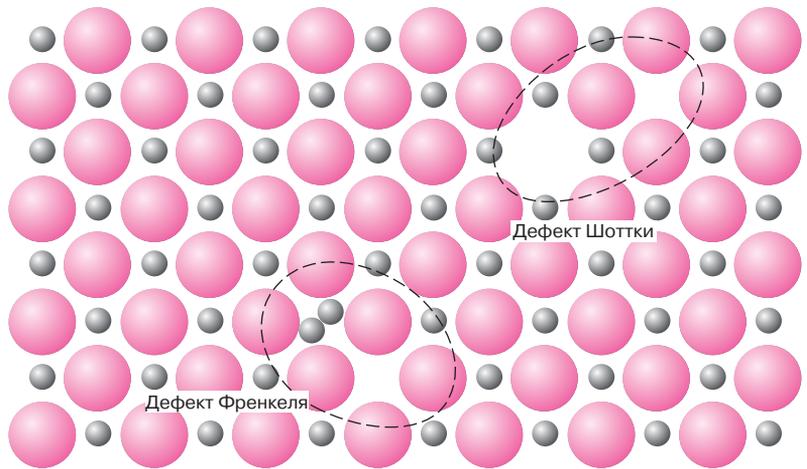


Рис. 5.2. Схематическое изображение вакансий и межузелий катионов и анионов (заимствовано из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, vol. 1, Structure, p. 78. 1964, John Wiley & Sons, New York.*)

Рис. 5.3 Схематическое изображение дефектов Френкеля и Шоттки в ионных твердых телах (заимствовано из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, vol. 1, Structure, p. 78. 1964, John Wiley & Sons, New York.*)



она и катиона. Он также схематически показан на рис. 5.3. Можно полагать, что такой дефект возникает при удалении одного катиона и одного аниона из внутренней части кристалла и их перемещении на его поверхность. Оба эти иона имеют один и тот же заряд, и поскольку число вакансий катионов и анионов одинаково, кристалл остается электронейтральным.

Отношение катионов и анионов не изменится при образовании дефектов Френкеля или Шоттки. Если никаких других дефектов не образуется, то в таком случае говорят о **стехиометрии** вещества. Под этим понимается такое состояние материала, в котором имеет место точное соответствие соотношения катионов и анионов структурной химической формуле. Например, для кристаллов NaCl стехиометрическое соотношение ионов Na^+ и Cl^- равно в точности 1:1. Керамические вещества являются нестехиометрическими, если это соотношение не выполняется.

Нестехиометрические составы могут существовать в керамике, в которой имеют место два валентных (или ионных) состояния для ионов одного типа. Пример такого материала — закись железа (вустит, FeO), поскольку железо может существовать в форме ионов Fe^{2+} или Fe^{3+} . Количество ионов разного типа зависит от температуры и давления кислорода в окружающей среде. Образование ионов Fe^{3+} нарушает электронейтральность кристалла, поскольку привносит избыточный положительный заряд +1, который должен быть скомпенсирован образованием дефекта того или иного типа. Это может происходить путем появления вакансии иона Fe^{2+} , т. е. удалением двух положительных зарядов, уравнивающих образование двух ионов Fe^{3+} (рис. 5.4).

В этом случае кристалл перестает отвечать условию стехиометричности, поскольку в нем содержится на один ион O больше, чем ионов Fe. Однако кристалл остается электронейтральным. Явления такого рода довольно обычны для оксидов железа, химическая формула которых часто записывается как Fe_{1-x}O , где символ x означает, что в кристалле присутствует небольшое количество иной фракции, указывая тем самым на отклонения от стехиометрического состава.

Контрольный вопрос 5.1

Могут ли дефекты Шоттки возникать в кристаллах K_2O ? Если могут, то кратко объясните, каковы дефекты этого типа. Если нет, то объясните, почему.

Равновесное число дефектов Френкеля или Шоттки увеличивается с ростом температуры аналогично тому, как это происходит в отношении числа

стехиометрия

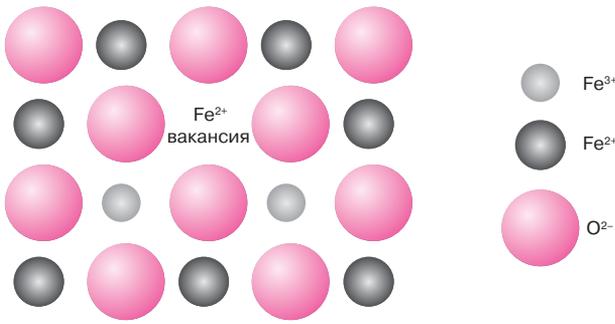


Рис. 5.4. Схематическое изображение появления вакансии Fe^{2+} в кристалле FeO , являющееся следствием образования двух ионов Fe^{3+}

вакансий (см. формулу (5.1)). Температурная зависимость числа дефектов Френкеля, как вакансий, так и междоузлий, N_{fr} , описывается формулой

$$N_{fr} = N \exp\left(-\frac{Q_{fr}}{2kT}\right). \quad (5.3)$$

Здесь Q_{fr} — энергия, необходимая для образования каждого дефекта Френкеля, а N число мест в решетке. Как и ранее, величины k и T — постоянная Больцмана и абсолютная температуры, соответственно. Коэффициент 2 в знаменателе подэкспоненциального выражения появляется потому, что для образования каждого дефекта Френкеля необходимо наличие двух дефектов (отсутствующего катиона и междоузельного катиона).

Аналогично записанному выше выражению, температурная зависимость равновесного числа дефектов Шоттки, N_s в кристаллах типа AX выражается следующим образом:

$$N_s = N \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right), \quad (5.4)$$

где Q_s — энергия, затрачиваемая на образование дефекта Шоттки.

ЗАДАЧА 5.2. Подсчитайте число дефектов Шоттки в кристаллах KCl

Рассчитайте число дефектов Шоттки в одном кубическом метре хлористого калия при 500°C . Энергия образования дефекта Шоттки равна 2,6 эВ, плотность KCl при 500°C составляет $1,955 \text{ г/см}^3$.

Решение.

Решение поставленной задачи основано на использовании формулы (5.4). Однако, прежде всего, необходимо определить n — число мест в решетке, содержащееся в 1 м^3 . Найти эту величину можно, используя модифицированную форму уравнения (5.2), а именно:

$$N = \frac{N_A \rho}{A_K + A_{Cl}}, \quad (5.5)$$

где N_A — число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ атом/моль), ρ — плотность, а A_K и A_{Cl} — атомные веса калия и хлора (т. е. 39,10 и 35,45 г/моль), соответственно. Тогда

$$N = \frac{(6,02 \cdot 10^{23} \text{ атом/моль})(1,955 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3)}{39,10 \text{ г/моль} + 35,45 \text{ г/моль}} = 1,58 \cdot 10^{28} \text{ мест/м}^3.$$

Теперь, используя полученные величины, с помощью формулы 5,4 находим N_s :

$$n_s = n \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right) = (1,58 \cdot 10^{28}) \exp\left[\frac{2,6}{(2)(8,62 \cdot 10^{-5})(500 + 273)}\right] = 5,31 \cdot 10^{19} \text{ дефектов/м}^3.$$

5.4. ПРИМЕСИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Примеси в металлах

Чистые металлы, полностью состоящие из атомов одного типа, просто не могут существовать. В них всегда присутствуют примеси или атомы другого типа, и некоторые из них образуют дефекты кристаллической решетки. На самом деле даже с помощью самой изощренной техники трудно очистить металл до содержания однопородных атомов выше 99,9999%. А при такой чистоте в одном кубическом метре вещества содержатся 10^{22} – 10^{23} посторонних атомов. Большинство обычных металлов не обладают такой чистотой и представляют собой **сплавы**, в которых атомы другого типа вводятся в заметных количествах с целью улучшить конкретные характеристики материала. Обычно сплавы создают с целью улучшить либо механические свойства материала, либо повысить его стойкость к коррозии. Например, обычно под техническим серебром имеют в виду сплав, содержащий 93,5% серебра и 7,5% меди. В нормальных условиях чистое серебро в стандартной атмосфере обладает высокой коррозионной стойкостью, но это очень мягкий материал. Добавление меди значительно повышает механическую прочность без заметного ухудшения сопротивления коррозии.

Введение посторонних атомов в металл приводит к образованию **твердого раствора** и/или формированию *новой фазы*, что определяется видом примеси, ее концентрацией и температурой. Ниже будет рассмотрен случай образования твердого раствора, а формирование новой фазы будет обсуждаться в главе 10.

Следует дать определения некоторым терминам, используемым для описания состояния примесей в веществе. Что касается сплавов, то часто употребляют такие понятия, как **растворяемое вещество** и **растворитель**. Под растворителем имеют в виду компонент, который присутствует в наибольшем количестве. Атомы такого вещества также часто называют хозяевами. «Растворяемое вещество» — это компонент, присутствующий в меньшем количестве.

Твердые растворы

Твердые растворы образуются тогда, когда атомы растворяемого вещества добавляются к атомам хозяина, и при этом сохраняется первоначальная кристаллическая структура. По-видимому, здесь целесообразно указать на аналогию с жидким раствором. Если смешать две жидкости, совместимые друг с другом (например, воду и спирт), то молекулы перемешиваются друг с другом, и образуется жидкий раствор, гомогенный по всему объему смеси. Твердый раствор также с точки зрения его композиционного состава однороден. Введенные атомы растворяемого вещества распределены статистическим образом и равномерно по объему.

Положения, в которых располагаются посторонние атомы, могут быть двух типов: они могут **замещать** атомы хозяина или **внедряться** между ними. Случай замещения атомами растворенного вещества места, занимавшегося атомами хозяина, показан на рис. 5.5.

Степень растворения постороннего вещества в основном материале определяют несколько важных факторов, а именно:

1. *Размер атомов.* Заметные количества растворяемого вещества могут поглощаться основным материалом только в том случае, если разница в размерах атомных радиусов обоих компонентов не превышает $\pm 15\%$. В противном случае атомы растворяемого вещества слишком сильно искажали бы кристаллическую решетку, и образовывали бы новую фазу.

2. *Структура кристалла.* Для того чтобы могло произойти растворение, структура кристаллической решетки обоих компонентов должна быть одинаковой.

сплавы

твердые растворы

растворитель
растворяемое
вещество

твердые растворы
замещения
твердые растворы
внедрения

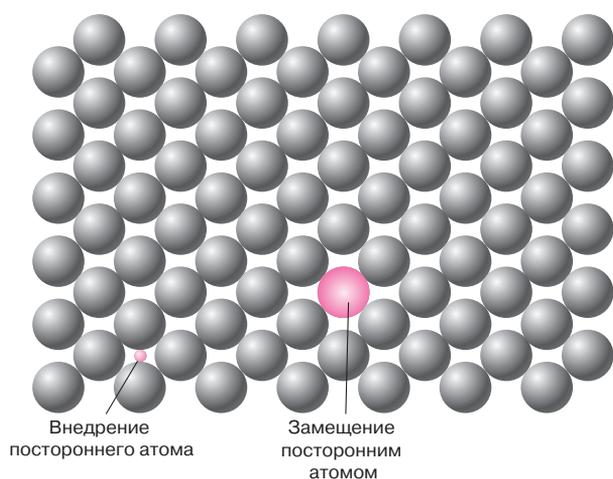


Рис. 5.5. Двумерное схематическое представление двух ситуаций, которые могут встречаться при образовании твердых растворов — замещение или внедрение (заимствовано из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, vol. 1, Structure, p. 77. 1964, John Wiley & Sons, New York.*)

3. *Электроотрицательность.* Чем больше электроположительность одного компонента и электроотрицательность другого, тем больше вероятность того, что они образуют интерметаллический компаунд, а не произойдет замещения атомов хозяина атомами растворяемого вещества.

4. *Валентность.* При прочих равных условиях тенденция одного металла растворить другой тем выше, чем больше валентность растворяемого вещества.

В качестве примера твердого раствора замещения можно привести сплав меди и никеля. Эти два элемента полностью растворимы друг в друге при любом соотношении компонентов, отвечает сформулированным выше принципам. Атомные радиусы меди и никеля равны 0,128 и 0,125 нм, соответственно оба элемента образуют гранецентрированную решетку, и их электроотрицательности равны 1,9 и 1,8 (рис. 2.7). И наконец, обычная валентность составляет +1 (хотя встречаются случаи, когда валентность равна +2), а никеля +2.

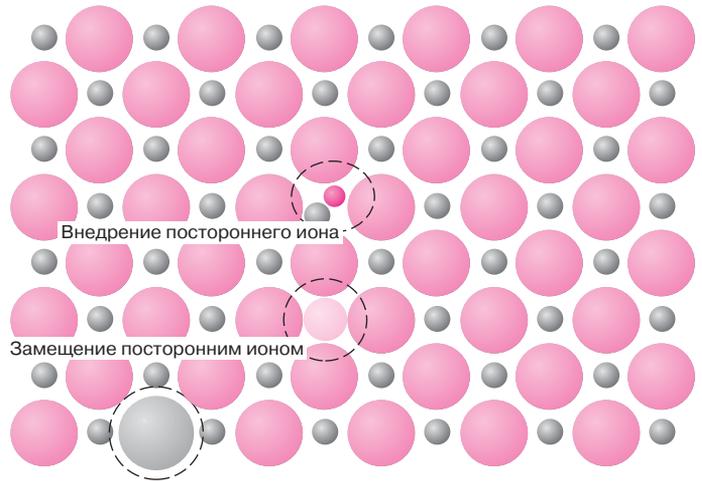
Что касается растворов внедрения, то в этом случае посторонние атомы заполняют пустоту между атомами хозяина (см. рис. 5.5). Для металлических материалов с довольно плотной упаковкой атомов эти межатомные свободные пространства сравнительно невелики. Соответственно атомные размеры постороннего вещества должны быть существенно меньшими, чем атомы хозяина. Как правило, концентрация вещества, образующего атомы внедрения, мала (не больше 10%). Но даже и небольшие атомы вещества внедрения бывают больше, чем свободные пространства в решетке хозяина, что приводит к возникновению напряжений в решетке основного вещества.

Углерод, вводимый в железо, образует твердый раствор внедрения. При этом максимальная концентрация углерода не превышает 2%. Атомный радиус углерода много меньше, чем железа — 0,071 нм по сравнению с 0,124 нм.

Примеси в керамике

Посторонние примесные атомы могут образовывать твердые растворы и в керамике, во многом так же, как и в металлах. При этом возможно образование растворов обоих типов — замещения и внедрения. Если происходит внедрение посторонних атомов, то их размер должен быть небольшим по сравнению с атомами основного вещества. Поскольку в керамике имеются как положительные, так и отрицательно заряженные ионы, замещение посторонним атомом происходит таким образом, что он занимает место иона, наиболее близкого ему по заряду, т. е. если примесный атом обычно образует катион, то и замещать он будет катион хозяина. Например, если посторонние атомы

Рис. 5.6. Схематическое изображение внедрения и замещения катионом и замещения анионом в ионном кристалле (заимствовано из W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 1, *Structure*, p. 78. 1964, John Wiley & Sons, New York; с разрешения John Wiley & Sons Inc.)



замещают ионы в хлористом натрии, то ионы Ca^{2+} и O^{2-} , скорее всего будут замещать ионы Na^+ и Cl^- соответственно.

Оба типа образования твердых растворов посторонними атомами — замещение и внедрение — показаны на рис. 5.6.

Для того чтобы примесный ион мог образовать раствор замещения или внедрения, его размер и заряд должны быть максимально близки к соответствующим характеристикам хозяина. Если посторонний ион имеет заряд, отличный от заряда иона хозяина, то эта разница должна быть скомпенсирована, чтобы сохранить электронейтральность материала в целом. Один из способов достижения этого состоит в образовании вакансий или междоузлий, как это обсуждалось выше.

ЗАДАЧА 5.3. Оцените, какие типы точечных дефектов возможны в хлористом натрии из-за присутствия ионов Ca^{2+} .

При требовании сохранения электронейтральности, образование каких точечных дефектов возможно в кристаллах NaCl при замещении ионов Na^+ на Ca^{2+} ? Какое количество дефектов образуется в расчете на один ион Ca^{2+} ?

Решение

Замещение ионов Na^+ на Ca^{2+} приводит к появлению одного избыточного положительного заряда. Достижение условия электронейтральности требует, чтобы был устранен один положительный заряд либо добавлен один отрицательный заряд. Удаление одного положительного заряда достигается образованием вакансии на месте иона Na^+ . Вместо этого может быть внедрен один отрицательный ион Cl^- . Любой из этих вариантов позволяет нейтрализовать ион Ca^{2+} . Однако, как отмечалось выше, образование дефекта такого типа крайне маловероятно.

Контрольный вопрос 5.1

Какие точечные дефекты возможны в MgO , который выступает в качестве примеси к Al_2O_3 ? Сколько ионов Mg^{2+} необходимо добавить для того, чтобы образовать эти дефекты?

5.5. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ПОЛИМЕРАХ

Понятие о точечных дефектах в полимерах несколько отлично от того, что под этим понимается в металлах и керамике. Оно определяется особенностями

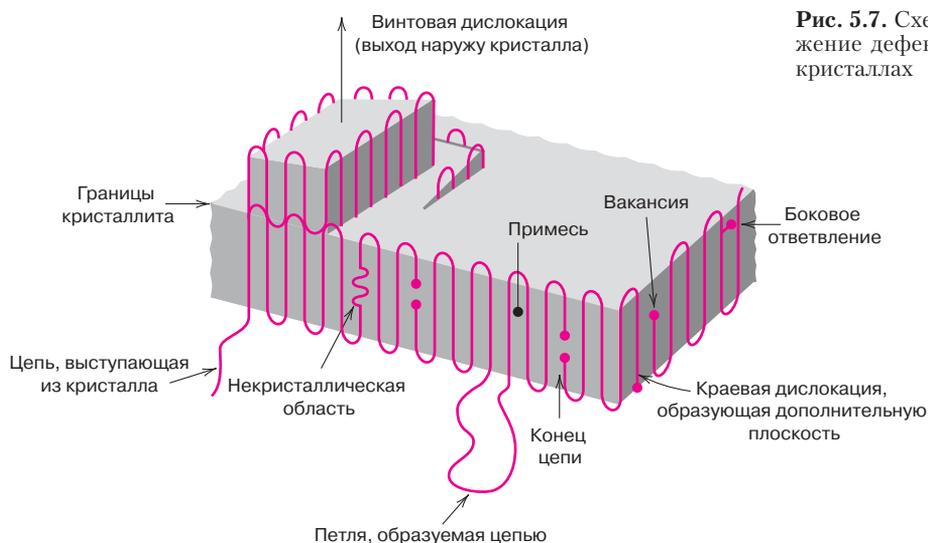


Рис. 5.7. Схематическое изображение дефектов в полимерных кристаллах

ми цепочечного строения макромолекул и строения полимерных кристаллов. Точечные дефекты, подобные наблюдаемым в металлах, могут образовываться в кристаллических областях полимеров. Таки дефекты могут быть вакансиями и проникновением атомов и ионов в межузельные области. В качестве точечных дефектов могут рассматриваться концы цепей, поскольку их химический состав отличен от строения основной цепи. Концы цепей также образуют вакансии (см. рис. 5.7).

Дополнительным источником дефектов в полимерных кристаллах могут служить разветвления макромолекул и сегменты цепей, выходящие из кристаллов. Полимерная цепочка может выходить из кристалла и вновь возвращаться в него, образуя петлю, или же может переходить в соседний кристалл, играя роль проходной макромолекулы (см. рис. 4.13). Посторонние атомы или ионы или группы атомов могут включаться в молекулярную структуру, образуя внедрения. Они могут быть также связаны с основной цепью через боковые ответвления.

5.6. СОСТАВ КОМПОЗИТОВ

Часто бывает необходимо каким-то образом обозначить **композиционный состав** материала (или концентрацию входящих в него компонентов)¹. Наиболее просто это сделать через весовые проценты (%вес.) или атомные проценты компонентов. Основа для расчета **весового процента** — это вес данного компонента в сплаве, отнесенный к общему весу материала. Для сплава, состоящего из двух гипотетических атомов (обозначаемых индексами 1 и 2), концентрация первого компонента выражается как:

$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100, \quad (5.6)$$

где m_1 и m_2 представляют собой веса (или массы) элементов 1 и 2 соответственно.

Концентрация компонента 2 вычисляется аналогичным образом.

Атомное содержание (%ат.) вычисляется как количество молей данного компонента по отношению к общему количеству молей всех элементов

композиционный состав

весовой процент

Расчет весового содержания компонент в сплаве, для сплава, состоящего из двух элементов

атомное содержание

¹ Термины *композиционный состав* или *концентрации* имеют один и тот же смысл: в настоящей книге под этим понимается относительное содержание тех или иных составляющих в сплаве, и эти термины взаимозаменяемы.

в сплаве. Количество молей данного гипотетического компонента 1, n_{m1} , находится по формуле

$$n_{m1} = \frac{m_i}{A_i}. \quad (5.7)$$

Здесь m_i и A_i выражают массу (в граммах) и атомный вес, соответственно, для элемента 1.

Концентрация, выраженная в атомных процентах, элемента 1 в сплаве, C'_1 , состоящем из элементов 1 и 2, вычисляется как¹

$$C'_1 = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \cdot 100. \quad (5.8)$$

Аналогичным образом вычисляется концентрация, выражаемая в атомных процентах, для компонента 2.

Расчет атомных концентраций может быть выполнен также, исходя из числа атомов, вместо молей, поскольку моль содержит одинаковое число атомов.

Формулы пересчета

Иногда необходимо провести пересчет состава композиций из одних единиц в другие, например, из весовых процентов в атомные. Ниже будут представлены соответствующие формулы для пересчета для смеси, состоящей из двух гипотетических компонентов, 1 и 2. При этом будут использованы введенные выше обозначения: C_1 и C_2 — весовые проценты; C'_1 и C'_2 — атомные проценты; A_1 и A_2 — атомные веса обоих компонентов соответственно. Тогда формулы пересчета будут выглядеть следующим образом:

Переход от весовых процентов к атомным процентам (в двухкомпонентном сплаве)

$$C'_1 = \frac{C_1 A_1}{C_1 A_1 + C_2 A_2} \cdot 100; \quad (5.9a)$$

$$C'_2 = \frac{C_2 A_2}{C_1 A_1 + C_2 A_2} \cdot 100. \quad (5.9b)$$

Переход от атомных процентов к весовым процентам (в двухкомпонентном сплаве)

$$C_1 = \frac{C'_1 A_1}{C'_1 A_1 + C'_2 A_2} \cdot 100; \quad (5.10a)$$

$$C_2 = \frac{C'_2 A_2}{C'_1 A_1 + C'_2 A_2} \cdot 100. \quad (5.10b)$$

Поскольку мы рассматриваем сплав, состоящий только из двух компонентов, представленные выше пересчетные формулы можно упростить, поскольку выполняются следующие условия:

$$C_1 + C_2 = 100; \quad (5.11a)$$

$$C'_1 + C'_2 = 100. \quad (5.11b)$$

Кроме того, в некоторых случаях бывает нужно перейти от весовых процентов к массовым, отнесенным к единице объема материала, т. е. от величин, представленных в %вес., к величинам, выраженным в кг/м³; такое представление особенно целесообразно использовать при рассмотрении диффузионных процессов (см. раздел 6.3). Соответствующие концентрации будут обозначаться через C с двумя штрихами, т. е. C''_1 и C''_2 , а формулы для пересчета приобретут следующий вид:

¹ Во избежание недоразумений в обозначениях и символах, используемых в настоящем разделе, величины, выражаемые в атомных процентах (отмечаемые штрихом), и массы вычисляются в граммах.

$$C_1'' = \left(\frac{C_1}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}} \right) \cdot 10^3; \quad (5.12a)$$

$$C_2'' = \left(\frac{C_2}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}} \right) \cdot 10^3. \quad (5.12б)$$

Переход от весовых процентов в массе, отнесенной к единице объема (в двухкомпонентном сплаве)

В этих формулах плотность ρ выражена в г/см³, а величины C_1'' и C_2'' получаются в кг/м³.

С помощью следующих формул можно вычислить плотность сплава ρ_{ave} и его атомный вес A_{ave} через атомные и весовые концентрации:

$$\rho_{ave} = \frac{100}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}}; \quad (5.13a)$$

Расчет плотности двухкомпонентного сплава

$$\rho_{ave} = \frac{C_1' A_1 + C_2' A_2}{\frac{C_1' A_1}{\rho_1} + \frac{C_2' A_2}{\rho_2}}; \quad (5.13б)$$

$$A_{ave} = \frac{100}{\frac{C_1}{A_1} + \frac{C_2}{A_2}}; \quad (5.14a)$$

Расчет атомного веса двухкомпонентного сплава

$$A_{ave} = \frac{C_1' A_1 + C_2' A_2}{100}. \quad (5.14б)$$

Следует заметить, что формулы (5.12)–(5.14) не всегда выполняются точно. Дело в том, что при их выводе принималось, что объем сплава в точности равен сумме объемов составляющих его индивидуальных компонентов. Однако в большинстве случаев это предположение не выполняется. Тем не менее, сделанное предположение представляет собой неплохое приближение, которое не приводит к существенным ошибкам, в особенности для разбавленных растворов и составов, которые образуют твердые растворы.

ЗАДАЧА 5.4. Покажите, каким образом получаются приведенные выше формулы для расчета составов

Выведите формулу (5.9a)

Решение.

Для упрощения расчетов примем, что массы выражены в граммах и будут обозначаться соответствующими символами со штрихом (т. е. m'). Тогда общая масса сплава, выраженная в граммах, находится как

$$M' = m'_1 + m'_2. \quad (5.15)$$

Исходя из определения концентрации C_1' (формула (5.8)) и используя выражения для n_{m1} (формула (5.7)) и аналогичное выражение для n_{m2} получим

ЗАДАЧА 5.4 (окончание)

$$C'_1 = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \cdot 100 = \frac{\frac{m'_1}{A_1}}{\frac{m'_1}{A_1} + \frac{m'_2}{A_2}} \cdot 100. \quad (5.16)$$

Эту формулу можно преобразовать с использованием массы, выраженной в грамм-эквивалентах (по формуле (5.6)), что дает

$$m'_1 = \frac{C_1 M'}{100}. \quad (5.17)$$

Подставляя это выражение и соответствующее выражение для m'_2 в уравнение (5.16), получаем:

$$C'_1 = \frac{\frac{C_1 M'}{100 A_1}}{\frac{C_1 M'}{100 A_1} + \frac{C_2 M'}{100 A_2}} \cdot 100. \quad (5.18)$$

После упрощений приходим к формуле:

$$C'_1 = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \cdot 100,$$

которая идентична уравнению (5.9, а).

ЗАДАЧА 5.5. Покажите, каким образом получаются формулы для пересчета из весовых в атомные проценты.

Определите состав (в атомных процентах) сплава, состоящего из 97 %вес. алюминия и 3 %вес. меди.

Решение

Обозначим весовые концентрации алюминия и меди, соответственно как $C_{Al} = 97$ и $C_{Cu} = 3$. Далее, подставим эти значения в уравнения (5.9а) и (5.9б):

$$\begin{aligned} C'_{Al} &= \frac{C_{Al} A_{Cu}}{C_{Al} C_{Cu} + C_{Cu} A_{Al}} \cdot 100 = \\ &= \frac{97 \cdot 63,55}{(97 \cdot 63,55) + (3 \cdot 26,98)} \cdot 100 = 98,7 \text{ \%ат.} \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} C'_{Cu} &= \frac{C_{Cu} A_{Al}}{C_{Cu} A_{Al} + C_{Al} A_{Cu}} \cdot 100 = \\ &= \frac{3 \cdot 26,98}{(3 \cdot 26,98) + (97 \cdot 63,55)} \cdot 100 = 1,30 \text{ \%ат.} \end{aligned}$$

РАЗЛИЧНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ

5.7. ДИСЛОКАЦИИ — ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ

краевые дислокации

Дислокации — это линейные или одномерные дефекты, характеризующиеся тем, что лежащие рядом с ними атомы располагаются неупорядоченно. Один тип дислокации показан на рис. 5.8. В этом случае это дополнительная часть плоскости атомов, или полуплоскость, край которой заканчивается внутри кристалла. Такой дефект называется краевой дислокацией. Это линейный

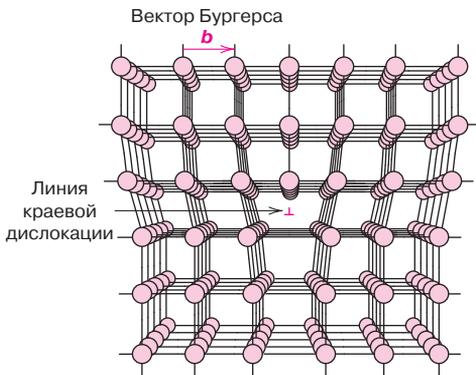


Рис. 5.8. Положение атомов вокруг краевой дислокации. Дополнительная полуплоскость атомов показана в перспективе (заимствовано из A.G. Guy, *Essentials of Material Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976, p. 153)

дефект, располагающийся вокруг линии, положение которой определено концом дополнительной полуплоскости атомов.

Линию дефектов иногда называют **линейной дислокацией**, которая для случая краевой дислокации, показанного на рис. 5.8, перпендикулярна плоскости страницы.

В окрестностях линии дислокации имеют место локализованные искажения кристаллической решетки. Атомы, располагающиеся над линией дислокации на рис. 5.8, поджимаются друг к другу, а атомы под линией дислокации раздвинуты друг относительно друга. Этот эффект отражается в легкой кривизне вертикальной плоскости атомов, поскольку она изогнута вокруг дополнительной полуплоскости. Степень искажения снижается по мере удаления от линии дислокации. Для достаточно удаленных от нее атомов кристаллическая решетка остается вполне правильной. Иногда краевые дислокации того типа (рис. 5.8) обозначают символом \perp , который также указывает на положение линии дислокации. Краевая дислокация также может образовываться полуплоскостью атомов, располагающейся у нижнего края кристалла; в этом случае она обозначается как \top .

Возможно также образование дислокации иного типа, называемое **винтовой дислокацией**. Можно полагать, что она возникает под действием сдвиговых напряжений, которые приводят к искажениям, показанным на рис. 5.9, а. Как видно, верхняя часть кристалла смещается на расстояние, равное одному атому по отношению к нижней части. Искажение структуры, возникающее при винтовой дислокации, также линейное и распространяется вдоль линии дислокации AB , показанной на рис. 5.9, б. Название винтовой дислокации связано с тем, что атомные плоскости образуют спираль или винт относительно линии дислокации. Иногда для обозначения винтовой дислокации используют обозначение ∞ .

В большинстве реально встречающихся ситуаций дислокации в кристаллических полимерах нельзя рассматривать как чисто краевые или чисто винтовые. Обычно имеют место **смешанные** типы дислокаций. Все три возможных случая показаны на рис. 5.10. Искажение решетки, возникающее вдали от обеих граней, — это дислокация смешанного типа, в которой сочетаются черты, присущие как краевым, так и винтовым дислокациям.

Величину и направление дислокаций в кристаллической решетке часто выражают с помощью **вектора Бургерса**, обозначаемого символом \mathbf{b} . Векторы Бургерса показаны на рис. 5.8 и 5.9 для краевой и винтовой дислокаций, соответственно. Тип дислокации (краевая, винтовая или смешанная) определяется относительной ориентацией линии дислокации и вектора Бургерса. Для краевой дислокации оба направления взаимно перпендикулярны (см. рис. 5.8), а для краевой дислокации — параллельны (см. рис. 5.9). В случае же смешанной дислокации они и не перпендикулярны, и не параллельны. Кроме того, даже если дислокация изменяется по направлению и природе в преде-

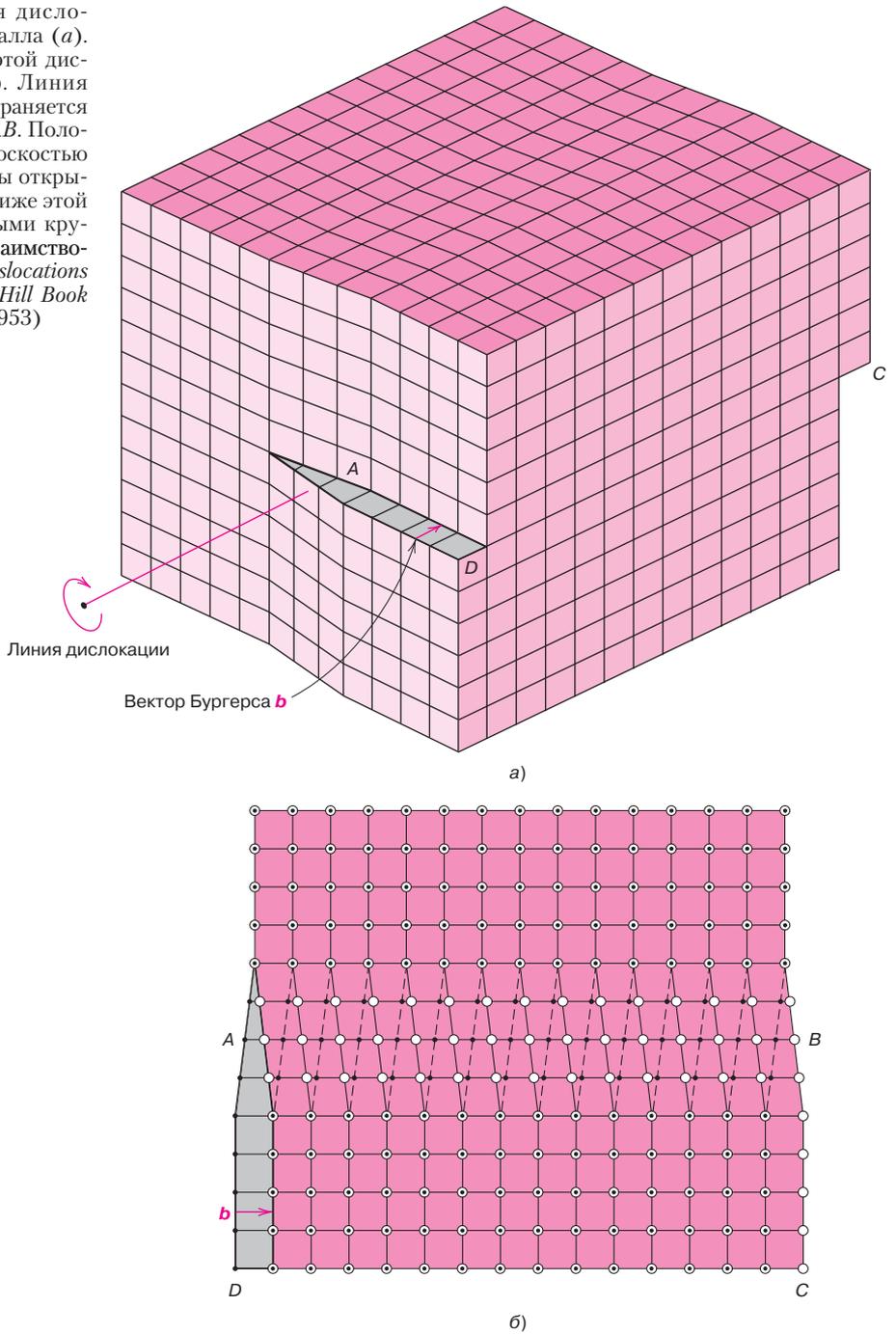
линия дислокации

винтовая дислокация

смешанные типы дислокаций

вектор Бургерса

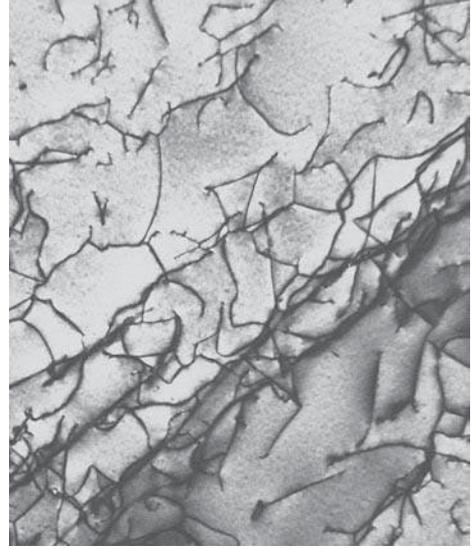
Рис. 5.9. Винтовая дислокация внутри кристалла (а). Показан также вид этой дислокации сверху (б). Линия дислокации распространяется вдоль направления AB . Положения атомов над плоскостью скольжения показаны открытыми кружочками, ниже этой линии — зачерненными кружочками (рисунок б заимствован из *W.T. Read, Dislocations in Crystals, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953*)



лах кристалла (т. е. переходит от краевой к винтовой), вектор Бургерса остается неизменным во всех точках вдоль линии дислокации. Так, например, во всех точках вдоль искривленной линии дислокации, показанной на рис. 5.10, сохраняется показанный вектор Бургерса.

Для металлических материалов вектор Бургерса для дислокации показывает кристаллографические направления, и его величина равняется межатомному расстоянию.

Рис. 5.11. Электронно-микроскопическая фотография сплава титана, полученная в съемке на просвет. Темные линии — дислокации $\times 51450$ (с любезного разрешения *M.R. Plichta, Michigan Technological University*)



Вообще говоря, все кристаллические тела содержат дислокации, которые появляются при отверждении, или вследствие пластических деформаций, или же под влиянием термических напряжений при слишком быстром охлаждении. Дислокации возникают при пластическом деформировании любых кристаллических тел, как металлов, так и керамик (см. главу 8). Они также наблюдаются в полимерных материалах, как это показано на рис. 5.7, где изображена винтовая дислокация.

5.8. ДЕФЕКТЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Дефекты на границах между двумя соприкасающимися фазами представляют собой двумерные элементы, которые разделяют области материала с различной кристаллической структурой и/или разной кристаллографической ориентацией. Эти элементы могут быть внешними поверхностями кристалла, границами зерен, межфазными границами, двойникованием границ и дефектами иного типа.

Наружные поверхности

Одним из наиболее очевидных типов границ являются поверхности, на которых заканчивается кристаллическая структура материала. Атомы, лежащие на поверхности, не связаны с максимально возможным числом соседей. Поэтому они находятся в более высоком энергетическом состоянии по сравнению с атомами, находящимися в объеме материала. Поэтому ненасыщенность связей поверхностных атомов приводит к появлению поверхностной энергии, выражаемой в расчете на единицу площади (например, Дж/м² или эрг/см²). Для того чтобы снизить эту энергию, материал стремится уменьшить, насколько это возможно, суммарную площадь поверхности. Так, например, в жидкостях капли стремятся приобрести сферическую форму. Конечно, это недостижимо в твердых телах, поскольку они жесткие.

Границы зерен

Другой тип межфазных дефектов — это границы зерен, обсуждавшиеся в разделе 3.18. Они разделяют два соседних маленьких зерна или кристаллы с различной кристаллографической ориентацией в поликристаллических

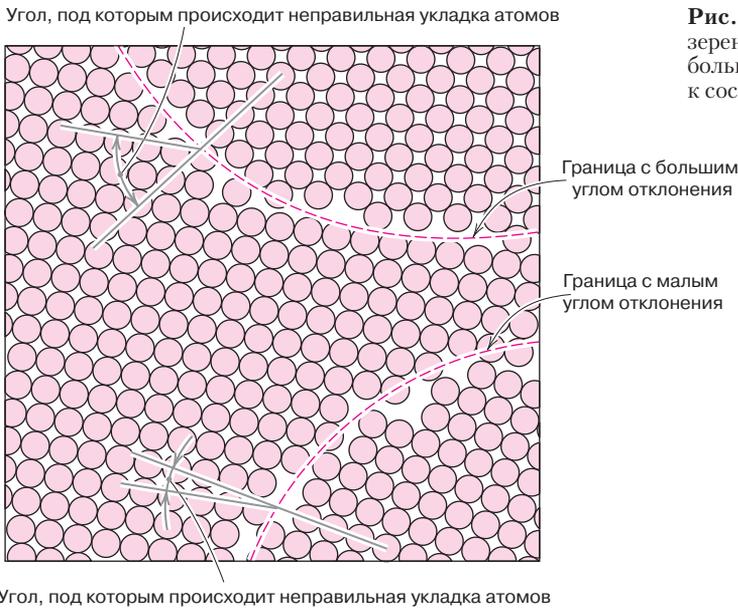


Рис. 5.12. Схематическое изображение зерен, в которых имеет место укладка под большими и малыми углами по отношению к соседнему зерну

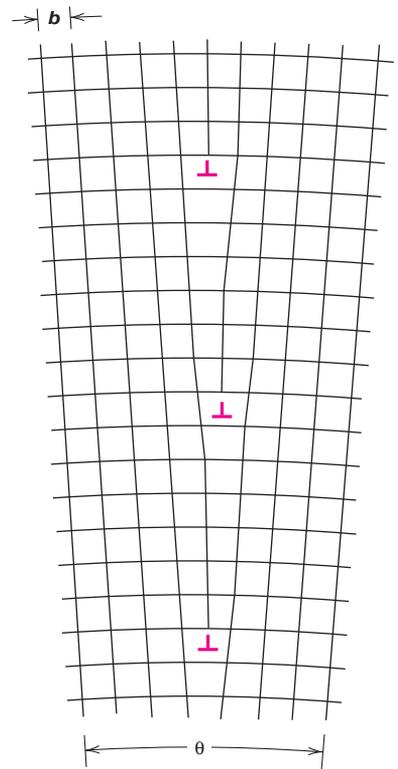
материалах. Границы зерен схематически показаны на рис. 5.12. В пределах этих границ, величина которых, вероятно, составляет всего несколько атомных размеров, имеют место неправильные укладки атомов при переходе от одной кристаллографической ориентации к другой в соседнем зерне.

Как видно из рис. 5.12, возможна вариация углов отклонения от направления правильной укладки в широких пределах. Когда отклонения происходят под небольшими углами, порядка нескольких градусов, их называют *границами с малым углом отклонения*. Такие границы могут быть описаны в терминах последовательных дислокаций. Один из простейших типов отклонений под малым углом образуется тогда, когда краевая дислокация располагается так, как это показано на рис. 5.13. Такой дефект называют *наклоном границы*. На рисунке также показан угол дезориентации θ . Если угол дезориентации параллелен границе, то происходит *двойникование границы*, которое может быть описано как совокупность винтовых дислокаций.

Связи, образуемые атомами на границах зерен, менее регулярны (поскольку расстояния межатомных связей оказываются большими), и, следовательно, появляется избыточная энергия, аналогичная поверхностной энергии, описанной выше. Величина этой энергии зависит от угла дезориентации, возрастая с увеличением угла, под которым происходит неправильная укладка атомов. Следует также заметить, что посторонние атомы сегрегируются преимущественно вдоль этих границ в силу того, что они находятся в более высоком энергетическом состоянии. Избыточная поверхностная энергия меньше для крупных зерен и крупнозернистых материалов по сравнению с мелкозернистыми структурами из-за того, что суммарная площадь поверхности в первом случае меньше. При повышении температуры происходит рост зерен вследствие тенденции к уменьшению поверхностной энергии, как это подробнее обсуждается в разделе 8.14.

Несмотря на неправильности в укладке атомов на границе зерен и отсутствие регулярных межатомных связей по границе, поликристаллические материалы обладают высокой прочностью, поскольку вдоль и через границы действуют когезионные силы. Плотность поликристаллических материалов практически совпадает с плотностью единичных кристаллов того же самого материала.

Рис. 5.13. Схема, иллюстрирующая то, каким образом вследствие распрямления краевой дислокации появляется наклон границы с углом дезориентации θ



Межфазные границы

Межфазные границы существуют в многофазных материалах (см. раздел 10.3), когда материал по обе стороны от границы находится в различных фазовых состояниях. При этом материал в сосуществующих и граничащих фазах обладает различными физическими и/или химическими характеристиками. Как будет показано в последующих главах, межфазные границы играют важную роль в проявлении механических характеристик некоторых многофазных металлических сплавов.

Двойникование границы

Двойникование границы — это особый тип границы зерен, вдоль которой возникает зеркальная симметрия структуры решетки, т. е. для каждого атома, находящегося по одну сторону от границы, существует его зеркальное отображение с другой ее стороны границы (рис. 5.14). Область материала, находящаяся между этими границами, определяется термином *двойникование*.

Двойники возникают как следствие смещения атомов, обусловленное приложением определенных механических сил (момента сил) или же вследствие отжига при термической обработке. Двойники появляются в определенных кристаллографических плоскостях и по конкретным направлениям в зависимости от структуры кристалла. Двойникование при отжиге обычно наблюдается в металлах с гранецентрированной структурой кристалла, а двойникование под действием механических сил характерно для объемноцентрированной или гексагональной решеток в металлах. Роль механических напряжений при деформировании в возникновении двойников подробно обсуждается в разделе 8.8. Двойникование, обусловленное отжигом, можно наблюдать методом микрофотографии в поликристаллах меди, показанных на рис. 5.18, в. В этом случае двойники обычно имеют почти прямолинейную форму и параллельные края. Они отчетливо видны на фоне правильной

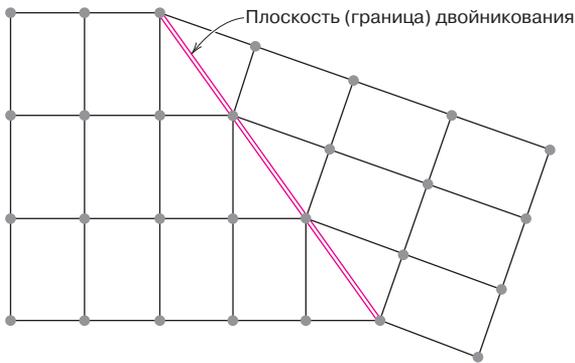


Рис. 5.14. Схема, иллюстрирующая явление двойникования плоскостей или границы и положения соответствующих атомов (показаны цветными кружочками)

структуры зерен, в которых они существуют. Объяснение различных текстурных контрастов, различаемых на этой микрофотографии, предлагается в разделе 5.12.

Межфазные дефекты иного типа

Другие возможные межфазные дефекты — это дефекты укладки и стенки ферромагнитных доменов. Дефекты укладки можно наблюдать в границенцентрированных металлах в случае, когда появляются перерывы в последовательности расположения $ABCABCABC\dots$ близко расположенных плоскостей (раздел 3.16). Для ферромагнитных и ферримагнитных материалов границы, разделяющие области с различной ориентацией намагниченности, называют стенками доменов (см. раздел 18.7).

В полимерных материалах поверхности складывания цепей (см. рис. 4.13) также могут рассматриваться как межфазные дефекты, поскольку они представляют собой границы между соседними кристаллическими областями.

С любым из рассмотренных в настоящем разделе типов дефектов связано появление избыточной поверхностной энергии, величина которой зависит от особенностей границы, а также от природы материала. Как общее правило, поверхностная энергия наибольшая для внешних поверхностей и наименьшая для стенок доменов.

Контрольный вопрос 5.3

Поверхностная энергия единичных кристаллов зависит от кристаллографической ориентации. Возрастает или уменьшается эта энергия при увеличении плоскостной плотности? Почему?

5.9. ОБЪЕМНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Во всех твердых телах существуют дефекты, которые существенно превосходят обсуждавшиеся выше структурные особенности кристаллических тел. Это пары, трещины, посторонние включения и образование иных фаз. Обычно они привносятся при переработке и на стадии формования изделий. Некоторые из таких дефектов и их влияние на свойства материала будут обсуждаться в последующих главах.

5.10. КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ

Каждый атом в твердых материалах совершает быстрые колебания относительно своего равновесного положения в кристаллической решетке. В этом смысле **колебания атомов** могут рассматриваться как определенный вид

колебания атомов

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Катализаторы (и поверхностные дефекты)

Катализатор — это вещество, увеличивающее скорость химической реакции без непосредственного участия в самой реакции (т. е. не затрачиваемое в реакции). Некоторые типы катализаторов представляют собой твердые вещества. Газообразные или жидкие реагенты адсорбируются¹ на поверхности частиц катализатора так, что в некоторых точках осуществляется взаимодействие, которое способствует увеличению реакционной способности.

Центры, на которых происходит адсорбция на катализаторе, обычно связаны с дефектами плоскостей атомов. Межатомная/межмолекулярная связь образуется между дефектными местами и адсорбируемой молекулой. На рис. 5.15 показаны некоторые поверхностные дефекты, в том числе выступы, петли, террасы, вакансии и индивидуальные атомы, выступающие над плоскостью (т. е. адсорбированные на поверхности).

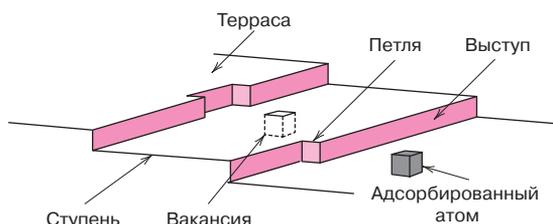


Рис. 5.15. Схематическое представление поверхностных дефектов, которые потенциально могут играть роль центров адсорбции в процессах катализа. (Из Boudart, Michel, *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, 1984, Princeton University Press.)

Одной из важных сфер применений катализаторов является их использование в каталитических конверторах в автомобилях, которые уменьшают выхлоп вредных газов, таких как окись углерода (CO), оксиды азота (NO_x, где *x* — переменная величина) и несгоревшие углеводороды. Воздух поступает в выбрасываемые газы из автомобильного двигателя. Его смесь с выхлопными газами поступает в конвертор и проходит над катализатором, который адсорбирует на своей поверхности молекулы CO, NO_x и O₂. Оксиды NO_x

разлагаются с образованием атомов азота и кислорода, а молекула O₂ также диссоциирует на атомы. Пары атомов азота объединяются в молекулу N₂, а окись углерода окисляется до двуоксида (CO₂). Кроме того, все несгоревшие остатки углеводородов также окисляются до CO₂ и H₂O.

Одно из веществ, используемых в качестве катализатора в этом процессе, это (Ce_{0,5}Zr_{0,5})O₂. На рис. 5.16, сделанном с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения, показаны несколько монокристаллов этого вещества. На этой фотографии можно различить отдельные атомы, а также дефекты некоторых типов. Эти поверхностные дефекты играют роль центра адсорбции для атомов и молекул, перечисленных выше. При этом ускоряются процессы диссоциации, рекомбинации и окисления, в которых участвуют эти атомы и молекулы, что значительно снижает вредные выбросы (CO, NO_x и несгоревших углеводородов).

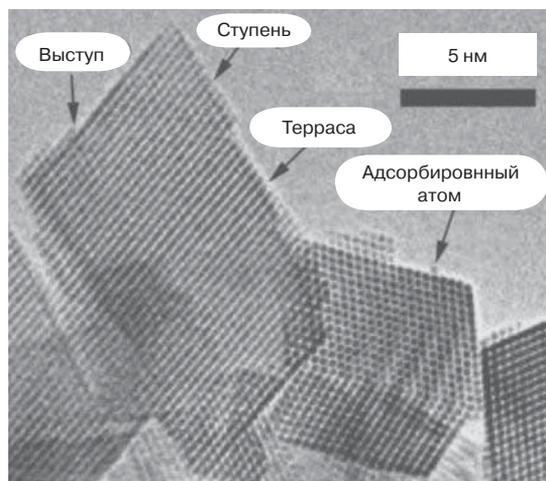


Рис. 5.16. Микрофотография нескольких монокристаллов (Ce_{0,5}Zr_{0,5})O₂ — материала, используемого в каталитических конверторах автомобилей, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа высоко разрешения. На этой фотографии отмечены некоторые поверхностные дефекты. (Из W. J. Stark, L. Midler, M. Maciejewski, S.E. Pratsinis, A. Baiker, *Flame-Synthesis of Noncrystalline Ceria/Zirconia: Effect of Carrier Liquid*, Chem Comm., 588–589 (2003).)

¹ Адсорбция представляет собой адгезию молекул газа или жидкости на твердой поверхности. Ее не следует путать с абсорбцией, которая представляет собой поглощение молекул твердым телом или жидкостью.

несовершенства, или дефекта в материале. В каждый момент времени не все атомы колеблются с одной и той же частотой и амплитудой, и не обладают одинаковой энергией. При данной температуре имеет место распределение энергий для каждого атома относительно среднего значения. И для каждого атома колебания энергии во времени носят статистический характер. С увеличением температуры средняя энергия увеличивается, и в действительности именно температура твердого тела представляет собой меру средней вибрационной энергии атомов и молекул. При комнатной температуре типичное значение частоты вибрационных колебаний близко к 10^{13} колебаний в секунду, а амплитуда колебаний составляет несколько тысячных долей нанометра.

Многие свойства и процессы в твердых телах являются отражением вибрационных движений атомов. Например, плавление происходит тогда, когда колебания становятся достаточно большими, чтобы разрушить большое количество межатомных связей. Более детальное обсуждение атомных колебаний и их влияния на свойства материала содержится в главе 17.

ТЕХНИКА МИКРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

5.11. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ

В разных ситуациях бывает желательно, а иногда даже необходимо исследовать структурные элементы и дефекты в веществе и их влияние на свойства материала. Многие структурные элементы имеют *макроскопические* размеры, т. е. они достаточно большие, чтобы их можно было рассматривать невооруженным глазом. Например, форма и размер (или диаметр) зерен в поликристаллических материалах представляют собой важные структурные характеристики. Зерна макроскопических размеров часто хорошо различимы на опорах уличного освещения или дорожном ограждении на автострадах. Сравнительно крупные зерна с различной текстурой ясно различимы на срезах свинцовых чушек, показанных на рис. 5.17. Однако в большинстве случаев зерна, составляющие материал, обычно имеют микроскопические размеры, т. е. их диаметр составляет величину порядка нескольких микрон¹, так что детали структуры такого размера могут исследоваться только с помощью микроскопа того или иного типа.

¹ Один микрон, иногда называемый микрометром, равняется 10^{-6} м.



Рис. 5.17. Свинцовая поликристаллическая чушка высокой чистоты, в которой можно увидеть отдельные зерна $\times 0,7$ (воспроизведено с разрешения из *Metals Handbook*. Vol. 9, 9th edition. *Metallography and Microstructures*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985)

микроструктура

Размер зерен и их форма — это только два показателя, которые характеризуются термином **микроструктура**. Эти и другие особенности микроструктуры обсуждаются в последующих главах.

микроскопия

Для исследования микроструктуры используются **микроскопы** различных типов, в частности оптические, электронные и сканирующие. Эти инструменты способствуют изучению особенностей микроструктуры материалов всех видов. В некоторых вариантах этой техники применяется фотографическое оборудование, соединенное с микроскопом.

микрофотография

Фотоизображение, на котором запечатлевается исследуемый объект, в этом случае называют **микрофотографией**. Кроме того, многие микрофотографии получают или улучшают качество изображения с помощью компьютерной техники.

Микроскопическое исследование представляет собой чрезвычайно полезное средство для изучения и характеристики различных материалов. К числу важных задач техники микроскопических исследований относятся: подтверждение того, что правильно понимается соответствие между структурой (и дефектами) и свойствами материала; предсказание поведения материала на основе такого установленного соответствия; создание сплавов с новыми требуемыми свойствами; проверка того, правильно ли была проведена термическая обработка материала; оценка характера механического разрушения изделия. Ниже будут рассмотрены технические способы микроскопических исследований.

5.12. ТЕХНИКА МИКРОСКОПИИ

Оптическая микроскопия

Метод оптической микроскопии изучения микроструктуры вещества основан на использовании светового микроскопа, в котором основными базовыми элементами являются система освещения и оптика. Для материалов, непрозрачных по отношению к видимому свету (это относится ко всем металлам, многим видам керамики и полимерам), объектом изучения может быть только поверхность, и световой микроскоп в этом случае работает на отражение. Контраст изображения при этом создается из-за различий в отражательной способности отдельных микроструктурных областей. Этот метод исследования называют металлографическим, поскольку металлы были первыми объектами использования такой техники изучения поверхности.

Как правило, для выявления структурных особенностей материала необходима очень тщательная и аккуратная подготовка поверхности. Вначале поверхность образца должна быть отшлифована и отполирована до зеркального блеска. Это достигается использованием самых тонких абразивов и полировальной шкурки. Структура материала выявляется путем обработки поверхности специально подобранными химическими реактивами. Эта процедура называется *травлением*. Химическая реакционная способность зерен в некоторых однофазных материалах зависит от кристаллографической ориентации. Следовательно, травление поликристаллических материалов поразному сказывается на разных зернах.

На рис. 5.18, б показано, каким образом нормально падающий пучок света отражается от трех по-разному протравленных поверхностей зерен, каждое из которых имеет различную ориентацию. Рис. 5.18, а демонстрирует структуру поверхности, видимую в оптический микроскоп: глянец или текстура каждого зерна зависит от его отражательной способности. Микрофотография поликристаллического образца, иллюстрирующая эти особенности структуры, показана на рис. 5.18, в.

На микрофотографии также видны небольшие бороздки на границах зерен, проявленные при травлении. Некоторые атомы, расположенные вдоль границ зерен, более химически активны, чем остальные. При травлении они

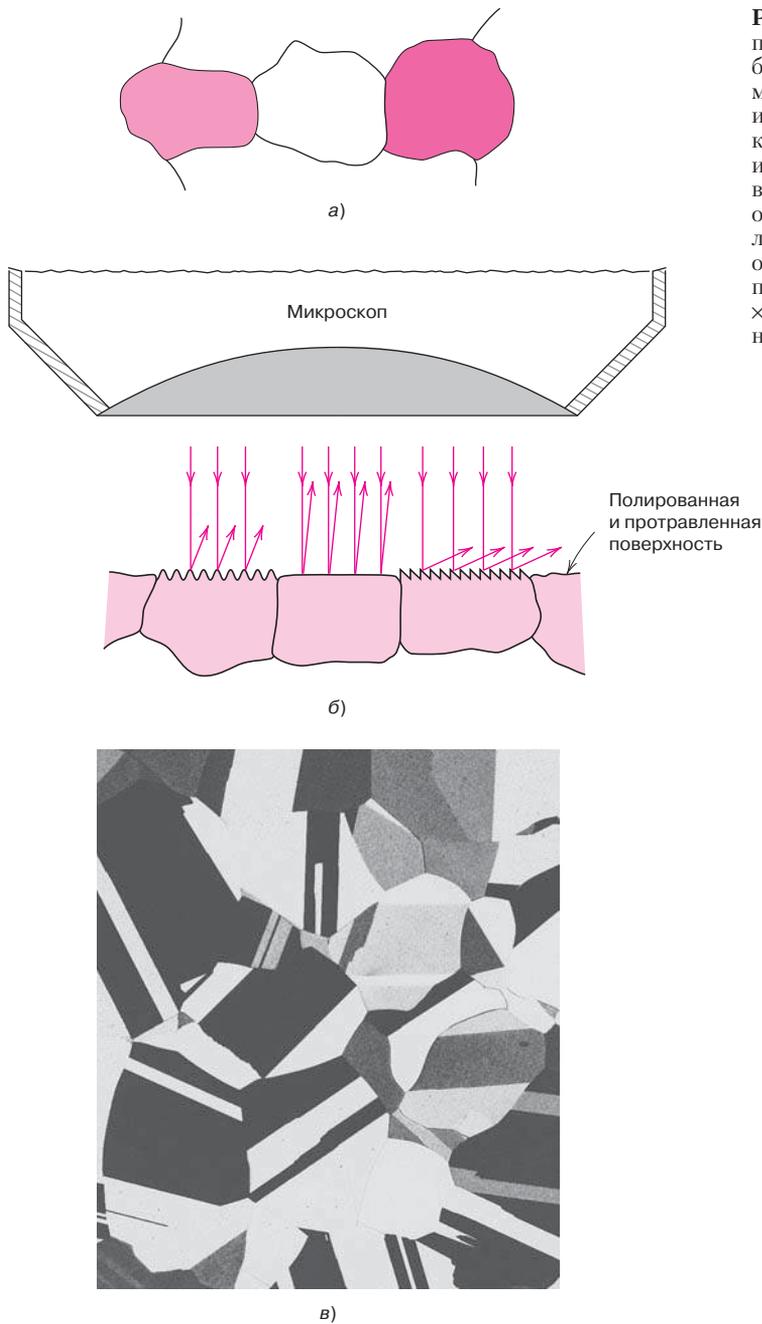
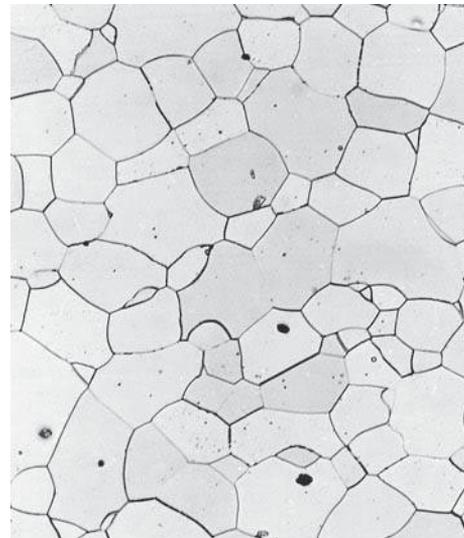
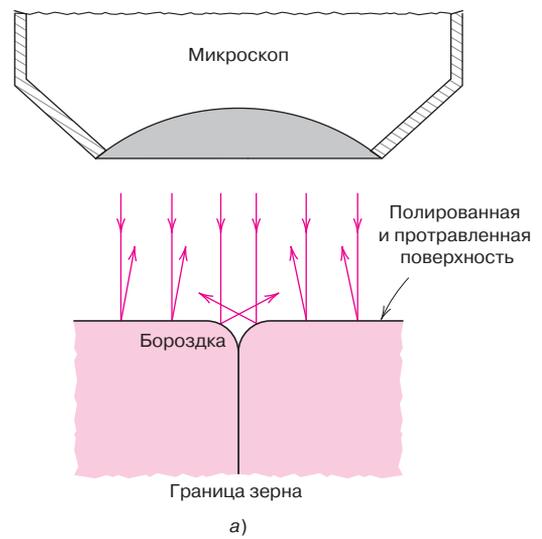


Рис. 5.18. *a* — вид отполированных и протравленных зерен, каким он может быть при рассмотрении в оптический микроскоп (*a*); *б* — срез через зерна, иллюстрирующий, как характеристики зерен, полученные после травления и выявленная при этом текстура поверхности различаются при переходе от одного зерна к другому из-за различий в их кристаллографической ориентации; *в* — микрофотография поликристаллического образца меди $\times 60$. (Микрофотография предоставлена *J. E. Burke, General Electric Co.*)

растворяются с большей скоростью, чем атомы, лежащие в объеме зерна. Эти бороздки становятся видимыми при рассмотрении в микроскоп, потому что они отражают свет под углом, отличным от направления света, отраженного самими зернами. Этот эффект показан на рис. 5.19, *a*. Рис. 5.19, *б* представляет собой микрофотографию поликристаллического образца, в котором границы зерен видны как темные линии.

При исследовании микроструктуры двухфазных сплавов именно травление часто используется для выявления различий текстуры обеих фаз, что позволяет четко различать эти фазы.

Рис. 5.19. *a* — сечение по границе зерна. Видна бороздка, проявленная травлением. Также показаны особенности отражения вблизи этой бороздки; *б* — микрофотография поверхности отполированного и протравленного поликристаллического образца сплава железа с хромом, в котором границы зерен видны в виде черных линий $\times 100$. (Микрофотография предоставлена *L.C. Smith* и *C. Brady, National Bureau of Standards, Washington, DC*; в настоящее время *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.*)



Электронная микроскопия

Верхний предел увеличения, доступный для оптической микроскопии, составляет примерно 2000 раз. Соответственно, этим методом не удастся разглядеть более мелкие структурные элементы. Для того чтобы достичь гораздо большего увеличения, используется электронный микроскоп.

Изображение структуры в этом случае формируется с помощью пучка электронов, а не видимого света. В соответствии с представлениями квантовой механики, высокоскоростные электроны ведут себя подобно волнам, причем длина волны обратно пропорциональна скорости. С использованием ускорителя высокого напряжения можно получить электроны с длиной волны порядка 0,003 нм (3 пм). Большое увеличение и высокая разрешающая способность электронных микроскопов обусловлена короткой длиной волны электронов в пучке. Электронный луч фокусируется и изображение формируется с помощью магнитных линз. Во всех остальных аспектах основные компоненты электронного микроскопа те же самые, что и оптического

микроскопа. При работе электронного микроскопа возможно осуществление обоих вариантов работы — на просвет и на отражение.

Просвечивающие электронные микроскопы

При использовании просвечивающих электронных микроскопов¹ изображение создается электронным пучком, проходящим через образец. Вследствие этого становится возможным исследовать детали внутреннего строения вещества. При этом контраст создается из-за различий рассеяния, или дифракции, на различных элементах микроструктуры или дефектах в материале. Поскольку твердые вещества в сильной степени поглощают электроны, образец для исследования должен быть приготовлен в виде очень тонкой фольги. Это обеспечивает прохождение значительной части падающего потока электронов через исследуемый материал. Электроны, прошедшие через образец, направляются на флюоресцентный экран или фотографическую пластинку.

Использование электронных микроскопов позволяет достичь увеличения порядка 1 000 000, что очень полезно при исследовании дислокаций.

Сканирующие электронные микроскопы

Более современный и очень плодотворный метод исследования структуры материалов основан на использовании **сканирующих электронных микроскопов**². В этом методе поверхность образца сканируется электронным пучком, а отраженный (или рассеянный) поток электронов собирается и подается с той же скоростью, с которой осуществляется сканирование, на катодную трубку (аналогичную той, которая используется в телевизорах). Изображение на экране фотографируется, и по нему можно судить об особенностях структуры поверхности образца.

Поверхность может быть отполирована и протравлена, но это не обязательно; важно только, чтобы она была электропроводна. Для этого на поверхность непроводящего материала наносят очень тонкое металлическое покрытие.

Этот метод позволяет достичь увеличений от 10 000 до более чем 50 000 раз с очень большой глубиной изображения. Комплектация микроскопа дополнительным оборудованием позволяет проводить качественный или даже полуколичественный элементный анализ локальных областей поверхности.

Сканирующие зондовые микроскопы

В последние 15 лет область микроскопии пережила революционные изменения, связанные с созданием нового семейства **сканирующих зондовых микроскопов**³. Существуют несколько вариантов сканирующих зондовых микроскопов, отличающихся как от оптических, так и от электронных микроскопов способом воспроизведения изображения. В зондовом микроскопе создается топографическая карта на атомной шкале размеров, представляющая собой изображение характерных особенностей поверхности. Некоторые особенности зондовой микроскопии, отличающие ее от других микроскопических методов, состоят в следующем:

- возможно рассмотрение объектов на нанометровой шкале размеров, поскольку удается достичь увеличения в 10⁹ раз; при этом обеспе-

¹ Общепринятое англоязычное сокращенное обозначение этого метода микроскопии *TEM* — *Transmission Electron Microscopy*. — *Примеч. перев.*

² Общепринятое англоязычное сокращенное обозначение этого метода микроскопии *SEM* — *Scanning Electron Microscopy*. — *Примеч. перев.*

³ Общепринятое англоязычное сокращенное обозначение этого метода микроскопии *SPM* — *Scanning Probe Microscopy*. — *Примеч. перев.*

просвечивающие
(трансмиссионные)
электронные
микроскопы (ТЭМ)

сканирующие
электронные
микроскопы (СЭМ)

сканирующие зондовые
микроскопы (СЗМ)

чивается более высокое разрешение, чем при использовании других микроскопических методов;

- получается трехмерное изображение, так что исследователь получает информацию о топографии поверхности;
- некоторые из микроскопов такого типа могут работать в различных окружающих средах — под вакуумом, на воздухе, в жидкости; поэтому конкретный образец может быть исследован в наиболее подходящих условиях.

В сканирующем зондовом микроскопе используется очень маленький пробник (зонд) с острым наконечником, который помещается на очень близкое расстояние от поверхности, порядка нескольких нанометров. Затем этот зонд перемещается вдоль поверхности, сканируя ее. При этом зонд совершает колебания перпендикулярно плоскости, и фиксируется взаимодействие электронного или иного типа между зондом и поверхностью. Перемещения зонда в плоскости образца и в перпендикулярном направлении контролируются пьезоэлектрическим керамическим датчиком (см. раздел 12.25), обеспечивая разрешение в нанометровом диапазоне. Движения зонда отслеживаются с помощью электронной схемы и передаются на компьютер, который генерирует трехмерную картину изображения.

Техника сканирующей зондовой микроскопии отличается от других методов характером взаимодействия с поверхностью, которое отслеживается датчиком. С помощью сканирующего зондового микроскопа можно исследовать атомную структуру и обнаружить отсутствие отдельных атомов на поверхности кремния, как это показано на фотографии, открывающей настоящую главу.

Новые сканирующие зондовые микроскопы, которые позволяют исследовать строение поверхности на молекулярном и атомном уровне, предоставляют огромный объем информации для самых разных материалов, начиная от интегральных схем и вплоть до биологических молекул. Именно такие микроскопы позволили возвестить приход эры наноматериалов — веществ, свойства которых конструируются на уровне атомных и молекулярных структур.

На рис. 5.20, *а* показана схема, иллюстрирующая уровень размеров для структур различных типов в разных материалах (обратите внимание, что горизонтальная ось дана в логарифмическом масштабе) На рис. 5.20, *б* представлены данные относительно разрешения по размерам, достигаемого с помощью различных видов микроскопической техники (начиная с невооруженного глаза). Для тех видов микроскопии — сканирующего зондового, просвечивающего электронного и сканирующего электронного микроскопов — верхний предел разрешения не определяется характеристиками прибора, и поэтому это несколько произвольная величина, которая не определяется точно.

Сопоставляя рис. 5.20, *а* и *б*, можно решить, какой из методов микроскопии наиболее пригоден для исследования структур различного типа.

5.13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРЕН

При исследовании поликристаллических материалов часто оказывается необходимым определить **размер зерен**. Для этой цели могут применяться различные методы, которые позволяют оценить средний объем зерен, диаметр или площадь. Размер зерен можно находить методом сечений, который состоит в следующем. На нескольких микрофотографиях, на которых представлена структура материала, проводят прямые линии одинакового размера. Подсчитывается количество зерен, которые пересекают эти линии. Далее длина линий делится на среднее число зерен, через которые проходит эта линия, учитывая все линии. Средний размер зерен находится как частное от деления полученного результата на степень увеличения микрофотографии.

размер зерен

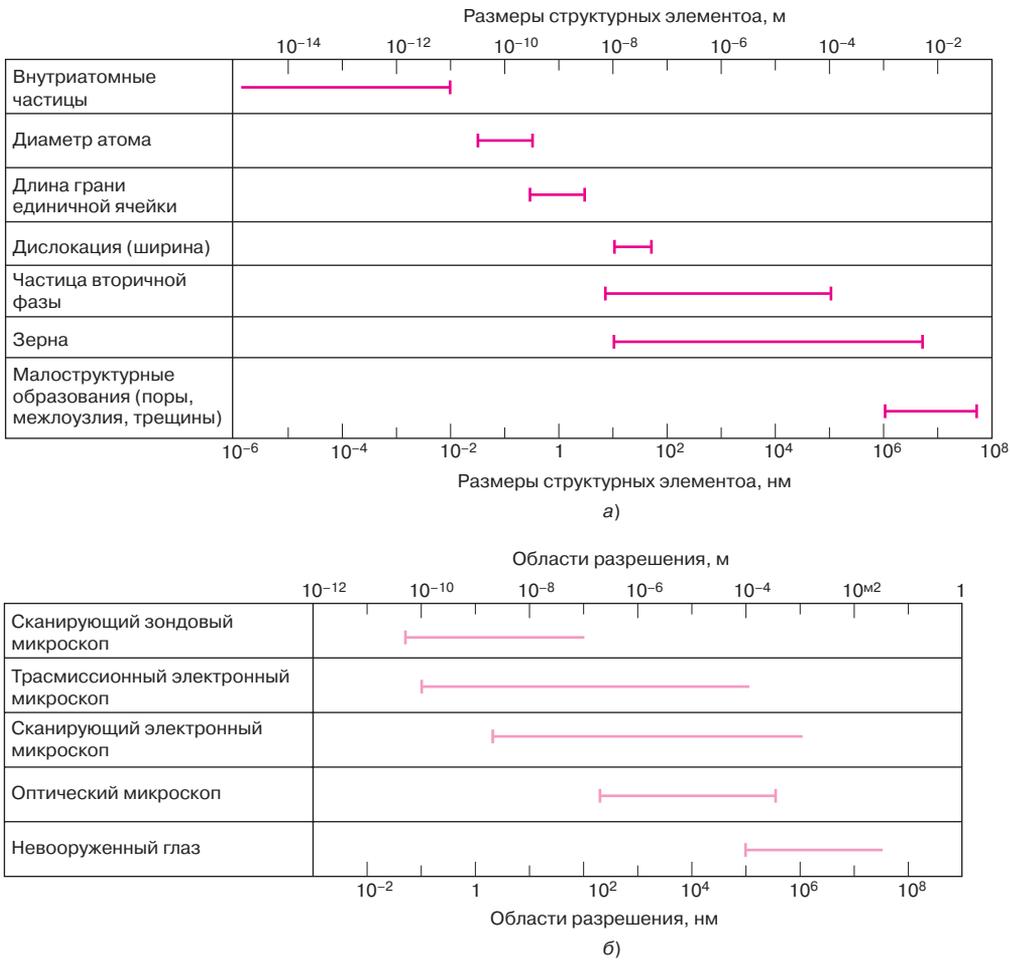


Рис. 5.20. *а* – диапазоны характерных размеров структурных элементов, обнаруживаемых в материалах; *б* – области разрешения четырех методов микроскопии, обсуждавшихся в настоящей главе, в сопоставлении с возможностями невооруженного глаза (с разрешения профессора *Sidnei Paciornik, DCMU PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brazil* и профессора *Carlos Pérez Bergmann, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil*)

Скорее всего, наиболее популярный метод определения размера зерен описан в стандарте Американского Общества Испытаний и Материалов (*ASTM*)¹. Согласно этому стандарту заранее готовятся несколько карт сравнения, соответствующих разным размерам зерен. Каждой такой карте присваивается номер – от 1 до 10, который называют *номером размера зерен (grain size number)*. Исследуемый образец должен быть тщательно подготовлен с тем, чтобы выявить его структуру. Далее делается микрофотография с увеличением $\times 100$. Размер зерен оценивается путем сравнения этой микрофотографии с картами сравнения так, что выбирается карта с размерами, наиболее близкими исследуемому образцу на микрофотографии. Этот метод позволяет дать удобную визуальную оценку размера зерен. Номер размера зерен широко используется в технических условиях (спецификациях) на различные стали.

¹ Стандарт *ASTM E 112* «Стандартный метод оценки среднего размера зерен в металлах».

Другой рациональный метод оценки размеров зерен, основанный на определении номера размера зерен, состоит в следующем. Пусть n — номер размера зерен, а N — среднее число зерен, приходящееся на один квадратный дюйм поверхности при увеличении $\times 100$. Тогда указанные два параметра связаны между собой соотношением

$$N = 2^{n-1}. \quad (5.19)$$

Контрольный вопрос 5.4

Увеличивается ли или уменьшается номер размера зерен (формула (5.19)) с уменьшением размера зерна? Объясните ваш ответ.

ЗАДАЧА 5.5. Расчет номера размера зерен и количество зерен, приходящееся на единицу площади, согласно методу ASTM

(а) Определите, используя метод *ASTM*, номер размера зерен в металле, если при увеличении $\times 100$ на каждый квадратный дюйм приходится 45 зерен.

(б) Для описанного выше образца — сколько зерен будет в одном квадратном дюйме при увеличении $\times 85$?

Решение

а) Для того чтобы определить номер размера зерен по *ASTM* (n) следует воспользоваться уравнением (5.19). Логарифмируя обе стороны этого уравнения, получим

$$\lg N = (n - 1)\lg 2.$$

И отсюда получаем значение n :

$$n = \frac{\lg N}{\lg 2} + 1.$$

Для рассматриваемой задачи $n = 45$. Отсюда:

$$n = \frac{\lg 45}{\lg 2} + 1 = 6,5.$$

б) для степени увеличения, отличной от 100, воспользуемся следующей модифицированной формой уравнения (5.19):

$$N_M \left(\frac{M}{100} \right)^2 = 2^{n-1}. \quad (5.20)$$

В этом выражении N_M — это число зерен в одном квадратном дюйме при степени увеличения, равной M . Включение в это выражение множителя $(M/100)^2$ основано на том факте, что степени увеличения — это линейный параметр, а площадь выражается в квадратичных величинах. Вследствие этого число зерен, приходящееся на единицу площади, возрастает как квадрат степени увеличения.

Тогда, решая уравнение (5.20) относительно N_M при $M = 85$ и $n = 6,5$, получим

$$N_M = 2^{n-1} \left(\frac{100}{M} \right)^2 = 2^{(6,5-1)} \left(\frac{100}{85} \right)^2 = 62,6 \text{ зерен/дюйм}^2.$$

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Точечные дефекты в металлах

Во всех твердых телах содержится большое количество несовершенств, или отклонений от строгого кристаллического порядка. Некоторые из таких дефектов можно классифицировать, исходя из геометрических соображений и их размеров. Под точечными дефектами понимают такие отклонения от строгого порядка, в которых нарушается положение одного или двух атомов. В случае металлов к таким дефектам относятся вакансии (или вакантные места в решетке), междоузлия (когда атомы занимают места между плоскостями решетки) и посторонние примеси.

Точечные дефекты в керамиках

Что касается атомных точечных дефектов в керамиках, то они могут образовываться в форме вакансий и междоузлий, причем это может относиться и к катионам, и к анионам. Эти структурные дефекты часто встречаются парами и представляют собой дефекты Френкеля или Шоттки с тем, чтобы сохранялась электронейтральность кристалла.

Дефекты в полимерах

Хотя понятие о точечных дефектах применительно к полимерам несколько отлично от того, что под этим имеется в виду в металлах и керамике, такие дефекты как вакансии, междоузлия, наличие посторонних атомов (ионов) или групп атомов (ионов) также можно обнаружить в кристаллических областях материала. Встречаются также такие дефекты, как концы цепей, выходы свободных цепей из кристалла и образование петель, равно как и дислокации.

Примеси в твердых телах

Если посторонние атомы добавляются к твердому телу, то образуются твердые растворы. В этом случае исходная кристаллическая структура сохраняется, и новая фаза не образуется. В твердых растворах замещения примесные атомы заменяют атомов-хозяев. При этом заметная растворимость возможна только в том случае, если размеры и электроотрицательность обоих атомов близки, кристаллическая структура обоих компонентов одинакова, а валентность замещающего атома такая же или ниже, чем атома-хозяина.

Образование твердого раствора внедрения возможно, только если атомы примеси малы и могут поместиться в пространстве между атомами-хозяевами.

Посторонние атомы в керамике могут образовывать растворы как замещения, так и внедрения. При этом любой дисбаланс заряда должен компенсироваться появлением вакансии иона-хозяина или междоузлия.

Состав композитов

Состав сплавов может выражаться либо в весовых, либо в атомных процентах. Для определения весового (или массового) содержания элементов используются величины их весовых долей в сплаве. Атомные проценты рассчитываются, исходя из числа молей каждого компонента по отношению к суммарному числу молей всех элементов, содержащихся в материале. Для пересчета между весовыми и атомными процентами существуют простые формулы.

Дислокации — линейные дефекты

Дислокации представляют собой одномерные дефекты кристаллов. Простыми видами таких дефектов являются краевые и винтовые дислокации. Под краевыми дислокациями понимается искажение решетки на конце полупло-

скости атомов. Винтовая дислокация представляет собой спиралеобразный плоскостной уклон. В реальных телах наблюдаются дислокации смешанного типа. Величина и направление дефектов решетки описываются с помощью вектора Бургерса. Относительная ориентация вектора Бургерса и линии дислокаций перпендикулярны для краевой дислокации и параллельны для винтовой дислокации. В смешанном случае они не параллельны и не перпендикулярны друг другу.

Дефекты на межфазных границах

Объемные дефекты

Колебания атомов

К числу других несовершенств структуры материала относятся дефекты, возникающие на межфазных границах (внешние поверхности, границы зерен, двойникование границ), объемные дефекты (трещины, поры и т. д.), а также колебания атомов. Каждый из дефектов такого рода оказывает свое определенное влияние на свойства материала.

Техника микроскопического анализа

Многие важные дефекты и структурные элементы в материале имеют микроскопические размеры, так что их можно наблюдать только с помощью техники микроскопии. Для этого используют как оптические, так и электронные микроскопы, обычно в сочетании с методами фотографирования. На практике применяют как просвечивающие, так и отражающие микроскопы, причем выбор между ними определяется как природой исследуемого материала, так и характером изучаемых структурных элементов.

Сравнительно недавно было предложено использовать сканирующие зондовые микроскопы, которые позволяют получить топографическое изображение особенностей поверхности и характеристик образца. Эта техника позволяет проводить исследования как на молекулярном, так и на атомном уровне.

Определение размера зерен

Размер зерен в поликристаллических материалах обычно определяют с помощью техники микрофотографии. На практике для этой цели обычно используют либо метод сечений, либо стандартные карты сравнения.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Атомные проценты	Постоянная Больцмана
Вакансия	Просвечивающая электронная микроскопия
Вектор Бургерса	Размер зерен
Весовой процент	Растворитель
Винтовая дислокация	Растворяемое вещество
Дефект структуры	Сканирующая электронная микроскопия
Дефект Френкеля	Сканирующие зондовые микроскопы
Дефект Шоттки	Смешанная дислокация
Колебания атомов	Сплав композиции
Краевая дислокация	Состав
Линия дислокаций	Стехиометрия
Междоузлие	Твердый раствор
Микроскопия	Твердый раствор внедрения
Микроструктура	Твердый раствор замещения
Микрофотография	Точечный дефект
Несовершенство	Электронейтральность

ЛИТЕРАТУРА

ASM Handbook, Vol. 9, *Metallography and Microstructures*, ASM International, Materials Park, OH, 2004.

Brandon, D. and W.D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, Wiley, New York, 1999.

Chiang, Y. M., D.P. Birnie, III, and W.D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, Wiley, New York, 1997.

Clarke, A.R. and C.N. Eberhardt, *Microscopy Techniques for Materials Science*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002.

Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapters 4 and 5.

Van Bueren, H.G., *Imperfections in Crystals*, North-Holland, Amsterdam (Wiley-Interscience, New York), 1960.

Vander Voort, G.F., *Metallography, Principles and Practice*, ASM International, Materials Park, OH, 1984.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Точечные дефекты в металлах

5.1. Подсчитайте долю вакантных атомных позиций в меди при ее температуре плавления, составляющей 1084 °C (1357 K). Среднее значение энергии образования вакансии равно 0,09 эВ/атом.

5.2. Рассчитайте энергию образования вакансий в серебре, приняв, что равновесное содержание вакансий при 800 °C (1073 K) составляет $3,6 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Атомный вес и плотность (при 800 °C) серебра равны, соответственно, 107,9 г/моль и 9,5 г/см³.

5.3. Рассчитайте долю позиций в решетке, занимаемых дефектами Шоттки для хлористого цезия при температуре плавления, составляющей 645 °C. При этом примите, что энергия образования дефекта равна 1,86 эВ.

5.4. Используя приведенные ниже данные, относящиеся к образованию дефектов Шоттки, в некоторой керамике, образованной оксидом (имеющей химическую формулу MO), определите следующие величины:

- энергию образования дефекта, в эВ;
- равновесное количество дефектов Шоттки в расчете на один м³ при 1000 °C;
- идентифицируйте оксид (т. е. определите, что представляет собой металл M)

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$N, \text{ м}^{-3}$
750	3,50	$5,7 \cdot 10^9$
1000	3,45	?
1500	3,40	$5,8 \cdot 10^{17}$

Примеси в твердых телах

5.5. Ниже приведены значения атомного радиуса, электроотрицательности, тип кристаллической структуры и наиболее часто встречающаяся

валентность. Для неметаллов указаны только значения атомных радиусов.

Элемент	Атомный радиус, нм	Структура кристалла*	Электроотрицательность	Валентность
Ni	0,1246	ГЦ	1,8	+2
C	0,071			
H	0,046			
O	0,060			
Ag	0,1445	ГЦ	1,9	+1
Al	0,1431	ГЦ	1,5	+3
Co	0,1253	ГГ	1,8	+2
Cr	0,1249	ОЦ	1,6	+3
Fe	0,1241	ОЦ	1,8	+2
Pt	0,1387	ГЦ	2,2	+2
Zn	0,1332	ГГ	1,6	+2

* ГЦ — гранецентрированная, ГГ — гексагональная, ОЦ — объемно-центрированная решетки.

Относительно каких элементов из перечисленных выше можно ожидать, что они образуют следующие структуры с никелем:

- твердый раствор замещения с достижением полной растворимости;
- твердый раствор замещения при неполной растворимости;
- твердый раствор внедрения.

5.6. а) Предположим, что CaO добавлен в качестве посторонней примеси к Li₂O. Если ионы Ca²⁺ замещают ионы Li⁺, то какой тип вакансий может образоваться? Сколько таких вакансий может появиться на каждый введенный ион Ca²⁺?

б) Предположим, что CaO добавлен в качестве посторонней примеси к CaCl_2 . Если ионы O^{2-} замещают ионы Cl^- , то какой тип вакансий может образоваться? Сколько таких вакансий может появиться на каждый введенный ион O^{2-} ?

Состав композитов

5.7. Каков состав композиции, выраженный в атомных процентах, если она содержит 92,5 %вес. Ag и 7,5 %вес. Cu?

5.8. Рассчитайте весовой состав сплава, который состоит из 105 кг железа, 0,2 кг углерода и 1,0 кг хрома.

5.9. Каков состав сплава, выраженный в атомных процентах, состоящего из 44,5 фунта серебра, 83,7 фунта золота и 5,3 фунта меди?

5.10. Пересчитайте состав сплава, указанного в задаче 5.9 в весовые проценты

5.11. Оцените примерное значение плотности сплава Ti-6Al-4V, состоящего из 90 %вес. титана, 6 %вес. алюминия и 4 %вес. ванадия.

5.12. Некий гипотетический сплав состоит из 25 %вес. металла A и 75 %вес. металла B. Плотности этих металлов 6,17 и 8,00 г/см³, а их атомные веса составляют 171,3 и 162,0 г/моль, соответственно. Определите, какова кристаллическая структура сплава — простая кубическая, гранцентрированная или объемноцентрированная. При этом примите, что длина ребра элементарной ячейки равна 0,332 нм.

5.13. Молибден образует твердый раствор замещения с вольфрамом. Определите число атомов молибдена в 1 см³ в сплаве, состоящем из 16,4 %вес. молибдена и 83,6 %вес. вольфрама. Плотности чистых молибдена и вольфрама равны 10,22 и 19,30 г/см³ соответственно.

5.14. Иногда бывает желательно определить весовое содержание одного элемента C_1 , удельная концентрация которого, выраженная числом атомов в 1 см³ в двухкомпонентном сплаве, равна N_1 . Соответствующие расчеты могут быть выполнены с использованием следующей формулы:

$$C_1 = \frac{100}{1 + \frac{N_A \rho_2 - \rho_2}{N_1 A_1 \rho_1}}, \quad (5.22)$$

где N_A — число Авогадро; ρ_1 и ρ_2 — плотности двух элементов; A_1 и A_2 — атомные веса двух элементов, входящих в состав сплава.

Дайте вывод формулы (5.22), используя уравнение (5.2) и выражения, приведенные в разделе 5.6.

5.15. Германий образует твердый раствор замещения в кремнии. Рассчитайте весовое содержание германия, которое следует добавить к кремнию, чтобы получить сплав, в котором имеется $2,43 \cdot 10^{21}$ атомов германия в 1 см³. Плотности чистых германия и кремния равны 5,32 и 2,33 г/см³ соответственно.

5.16. Железо и ванадий образуют объемноцентрированную кристаллическую решетку, а ванадий входит в твердый раствор замещения при комнатной температуре при концентрациях до примерно 20 %вес. Рассчитайте длину ребра единичной ячейки для сплава, состоящего из 90 %вес. железа и 10 %вес. ванадия.

Дефекты на межфазных границах

5.17. Если имеется единичный кристалл с гранцентрированной решеткой, то можно ли полагать, что поверхностная энергия для плоскости (100) будет больше или меньше, чем для плоскости (111)? Почему?

5.18. а) Можно ли полагать, что для некоторого материала поверхностная энергия будет больше или меньше, чем поверхностная энергия зерен. Почему?

б) будет ли поверхностная энергия малоугловых границ зерен больше или меньше, чем большеугловых поверхностей? Почему?

5.19. Для каждой из приведенных ниже последовательностей, обнаруженных в гранцентрированных решетках металлов, назовите, какие типы плоских дефектов существуют:

а) ...ABCABCBCBA...

б) ...ABCABCBCABC...

Скопируйте приведенные выше последовательности и укажите пунктирными вертикальными линиями положения плоскостных дефектов.

Определение размеров зерен

5.20. а) Методом техники сечений определите средний размер зерен для образца стали, микроструктура которого показана на рис. 10.29, а. При этом используйте не менее семи отрезков прямых линий;

б) Определите номер размера зерен по ASTM.

5.21. Для материала, у которого номер размера зерен по ASTM равен 6 оцените, сколько зерен приходится на 1 кв. дюйм:

а) при увеличении $\times 100$;

б) без увеличения

5.22. Определите номер размера зерен по ASTM для образца, у которого на 1 дюйм² приходится 25 зерен при увеличении $\times 75$.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Состав композитов

5ТР1. Для авиационной промышленности с целью снижения веса конструкций было необходимо разработать сплав алюминия и лития. Материал, используемый для покрытий, должен иметь плотность $2,47 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте, каким должно быть весовое содержание лития в таком сплаве.

5ТР2. Кристаллическая структура арсенидов галлия (GaAs) и индия (InAs) подобна структуре кристаллов цинковой обманки, причем эти вещества неограниченно растворимы друг в друге. Определите весовую концентрацию InAs, который добавляется к GaAs с тем, чтобы длина ребра единичной ячейки была равна $0,5820 \text{ нм}$. Плотности GaAs и InAs равны $5,316$ и $5,668$ соответственно.

Глава 6. Диффузия

На фотографии показана стальная шестерня, подвергнутая поверхностному упрочнению. Оно состояло в том, что на наружный слой воздействовала высокая температура, что способствовало проникновению (диффузии) углерода из окружающей среды. Этот упрочненный слой проявляется в виде зачерненной наружной поверхности, хорошо видной на разрезе шестерни.

Размеры шестерни на рисунке соответствуют реальным размерам изделия. (Фотография воспроизведена с разрешения *Surface Division Midland-Ross.*)



ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ ДИФФУЗИЮ?

Для улучшения свойств материалов их часто подвергают температурной обработке. Явления, имеющие место при высокотемпературной обработке, всегда сопряжены с диффузией атомов. Часто желательнее ускорить диффузию, иногда следует ее замедлить. При этом выбор необходимого температурно-временного режима обработки вполне предсказуем математическими ме-

тодами с использованием характерных констант процесса. Шестерня, показанная на рисунке, открывающем эту главу, была подвергнута поверхностному упрочнению (раздел 9.13). Внедрение дополнительных количеств углерода или азота в поверхностные слои материала позволило повысить ее твердость и сопротивление усталостному разрушению.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Назовите и опишите два атомных механизма диффузии.
2. Дайте определение различию между стационарным и неустановившимся процессами диффузии.
- 3, а Запишите первое и второе уравнения Фика, дайте определения входящих в них параметров.
- 3, б Опишите, для какого типа диффузии обычно применимы эти уравнения.
4. Запишите решение второго уравнения Фика для полубесконечного твердого тела при сохранении постоянной концентрации на его поверхности. Дайте определения всех параметров, входящих в это уравнение.
5. Рассчитайте коэффициент диффузии для некоторого материала при заданной температуре, если известны соответствующие характеристики процесса диффузии.
6. Опишите различие механизмов диффузии в металлах и ионных твердых телах.

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Многие реакции и технологические процессы, играющие важную роль при обработке материалов, основаны на использовании процессов переноса массы либо внутри твердого тела (обычно это происходит на микроскопическом уровне), либо из жидкой или газообразной наружной среды или же другого твердого тела. Это явление состоит в **диффузии** — переносе материи на атомном уровне.

В настоящей главе обсуждаются молекулярные механизмы переноса (диффузии), математическое описание этого явления, а также влияние температуры и роли диффундирующего материала на скорость диффузии.

Обсуждаемое явление может быть пояснено на примере контакта пары веществ, например при соединении двух металлов, как это показано для пары медь/никель на рис. 6.1, на котором схематично изображено положение атомов двух контактирующих веществ при их переносе через общую поверхность.

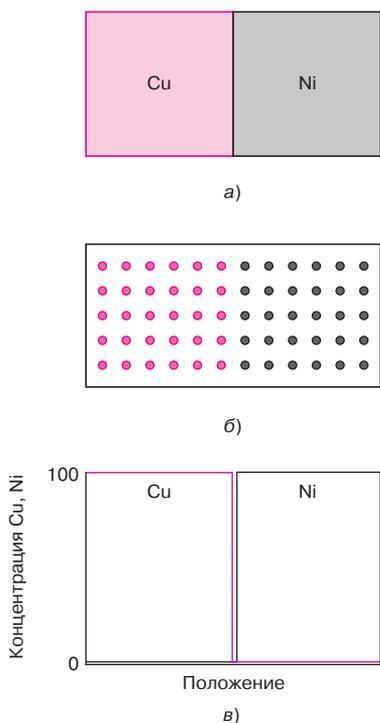
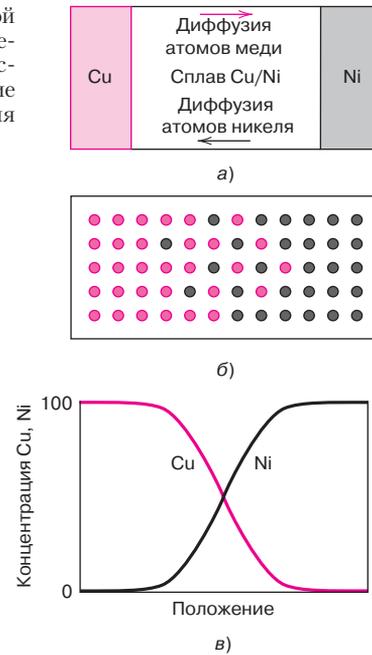


Рис. 6.1. *а* — пара медь/никель до начала высокотемпературной обработки; *б* — схематичное представление положения атомов меди (красные точки) и никеля (черные точки); *в* — распределение концентрации компонентов в зависимости от положения относительно начальной общей границы

диффузия

Рис. 6.2. *а* — Пара медь/никель после высокотемпературной обработки. Показана зона образования сплава; *б* — Схематичное представление положение атомов меди (красные точки) и никеля (черные точки); *в* — Распределение концентрации компонентов в зависимости от положения относительно начальной общей границы



Эта пара нагревается и выдерживается в течение некоторого времени при повышенной температуре (но ниже температуры плавления обоих компонентов).

Химический анализ показывает распределение концентраций компонентов относительно их первоначальной общей границы — чистые медь и никель в крайних положениях, и образование сплава в промежуточной зоне (рис. 6.2). Распределение концентраций меди и никеля представлено на рис. 6.2, в.

Таким образом, оказывается, что атомы меди мигрируют, или диффундируют, в объем никеля. А атомы никеля диффундируют в медь.

взаимодиффузия

Процесс, при котором происходит взаимное проникновение атомов одного металла в другой, и наоборот, называют **взаимодиффузией**.

Процесс взаимодиффузии может быть описан с макроскопической точки зрения как изменение концентрации компонентов во времени, как это показано выше на примере пары медь/никель. Происходит перенос или транспортировка атомов из областей с их высокой концентрацией в области с низкой.

самодиффузия

Диффузия может происходить также в чистом металле, когда осуществляется перемещение атомов одного типа. Этот процесс называется **самодиффузией**. Конечно, в этом случае за ним нельзя проследить, измеряя концентрацию вещества.

6.2. МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ

С позиций молекулярной структуры вещества диффузия представляет собой не что иное, как миграцию атомов из одного положения в кристаллической решетке в другое. В действительности, атомы в твердом материале находятся в постоянном движении, и быстро меняют свои положения. Для того чтобы это могло произойти, необходимо выполнение двух условий: 1) должны существовать близлежащие вакантные места; 2) атом должен обладать достаточной энергией для того, чтобы разорвать связи с соседними атомами, что приводит к искажениям кристаллической решетки. По сути, речь идет об энергии колебаний (раздел 5.10). При некоторой температуре всегда имеется некоторое количество атомов, способных к диффузионным перемещениям,

т. е. обладающих достаточно высокой вибрационной энергией. Доля таких атомов возрастает с повышением температуры.

Можно предположить существование различных моделей перемещения атомов. Два из них играют доминирующую роль в диффузии металлов.

Диффузия вакансий

Один из возможных механизмов диффузии состоит в изменении положения атома, переходящего из нормального для него места в решетке, в соседнюю вакансию, как это схематично показано на рис. 6.3, а. Этот механизм по очевидным соображениям называют **диффузией вакансий**. Конечно, совершенно необходимым обстоятельством для реализации этого механизма является наличие вакансий, и эффективность диффузии в этом случае определяется числом вакансий. Количество же вакансий в металлах резко возрастает с повышением температуры (раздел 5.2). Поскольку диффундирующие атомы и вакансии меняются местами, перенос атомов в одном направлении сопровождается движением вакансий в противоположном направлении. Рассматриваемый механизм переноса относится и к взаимной диффузии, и к самодиффузии. При этом в случае взаимодиффузии посторонний атом должен занять положение атома-хозяина.

диффузия вакансий

Межузловая диффузия

Другой механизм диффузии состоит в миграции атомов из одного междоузельного пространства в другое такое же, свободное. Такой тип диффузии наблюдается при перемещении таких посторонних атомов как водород, углерод, азот и кислород. Размер этих атомов достаточно мал, и они могут поместиться между узлами решетки. Атомы хозяина или замещающие атомы редко попадают в свободное пространство между узлами решетки, так что для них такой механизм диффузии практически исключен. Рассматриваемый механизм диффузии называют, соответственно, **межузловой диффузией** (рис. 6.3, б).

межузловая диффузия

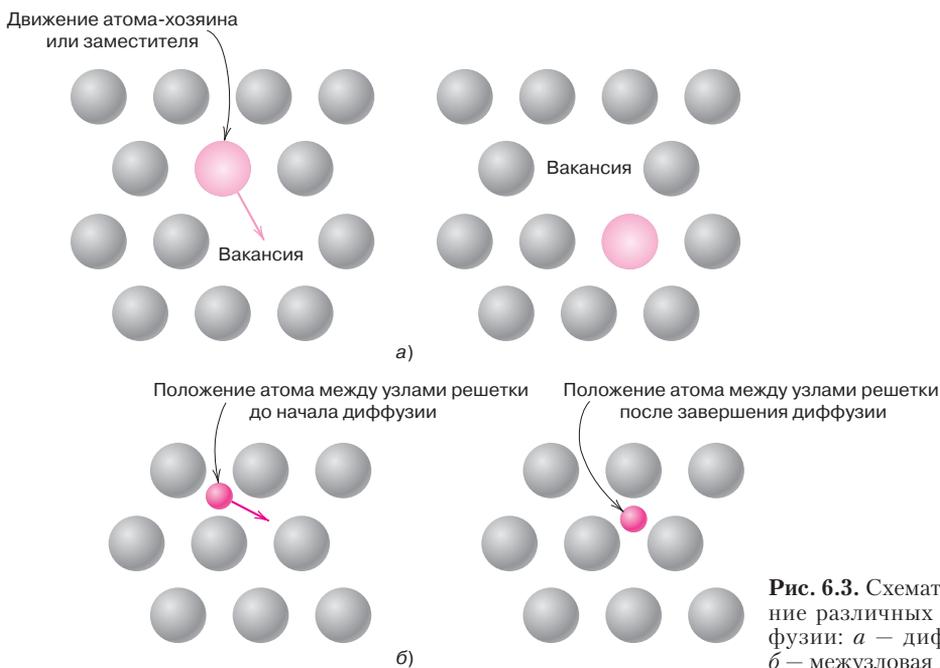


Рис. 6.3. Схематическое изображение различных механизмов диффузии: а — диффузия вакансий; б — межузловая диффузия

В большинстве металлических сплавов межузловая диффузия встречается гораздо чаще, чем диффузия вакансий, поскольку диффундирующие атомы имеют маленькие размеры и, соответственно, обладают высокой подвижностью. Кроме того, количество свободных мест между узлами решетки гораздо больше, чем число вакансий. Поэтому вероятность межузловой диффузии существенно выше, чем диффузии вакансий.

6.3. СТАЦИОНАРНАЯ ДИФFUЗИЯ

Диффузия — процесс, происходящий во времени. В макроскопической временной шкале это означает, что количество переносимого материала зависит от времени. Часто важно знать, насколько быстро происходит диффузия, т. е. определить скорость массопереноса. Величину, характеризующую этот процесс, часто называют **диффузионным потоком** J . Он определяется как масса (или, что эквивалентно, количество атомов) M , проходящая через единичное сечение, перпендикулярное направлению потока, в единицу времени. Это определение можно записать следующим образом:

диффузионный поток

Определение диффузионного потока

$$J = \frac{M}{At}, \tag{6.1a}$$

где A — площадь поперечного сечения, через которое осуществляется перенос; t — время (продолжительность) переноса.

Эту формулу можно записать в дифференциальной форме:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt}. \tag{6.1б}$$

Величина J выражается в кг (или атомах), отнесенных к m^2 в секунду, т. е. $кг/(m^2 \cdot с)$, или $атом/(m^2 \cdot с)$.

стационарная диффузия

Если диффузионный поток не изменяется во времени, то ситуация представляет собой случай **стационарной диффузии**. Типичный пример стационарной диффузии — перенос атомов газа через металлическую пластинку, если концентрация (или давление) диффундирующего вещества поддерживается постоянной с обеих сторон пластинки. Этот случай схематично показан на рис. 6.4, а.

Если отложить на графике зависимость концентрации C от положения (или расстояния) x внутри твердого тела, то получаемый график называется

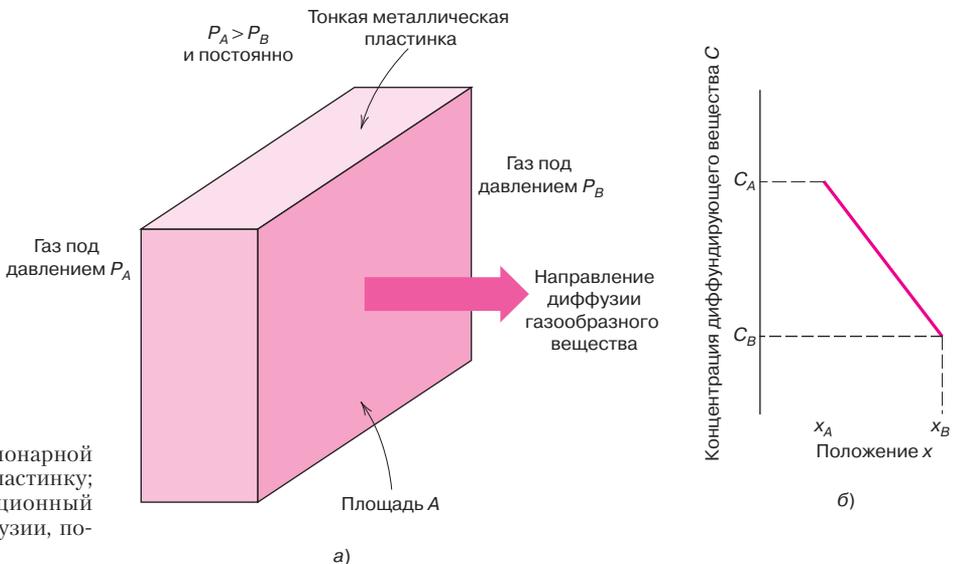


Рис. 6.4. а — Схема стационарной диффузии через тонкую пластинку; б — линейный концентрационный профиль для случая диффузии, показанного на схеме (а)

концентрационным профилем, а его угол наклона в каждой точке представляет собой градиент концентрации.

концентрационный профиль

$$\text{Градиент концентрации} = \frac{dC}{dx}. \quad (6.2a)$$

Поскольку в настоящем рассмотрении предполагается, что концентрационный профиль линейный, как это показано на рис. 6.4, б, формула для градиента концентрации может быть записана следующим образом:

$$\text{Градиент концентрации} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}. \quad (6.2б)$$

При решении различных задач, связанных с диффузией, часто концентрацию удобно выражать через массу диффундирующего вещества, отнесенную к единице объема твердого тела, т. е. кг/м³ (или г/м³)¹.

Математическое выражение для стационарной одномерной диффузии (в направлении x) относительно просто. Предполагается, что поток пропорционален градиенту концентрации, а именно:

$$J = -D \frac{dC}{dx}. \quad (6.3)$$

Коэффициент пропорциональности D называется **коэффициентом диффузии**, и он выражается в квадратных метрах в секунду. Отрицательный знак в этом выражении означает, что направление диффузии отвечает переходу от большей к меньшей концентрации. Формулу (6.3) иногда называют **первым законом Фика**.

Первый закон Фика — диффузионный поток при стационарной диффузии (одномерной) **коэффициент диффузии**

первый закон Фика

Иногда для объяснения того, почему происходит тот или иной процесс, используют понятие о **движущей силе**. Диффузия может происходить под воздействием различных движущих сил, но в случае, описываемом уравнением 6.3, движущая сила представляет собой градиент концентрации.

движущая сила

В качестве примера стационарной диффузии можно привести процесс очистки водорода. С одной стороны тонкой металлической пластинки (мембраны), изготовленной из палладия, находится загрязненный водород, т. е. смесь водорода с другими газами (например, азотом, кислородом или парами воды). Водород селективно проникает через пластинку, собираясь с другой ее стороны, где поддерживается постоянное пониженное давление водорода.

ЗАДАЧА 6.1. Расчет диффузионного потока

Пластинка, изготовленная из железа, помещается в атмосферу, насыщенную углеродом таким образом, что с одной стороны пластины концентрация углерода велика, а с другой мала. Температура карбонизации 700 °С (1300 °F). Предполагается, что достигнуто состояние стационарного потока. Рассчитайте скорость диффузионного потока углерода через железную пластину, если в двух точках, координаты которых равны 5 и 10 мм ($5 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} м), концентрация выражается величинами 1,2 и 0,8 кг/м³ соответственно. Примите, что коэффициент диффузии при указанной выше температуре равен $3 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

Решение

В соответствии с первым законом Фика (формула (6.3)) диффузионный поток рассчитывается следующим образом:

$$\begin{aligned} J &= -D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} = -(3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}) = \frac{(1,2 - 0,8) \text{ кг/м}^3}{(5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}) \text{ м}} = \\ &= 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}). \end{aligned}$$

¹Для перехода от весовых процентов к массе, отнесенной к единице объема (кг/м³) можно воспользоваться формулой (5.12).

6.4. НЕУСТАНОВИВШИЙСЯ ПРОЦЕСС ДИФФУЗИИ

На практике в большинстве случаев диффузия протекает в неустановившемся (нестационарном) режиме. Это характеризуется тем, что диффузионный поток и градиент концентрации в некоторых точках твердого тела меняются во времени, так что в этих точках происходит либо накопление, либо уменьшение содержания диффундирующего вещества. Такая ситуация показана рис. 6.5, где представлены профили концентрации для трех разных моментов времени. Если диффузия осуществляется в нестационарном режиме, то уравнение (6.3) оказывается некорректным и должно быть заменено следующим уравнением в частных производных:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (6.4a)$$

второй закон Фика

Второй закон Фика – уравнение, описывающее диффузию в нестационарном режиме (для одномерного случая)

Это уравнение известно под названием **второго закона Фика**. Если коэффициент диффузии не зависит от концентрации (что должно проверяться для каждого конкретного случая), то уравнение 6.4, а несколько упрощается и может быть записано в форме:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6.4б)$$

Решение записанного уравнения, т. е. определение зависимости концентрации от двух переменных – расстояния и времени – возможно, если заданы физически осмысленные граничные условия. Очень полное собрание решений представлено в известных монографиях *Crank* и *Carslaw* и *Jeager* (см. список литературы в конце главы).

Таблица 6.1. Значения функции ошибок

z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,85	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,0	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

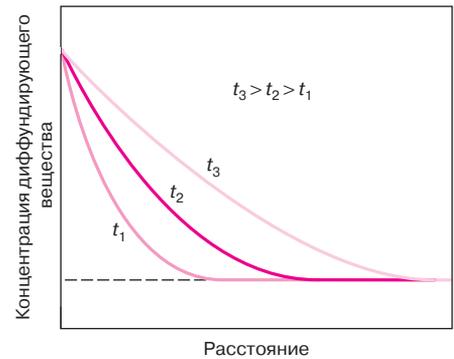


Рис. 6.5. Концентрационные профили при нестационарной диффузии в различные моменты времени t_1 , t_2 , t_3

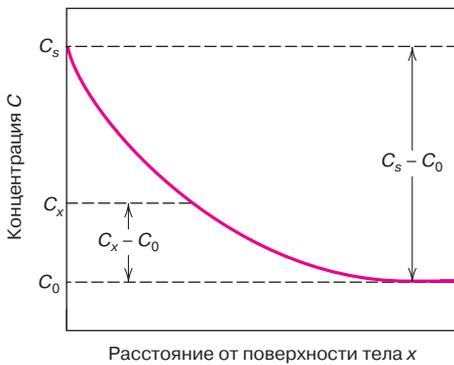


Рис. 6.6. Концентрационный профиль при нестационарной диффузии, рассчитанный по уравнению (6.5)

Одним из случаев, представляющих практический интерес, является диффузия в полубесконечное пространство¹ при сохранении концентрации постоянной на границе этого пространства. Часто диффузия происходит из газовой фазы, и на границе твердого тела парциальное давление поддерживается постоянным. Далее принимаются следующие допущения:

1. До начала диффузии концентрация всех молекул диффузанта в твердом теле одинакова и равна C_0 .
2. Значение x на границе фаз принимается за нуль, и значения расстояния увеличиваются при продвижении вглубь тела.
3. За начало отсчета времени принимается момент, когда начинается диффузия.

Эти граничные условия могут быть записаны следующим образом:

для $t = 0$ $C = C_0$ при $0 \leq x < \infty$;

для $t > 0$ при $x = 0$ $C = C_s$ (постоянное значение);

$C = C_0$ при $x = \infty$.

С учетом сформулированных выше граничных условий решение уравнения (6.4б) имеет вид:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (6.5)$$

где C_x — это концентрация на расстоянии x от границы в момент времени t .

Выражение $\operatorname{erf}\left(x/2\sqrt{Dt}\right)$ — это гауссова функция ошибок². Значения этой функции для некоторой области аргумента приведены в табл. 6.1.

Упомянутые выше значения концентрации представлены на рис. 6.6 в виде конкретного концентрационного профиля, изображенного для некоторого момента времени. Таким образом, уравнение (6.5) описывает изменение концентрации, а именно C_x , как функцию безразмерного параметра $x/2\sqrt{Dt}$, и концентрационные профили могут быть рассчитаны для любого момента времени, если известны значения C_0 , C_s и D .

Предположим, нам необходимо определить некоторую концентрацию диффузанта C_1 в сплаве. В этом случае левая часть уравнения (6.5) записывается как

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \operatorname{const.}$$

¹ Пространство трактуется как полубесконечное, если ни одна молекула диффузанта не достигает его противоположной стенки в течение всего времени процесса диффузии. Стержень длиной l может считаться полубесконечным, если выполняется условие $l > 10\sqrt{Dt}$.

² Эта функция выражается следующим образом: $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$, где под z имеется виду комплекс $x/2\sqrt{Dt}$.

Решение уравнения, описывающего второй закон Фика при сохранении постоянной концентрации на границе

Это означает, что правая часть рассматриваемого уравнения тоже постоянна

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{const}, \quad (6.6, a)$$

т. е.

$$\frac{x^2}{Dt} = \text{const}. \quad (6.6, б)$$

Некоторые конкретные расчеты, основанные на изложенных соображениях, рассматриваются в ниже приведенных примерах.

ЗАДАЧА 6.2. Нестационарная диффузия. Расчет времени I.

В некоторых практически важных случаях необходимо повысить твердость наружной поверхности стали (т. е. железо-углеродистого сплава) по сравнению с твердостью материала в объеме.

Один из способов достижения этой цели состоит в увеличении концентрации углерода в поверхностных слоях. Этот процесс называют **карбонизацией** (или **науглероживанием**). Он состоит в том, что изделие из стали при повышенной температуре помещают в атмосферу, обогащенную углеродсодержащим газом, например метаном.

Предположим, что первоначальная концентрация углерода в сплаве была постоянной и равной 0,25 %вес., а температурная обработка происходила при 950 °C (1750 °F). Пусть концентрация углерода на поверхности внезапно возросла и стала равной 1,20 %вес., через какое время концентрация углерода на расстоянии 0,5 мм от поверхности станет равной 0,8 %вес.?

Коэффициент диффузии углерода в железе при заданной температуре составляет $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. При этом примем, что стальной образец можно считать полубесконечным.

Решение

Поскольку в задаче речь идет о нестационарной диффузии, следует воспользоваться уравнением (6.5). Значения всех величин, входящих в это уравнение, кроме времени t , таковы:

$$C_0 = 0,25 \text{ \%вес. } C$$

$$C_s = 1,20 \text{ \%вес. } C$$

$$C_x = 0,80 \text{ \%вес. } C$$

$$x = 0,50 \text{ мм} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$$

$$D = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Тогда

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0,80 - 0,25}{1,20 - 0,25} = 1 - \text{erf} \left[\frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ м}}{2\sqrt{(1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с})t}} \right]$$

или

$$0,4210 = \text{erf} \left(\frac{62,5A^{1/2}}{\sqrt{t}} \right).$$

Теперь следует воспользоваться табл. 6.1 и найти то значение z , для которого величина функции ошибок равна 0,4210. Это значение находится методом интерполяции, исходя из следующих данных:

z	$\text{erf}(z)$
0,35	0,3794
z	0,4210
0,40	0,4284

ЗАДАЧА 6.2 (окончание)

Отсюда находится значение z :

$$\frac{z - 0,35}{0,40 - 0,35} = \frac{0,4219 - 0,3794}{0,4284 - 0,3794}$$

и $z = 0,392$.

Следовательно

$$\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0,392.$$

И окончательно

$$t = \left(\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{0,392} \right)^2 = 25\,400 \text{ с} = 7,1 \text{ ч.}$$

ЗАДАЧА 6.3. Нестационарная диффузия. Расчет времени II.

Коэффициент диффузии меди в алюминии при 500 и 600 °С составляет $4,8 \cdot 10^{-14}$ и $5,3 \cdot 10^{-13}$ соответственно. Определите, какое время при 500 °С потребуется для того, чтобы достичь того же результата (в терминах концентрации Си в некоторой точке в объеме Al), который получается при диффузии при 600 °С в процессе термической обработки за 10 часов.

Решение

Для решения этой задачи следует воспользоваться уравнением (6.66). Концентрация диффузанта в одной и той же точке (т. е. при $x = \text{const}$) будет одинаковой для разных температур при выполнении условия:

$$Dt = \text{const.}$$

Тогда:

$$D_{500} t_{500} = D_{600} t_{600},$$

или

$$t_{500} = \frac{D_{600} t_{600}}{D_{500}} = \frac{(5,3 \cdot 10^{-13}) \cdot 10}{4,8 \cdot 10^{-14}} = 110,4 \text{ ч.}$$

6.5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ДИФФУЗИЮ**Природа диффузанта**

Величина коэффициента диффузии D представляет собой характеристику, отражающую скорость переноса атомов (молекул). Значения коэффициентов взаимно- и самодиффузии для ряда металлических материалов приведены в табл. 6.2.

На величину коэффициента диффузии влияет как природа диффузанта, так и среды, в которой происходит диффузия. Так, например, наблюдается большое различие между коэффициентами самодиффузии углерода и взаимодиффузии в α -железе при 500 °С, а именно $3,0 \cdot 10^{-21}$ и $2,4 \cdot 10^{-12}$ м²/с. Эти цифры также свидетельствуют об огромной разнице в скорости диффузии, осуществляемой через вакансии и путем взаимодиффузии: самодиффузия происходит по механизму переноса через вакансии, а перенос атомов углерода путем межузловой диффузии.

Температура

Температура оказывает наиболее сильное влияние на коэффициент диффузии и скорость переноса. Например, коэффициент самодиффузии железа в α -железе возрастает на шесть десятичных порядков с $3,0 \cdot 10^{-21}$ до $1,8 \cdot 10^{-15}$ м²/с при увеличении температуры с 500 до 900 °С (табл. 6.2).

Таблица 6.2. Значения коэффициентов диффузии

Диффузانت	Металл, в котором происходит диффузия	$D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	Энергия активации, Q_d		Рассчитанные значения	
			кДж/моль	эВ/атом	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$D, \text{ м}^2/\text{с}$
Fe	α -Fe (ОЦ)	$2,8 \cdot 10^{-4}$	251	2,60	500	$3,0 \cdot 10^{-21}$
					900	$1,8 \cdot 10^{-15}$
Fe	γ -Fe (ГЦ)	$5,0 \cdot 10^{-5}$	284	2,94	900	$1,1 \cdot 10^{-17}$
					1100	$7,8 \cdot 10^{-16}$
C	α -Fe	$6,2 \cdot 10^{-7}$	80	0,83	500	$2,4 \cdot 10^{-12}$
					900	$1,7 \cdot 10^{-10}$
C	γ -Fe	$2,3 \cdot 10^{-5}$	148	1,53	900	$5,9 \cdot 10^{-12}$
					1100	$5,3 \cdot 10^{-11}$
Cu	Cu	$7,8 \cdot 10^{-5}$	211	2,19	500	$4,2 \cdot 10^{-19}$
Zn	Cu	$2,4 \cdot 10^{-5}$	189	1,96	500	$4,0 \cdot 10^{-18}$
Al	Al	$2,3 \cdot 10^{-4}$	144	1,49	500	$4,2 \cdot 10^{-14}$
Cu	Al	$6,5 \cdot 10^{-5}$	136	1,41	500	$4,1 \cdot 10^{-14}$
Mg	Al	$1,2 \cdot 10^{-4}$	131	1,35	500	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Cu	Ni	$2,7 \cdot 10^{-5}$	256	2,65	500	$1,3 \cdot 10^{-22}$

Источник: E.A. Brandes, G.B. Brook (редакторы), *Smithells Metals Reference Book, 7th Edition, Butherworth-Heinemann, Oxford, 1992/*

Температурная зависимость коэффициента диффузии обычно выражается уравнением

Зависимость коэффициента диффузии от температуры

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right), \quad (6.8)$$

энергия активации

где D_0 — постоянный предэкспоненциальный множитель (выражаемый в $\text{м}^2/\text{с}$); Q_d — энергия активации процесса диффузии (в Дж/моль, или эВ/атом); R — универсальная газовая постоянная (равна $8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, или эВ/атом $\cdot\text{К}$); T — абсолютная температура (в К).

Физический смысл энергии активации состоит в том, что эта величина определяет возможность переноса одного или нескольких атомов. Большие значения энергии активации обычно отвечают относительно небольшим значениям коэффициента диффузии. В табл. 6.2 содержится список значений D_0 и Q_d для нескольких систем.

Если прологарифмировать уравнение (6.8), то в натуральных логарифмах оно примет следующий вид:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \frac{1}{T} \quad (6.9a)$$

а при использовании десятичных логарифмов соответствующая формула запишется как:

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{Q_d}{2,3R} \left(\frac{1}{T}\right). \quad (6.9б)$$

Поскольку D_0 , Q_d и R — константы, уравнение (6.9б) может быть представлено как уравнение прямой линии:

$$y = b + mx,$$

где y и x представляют собой, соответственно $\lg D$ и $1/T$.

Поэтому если представить экспериментальные данные в координатах $\lg D$ и $1/T$, то получится прямая линия, тангенс угла наклона которой равен $-Q_d/2,3R$, а пересечение с осью x даст значение $\lg D_0$. Именно таким способом из экспериментальных данных находятся значения констант Q_d и D_0 . Построение таких графиков (рис. 6.7) показывает, что линейная зависимость между упомянутыми величинами наблюдается во всех случаях.

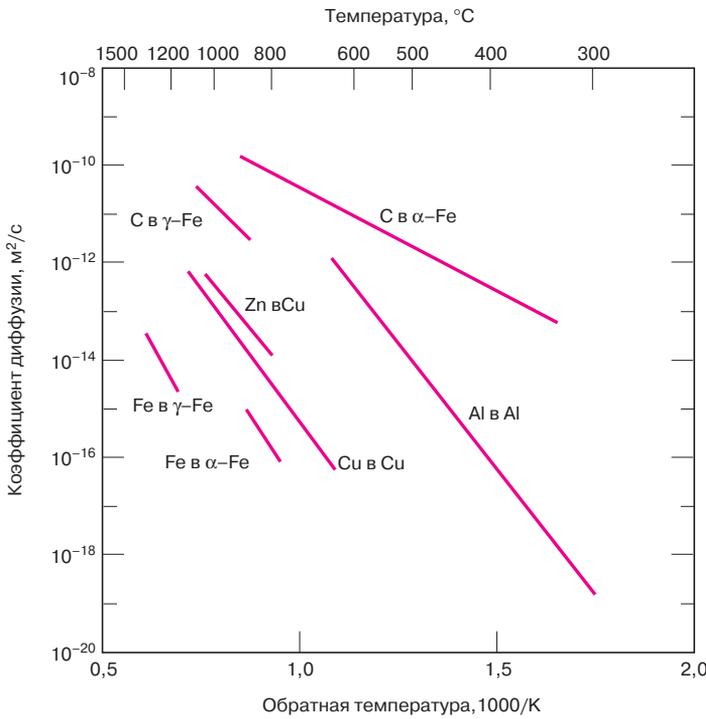


Рис. 6.7. Зависимости логарифма коэффициента диффузии от обратной абсолютной температуры для некоторых металлов (данные заимствованы из *E.A. Brandes, G.B. Brook* (редакторы), *Smithells Metals Reference Book, 7th Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992*)

Контрольный вопрос 6.1

Расположите следующие пары в порядке убывания коэффициента диффузии: N в Fe при 700 °C

Cr в Fe при 700 °C

N в Fe при 900 °C

Cr в Fe при 900 °C

Объясните ваше решение.

(Обратите внимание, что как Fe, так и Cr образуют объемно-центрированную решетку, а атомные радиусы указанных элементов таковы: Fe, Cr, N — 0,124, 0,125 и 0,065, соответственно.)

При ответе на поставленный вопрос вы можете воспользоваться данными раздела 5.4.

Контрольный вопрос 6.2

Обсудите процесс самодиффузии в двух гипотетических металлах A и B.

При построении зависимости $\ln D$ от $1/T$ для этих металлов оказалось, что $D_0(A) > D_0(B)$ и $Q_d(A) > Q_d(B)$.

ЗАДАЧА 6.4. Определение коэффициента диффузии

Используя данные табл. 6.2, вычислите величину коэффициента диффузии магния в алюминии при 550 °C.

Решение

Коэффициент диффузии рассчитывается с помощью уравнения (6.8). Значения D_0 и Q_d , приведенные в табл. 6.2, таковы $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ и 131 кДж/моль, соответственно. Тогда:

$$D = (1,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}) \exp \left[- \frac{131\,000 \text{ Дж/моль}}{(8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К})(550 + 273) \text{ К}} \right] = 5,8 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}.$$

ЗАДАЧА 6.5. Расчет энергии активации процесса диффузии и предэкспоненциального множителя

На рис. 6.8 представлена зависимость десятичного логарифма коэффициента диффузии от обратной абсолютной температуры для процесса диффузии серебра в золоте. Определите значения энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Решение

Согласно уравнению (6.9б), тангенс угла наклона линейного графика на рисунке равен $-Q_d/2,3R$, а отрезок, отсекаемый на оси $1/T$ при $1/T = 0$, дает значение D_0 . Тогда энергию активации можно вычислить как

$$Q_d = -2,3R (\text{наклон}) = -2,3R \left[\frac{\Delta(\lg D)}{\Delta(1/T)} \right] = -2,3R \left[\frac{\lg D_1 - \lg D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right],$$

где D_1 и D_2 — значения коэффициентов диффузии при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Примем за расчетные температуры значения $1/T_1 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $1/T_2 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Соответствующие им значения коэффициентов диффузии могут быть взяты из рис. 6.8.

[Предупреждение: будьте внимательны, так как вертикальная ось на рис. 6.8 построена в логарифмической шкале. Однако по оси указаны реальные значения коэффициентов диффузии. Например, если $D = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, то $\lg D = -14,0$, а не 10^{-14} . Такое построение влияет на то, каким образом берутся отсчеты по вертикальной оси. Так, среднее значение между 10^{-14} и 10^{-15} равно не $5 \cdot 10^{-15}$, в скорее, средняя точка между соответствующими единицами в логарифмической шкале отвечает $10^{-14,5} = 3,2 \cdot 10^{-15}$.]

Таким образом, из рис. 6.8 следует, что при $1/T_1 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ величина $\lg D_1 = -12,40$, а при $1/T_2 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ величина $\lg D_2 = -15,45$.

Отсюда энергия активации вычисляется следующим образом:

$$Q_d = -2,3R \left[\frac{\lg D_1 - \lg D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right] = -2,3 \cdot 8,31 \cdot \text{K} \left[\frac{-12,40 - (-15,45)}{0,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} - 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}} \right] =$$

$$= 194\,000 \text{ Дж/моль} = 194 \text{ кДж/моль}.$$

Теперь величину D_0 можно попытаться найти не графической экстраполяцией прямой линии на рис. 6.8, а путем вычислений. Для этого следует воспользоваться уравнением (6.8,б) и некоторой конкретной величиной D .

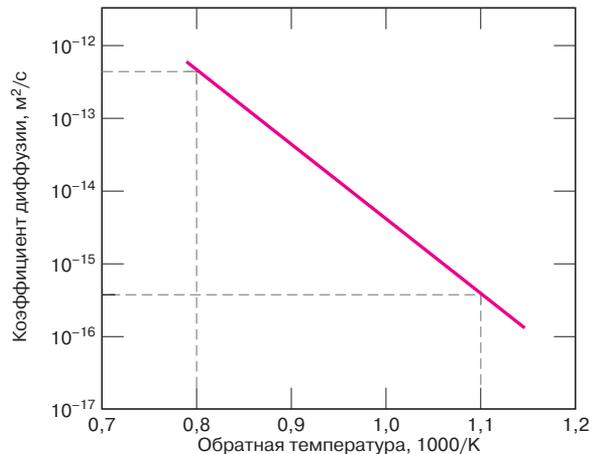


Рис. 6.8. Зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры для процесса диффузии серебра в золоте

ЗАДАЧА 6.5 (окончание)

(или $\lg D$) при соответствующем значении $1/T$ по рис. 6.8. Поскольку нам известно, что при $1/T = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ величина $\lg D = -15,45$, значение D_0 можно найти путем следующих вычислений:

$$\lg D_0 - \lg D + \frac{Q_d}{2,3R} \left(\frac{1}{T} \right) = -15,45 + \frac{(194\,000 \text{ Дж/моль})(1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})}{2,3(8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K})} = -4,28$$

Таким образом, окончательно находим, что $D_0 = 10^{-4,28} \text{ м}^2/\text{с} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ 6.1**Определение соотношения между температурой и длительностью термической обработки при диффузии**

Сопротивление износу стальной шестерни определяется твердостью ее поверхности. Повышение твердости достигается путем увеличения содержания углерода в поверхностных слоях детали (карбонизацией поверхности). Такая модификация поверхности осуществляется путем диффузии углерода из наружной атмосферы, обогащенной углеродом, при повышенной постоянной температуре в сталь. Начальное содержание углерода в стали составляет 0,20 %вес. Концентрация углерода на наружной поверхности изделия поддерживается на уровне 1,00 %вес. Для того чтобы достичь желаемых свойств поверхности, необходимо, чтобы содержание углерода на расстоянии 0,75 мм от поверхности достигло 0,60 %вес. Определите, какое время термической обработки требуется для достижения требуемого результата, если температура поддерживалась на уровне между 900 °С и 1050 °С. Для выполнения расчетов воспользуйтесь данными табл. 6.2 для диффузии углерода в железо.

Решение

Поскольку речь в задаче идет о нестационарной диффузии, прежде всего, следует воспользоваться уравнением (6.5). При этом значения концентрационных параметров таковы:

$$C_0 = 0,20 \text{ \%вес. } C$$

$$C_s = 1,00 \text{ \%вес. } C$$

$$C_x = 0,60 \text{ \%вес. } C$$

Поэтому

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0,60 - 0,20}{1,00 - 0,20} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

и

$$0,50 = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right).$$

Используя метод интерполяции, как это было показано в задаче 6.2, и, воспользовавшись данными, приведенными в табл. 6.1, получаем

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0,4747. \quad (6.10)$$

В постановке задачи было указано, что $x = 0,75 \text{ мм} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$.

Значит,

$$\frac{7,5 \cdot 10^{-4}}{2\sqrt{Dt}} = 0,4747.$$

Отсюда получаем, что

$$Dt = 6,24 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2.$$

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ 6.1 (окончание)

Далее, температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением 6.8. Тогда воспользуемся данными табл. 6.2 для диффузии углерода в γ -железе: $D_0 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ и $Q_d = 148\,000 \text{ Дж/моль}$. Тогда:

$$Dt = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)(t) = \\ = (2,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}) \exp\left[-\frac{(148\,000 \text{ Дж/моль})}{2,3(8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К})}\right](t) = 6,24 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2.$$

Отсюда, решая это уравнение относительно времени t , получаем:

$$t(\text{в с}) = \frac{0,0271}{\exp\left(-\frac{17810}{T}\right)}.$$

Отсюда требуемая продолжительность термической обработки может быть вычислена для различных температур. Ниже приведены результаты расчетов для четырех температур, лежащих в заданном интервале значений.

Температура, °С	Время	
	секунды	часы
900	106 400	29,6
950	57 200	15,9
1000	32 300	9,0
1050	19 000	5,3

6.6. ДРУГИЕ СЛУЧАИ ДИФФУЗИИ

Миграция атомов также может происходить вдоль дислокаций, по границам зерен и по наружным поверхностям. Такие случаи иногда называют «быстрой» диффузией, поскольку скорость переноса в этих случаях много больше, чем при обычной объемной диффузии. Однако, как правило, такие случаи играют незначительную роль, поскольку интенсивность переноса в таких процессах очень мала из-за малости поперечного сечения, по которому происходит диффузия.

6.7. ДИФФУЗИЯ В ИОННЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Ниже некоторые из рассмотренных выше принципиальных закономерностей диффузии будут обобщены применительно к переносу в ионных и полимерных материалах.

Ионные материалы

Диффузия в ионных кристаллах происходит более сложным образом, чем в металлах, поскольку в этом случае требуется рассматривать перенос различных заряженных ионов в двух противоположных направлениях. Диффузия в таких материалах обычно происходит по механизму переноса по вакансиям (рис. 6.3, а). Как было отмечено в разделе 5.3, чтобы сохранить электронейтральность ионного материала, необходимо выполнение ряда условий: 1) ионные вакансии должны существовать парами (как в случае дефектов Шоттки, рис. 5.3); 2) они должны образовываться в нестехиометрических компаундах (рис. 5.4); и 3) они должны возникать, вследствие наличия замещающих посторонних ионов, обладающих иным состоянием заряда по сравнению

с ионом хозяина (см. задачу 5.3). В любом случае диффузионное движение единичного иона связано с переносом электрического заряда. И чтобы сохранить локальное состояние электронейтральности в ближайшей окрестности перемещающегося иона, необходимо, чтобы происходила диффузия другого диффузанта, несущего равный по величине, но противоположный по знаку заряд. Возможными диффузантами такого рода могут быть другие вакансии, атомы постороннего вещества или электронные носители (свободные электроны или дырки — см. раздел 12.6). Отсюда следует, что скорость переноса в таких случаях ограничена движением того диффузанта, который перемещается с наименьшей скоростью.

Если к ионному кристаллу приложить электрическое поле, то будет происходить миграция (т. е. диффузия) ионов, отвечающая приложенной силе. И, как будет обсуждено в разделе 12.16, это движение ионов представляет собой электрический ток. Скорость диффузии ионов определяется коэффициентом диффузии (уравнение (12.23)). Многие данные по диффузии в ионных телах были получены на основе измерений электрической проводимости.

Полимерные материалы

При анализе диффузии в полимерных материалах основной интерес представляет рассмотрение переноса в них малых молекул, таких, как например O_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 . Диффузия происходит путем перемещения этих молекул между макромолекулярными цепями, но не путем движения атомов полимерной цепочки внутри структуры полимера. Проницаемость и адсорбционные характеристики полимера обусловлены тем, до какой степени посторонние вещества могут проникать в полимерный материал. Проникновение диффузанта в массу полимера может привести к его набуханию и/или химическим реакциям с полимерными молекулами, а также зачастую к снижению механических и физических характеристик материала (см. раздел 16.11).

Скорость диффузии в полимере больше в аморфных областях, чем в кристаллической структуре, поскольку структура аморфных областей более «открытая». Механизм диффузии в полимерах может рассматриваться как некий аналог процесса межузловой диффузии в металлах: в полимерах перенос осуществляется через маленькие пустоты между полимерными цепями из одной аморфной области в соседнюю открытую область.

Размер диффундирующих молекул также оказывает значительное влияние на скорость переноса: молекулы меньших размеров диффундируют с большей скоростью. Кроме того, диффузия происходит быстрее тогда, когда диффундирующие молекулы инертны по отношению к полимеру по сравнению с молекулами, взаимодействующими с ним.

Один из этапов переноса диффундирующих молекул через полимерные мембраны состоит в растворении диффузанта в материале мембраны. Этот процесс развивается во времени, и если этот этап протекает медленнее, чем движение при диффузии, то именно он может ограничить суммарную скорость процесса. Соответственно, диффузионные свойства полимера часто характеризуются *коэффициентом проницаемости* P_M , отвечающим случаю стационарной диффузии через полимерные мембраны. В этом случае можно следующим образом записать модифицированную форму первого закона Фика (уравнение (6.3)):

$$J = P_M \frac{\Delta P}{\Delta x}, \quad (6.11)$$

где J — диффузионный поток газа через мембрану (выраженный в $cm^3 STP / (cm^2 \cdot s)$ н. у.¹; P_M — проницаемость; Δx — толщина мембраны; ΔP — разность давлений по обе стороны мембраны.

¹ н. у. — нормальные условия (*STP, Standart Temperature and Pressure*).

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Использование алюминия для соединений в интегральных схемах

Сердцем всех компьютеров и многих других электронных устройств являются интегральные схемы (ИС)¹. Каждый чип, содержащий интегральную схему, представляет собой тонкую плату квадратной формы с характерными размерами 6×6 мм и толщиной 0,4 мм. В такой плате содержатся миллионы электронных компонентов, соединенных по поверхности чипа. Базовый материал в таком чипе — это кремний, в который введены очень небольшие добавки посторонних веществ в строго контролируемых концентрациях, причем эти добавки находятся в очень ограниченных локальных областях. В некоторые ИС посторонние компоненты вводятся путем высокотемпературной диффузии.

Одним из важнейших этапов при производстве ИС является создание очень тонких и узких проводящих каналов с тем, чтобы обеспечить прохождение тока от одного устройства к другому. Эти пути проводимости называют *внутренними соединениями*. Некоторые из таких соединений показаны на рис. 6.9.

Разумеется, материал, из которого делают внутренние соединения, должен обладать высокой электропроводностью — быть металлом, так

Внутренние соединения

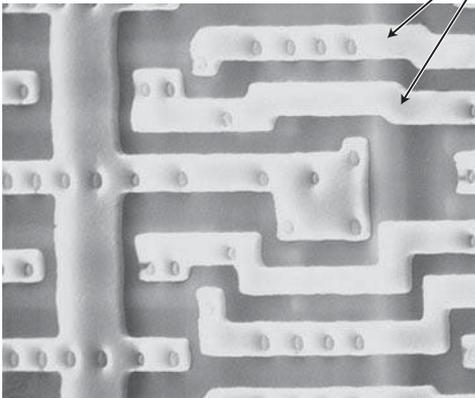


Рис. 6.9. Сканирующая электронная микрофотография интегральной схемы, в которой отмечены области внутренних соединений, образованных алюминием. Увеличение примерно ×2000. Фотография предоставлена *National Semiconductor Corporation*.

¹ Интегральные схемы, их компоненты и используемые для них материалы подробно обсуждаются в разделе 12.15.

как из всех материалов металлы обладают максимальной проводимостью. В табл. 6.3 приведены значения электропроводности ряда металлов. Как видно, в наибольшей степени требованиям по электропроводности удовлетворяет серебро (если отвлечься от его стоимости).

Таблица 6.3. Электропроводность четырех металлов — серебра, меди, золота и алюминия, обладающих максимальной электропроводностью — при комнатной температуре

Металл	Электропроводность, Ом·м ⁻¹
Серебро	6,8·10 ⁷
Медь	6,0·10 ⁷
Золото	4,3·10 ⁷
Алюминий	3,8·10 ⁷

После того как были образованы внутренние соединения, ИС необходимо подвергнуть дополнительной термической обработке, которая может проводиться при температурах, достигающих 500 °С. Если при этом будет происходить диффузия металла, из которого изготовлены внутренние соединения, в кремний, то это приведет к разрушению изделия. Поскольку интенсивность диффузии зависит от величины коэффициента диффузии, необходимо выбрать такой материал, у которого коэффициент диффузии в кремний минимален. На рис. 6.10 показаны зависимости логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры при диффузии серебра, меди, золота и алюминия в кремнии. Вертикальной пунктирной линией отмечена температура 500 °С, при которой должны быть сопоставлены коэффициенты диффузии сравниваемых четырех металлов.

Как видно, коэффициент диффузии алюминия в кремнии ($2,5 \cdot 10^{-21}$ м²/с), по крайней мере, на четыре порядка ниже (т. е. меньше в 10⁴ раз), чем соответствующие значения коэффициентов диффузии других металлов при этой температуре.

В силу указанных причин именно алюминий используют для создания внутренних соединений в некоторых ИС, даже несмотря на то что он по электропроводности несколько уступает меди, серебру и золоту. Однако именно из-за исключительно низкого коэффициента диффузии выбор при изготовлении ИС остановился на алюминии.

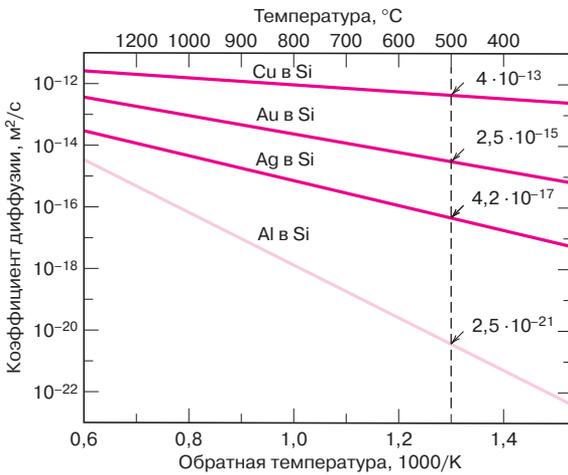


Рис. 6.10. Температурные зависимости коэффициентов диффузии (сплошные линии) для меди, золота, серебра и алюминия в кремнии. Пунктиром выделена температура 500 °C

В некоторых случаях внутренние соединения также изготавливают из трехкомпонентного алюминий-медь-кремниевое сплава (содержание меди около 4 %вес. и кремния 1,5 %вес.). Этот сплав не только обладает лучшей адгезией к поверхности чипа, но и гораздо более стоек к коррозии по сравнению с алюминием.

Относительно недавно распространение получили также внутренние соединения, изготавливаемые из меди. Однако в этом случае необходимо, во-первых, делать подслои из очень тонкого слоя тантала или нитрида тантала с тем, чтобы создать барьер, препятствующий диффузии меди в кремний.

При диффузии небольших молекул через незастеклованный полимер коэффициент проницаемости может быть приближенно выражен как произведение коэффициента диффузии D на растворимость диффундирующего вещества S в полимере, т. е.

$$P_M = DS \tag{6.12}$$

В табл. 6.4 приведены значения коэффициентов проницаемости по кислороду, азоту, двуокиси углерода и парам воды для ряда обычных полимеров¹.

Таблица 6.4. Коэффициенты проницаемости P_M при 250 °C для кислорода, азота, двуокиси углерода и паров воды через некоторые полимеры

Полимер	Сокращенное наименование	$P_M [10^{-13} (\text{см}^3 \text{ н. у.}) (\text{см}) / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})]$			
		O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O
Полиэтилен низкой плотности	ПЭНП	2,2	0,73	9,5	68
Полиэтилен высокой плотности	ПЭВП	0,30	0,11	0,27	9,0
Полипропилен	ПП	1,2	0,22	5,4	38
Поливинилхлорид	ПВХ	0,034	0,0089	0,012	206

¹ Единицы проницаемости, использованные в табл. 6.4, не совсем обычные. Это объясняется следующими обстоятельствами. Если молекулы диффундирующего вещества находятся в газовой фазе, то их растворимость равна

$$S = C/P,$$

где C — это концентрация диффундирующего вещества (в единицах $\text{см}^3 \text{ н. у.} / (\text{см}^2 \text{ газа})$; P — парциальное давление (выраженное в Па). Под н. у. понимается то, что объем газа в см^3 приведен к стандартной температуре и давлению — соответственно 273 К (0 °C) и 101,3 кПа (1 атм). Поэтому S выражается в таких единицах $\text{см}^3 \text{ н. у.} / \text{Па} \cdot \text{см}^2$. Поскольку D выражается в единицах $\text{см}^2 / \text{с}$, единицами для коэффициента проницаемости служит следующий комплекс $(\text{см}^3 \text{ н. у.}) (\text{см}) / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$.

Таблица 6.4 (окончание)

Полимер	Сокращенное наименование	$P_M [10^{-13} (\text{см}^3 \text{ н. у.})(\text{см})/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})]$			
		O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O
Полистирол	ПС	2,0	0,59	7,9	840
Поливинилиденхлорид	ПВДХ	0,0025	0,00044	0,015	7,0
Полиэтилентерефталат	ПЭТ	0,044	0,011	0,23	—
Полиэтилметакрилат	ПЭМА	0,89	0,17	3,8	2380

Источник: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, A. Abe, D.R. Bloch (редакторы), *Polymer Handbook 4th Edition*, 1999, John Wiley & Sons, New York.

Иногда желательна низкая проницаемость газов через полимеры. Это касается упаковки пищевых продуктов и прохладительных напитков, автомобильных шин и труб. Полимерные мембраны часто используют как фильтры для селективного разделения диффундирующих через них химических веществ, например для обессоливания воды. В таких случаях необходимо, чтобы скорость диффузии фильтруемых веществ была выше, чем других отделяемых от них компонентов

ЗАДАЧА 6.6. Расчет диффузионного потока двуокиси углерода через стенку пластиковой бутылки и оценка допустимого времени хранения напитка

Прозрачные емкости для хранения газированных прохладительных напитков (таких как сода, кола и др.) обычно изготавливают из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Шипучесть жидкости обусловлена присутствием в ней растворенной двуокиси углерода (CO₂). Поскольку ПЭТ обладает определенной проницаемостью по отношению к CO₂, жидкость в емкости постепенно теряет газ и становится негазированной. В бутылки емкостью 20 унций давление CO₂ составляет около 40 кПа, а давление CO₂ вне бутылки равно 0,4 кПа.

- Принимая условие стационарности диффузионного потока, рассчитайте скорость потери газа, диффундирующего через стенку емкости.
- Если считать, что для полной потери шипучести потери газа должны составлять 750 см³ н. у., оцените допустимое время хранения бутылки с газированным напитком.

Примечание: обратите внимание, что площадь поверхности каждой бутылки составляет 500 см², толщина стенки — 0,05 см.

Решение

а) Для решения поставленной задачи следует воспользоваться уравнением (6.11). Коэффициент проницаемости CO₂ через ПЭТ составляет (табл. 6.4) $0,23 \cdot 10^{-13} (\text{см}^3 \text{ н. у.})(\text{см})/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$. Поэтому диффузионный поток равен:

$$\begin{aligned}
 J &= -P_M \frac{\Delta P}{\Delta x} = -P_M \frac{P_2 - P_1}{\Delta x} = \\
 &= -0,23 \cdot 10^{-13} \frac{(\text{см}^3 \text{ н. у.})(\text{см})}{(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})} \cdot \frac{400 \text{ Па} - 400 \text{ 000 Па}}{0,05 \text{ см}} = \\
 &= 1,8 \cdot 10^{-7} (\text{см}^3 \text{ н. у.})/(\text{см}^2 \cdot \text{с})
 \end{aligned}$$

- б) Скорость потерь газа через стенки бутылки V_{CO_2} равняется

$$\dot{V}_{\text{CO}_2} = JA,$$

где A — площадь поверхности бутылки, равная 500 см². Тогда

$$\dot{V}_{\text{CO}_2} = [1,8 \cdot 10^{-7} (\text{см}^3 \text{ н. у.})/(\text{см}^2 \cdot \text{с})](500 \text{ см}^2) = 9,0 \cdot 10^{-5} (\text{см}^3 \text{ н. у.})/\text{с}.$$

ЗАДАЧА 6.6 (окончание)

Время, за которое содержимое бутылки теряет $V = 750$ (см³ н.у.), составляет:

$$\text{Время} = \frac{V}{\dot{V}_{\text{CO}_2}} = \frac{750(\text{см}^3 \text{ н.у.})}{9,0 \cdot 10^{-5}(\text{см}^3 \text{ н.у.})/\text{А}} = 8,3 \cdot 10^6 \text{ с} = 97 \text{ суток (около 3 месяцев).}$$

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ**Механизмы диффузии**

Диффузия в твердом веществе представляет собой процесс ступенчатого переноса атомов (молекул). Термин «самодиффузия» относится к миграции атомов хозяина. Перемещение посторонних атомов определяется термином «взаимодиффузия». Возможны два основных механизма диффузии — перенос через вакансии и межузловое пространство. Для данного металла перенос через межузловое пространство протекает обычно быстрее, чем по вакансиям.

Стационарная диффузии**Неустановившаяся диффузия**

При стационарной диффузии концентрационный профиль диффундирующего вещества не зависит от времени, и диффузионный поток пропорционален отрицательному градиенту концентрации, что описывается первым законом Фика.

Процесс неустановившейся диффузии описывается вторым законом Фика, представляющим собой дифференциальное уравнение в частных производных. При условии постоянства граничных концентраций решение этого уравнения выражается функций ошибок Гаусса.

Факторы, влияющие на диффузию

Величина коэффициента диффузии отражает скорость атомных перемещений. Она в сильной степени зависит и экспоненциально возрастает с повышением температуры.

Диффузия в ионных и полимерных материалах

Диффузия в ионных кристаллах осуществляется по механизму перемещения по вакансиям. При этом сохранение локальной электронейтральности обеспечивается связанной диффузией заряда через вакансии и перемещением заряда с противоположным знаком.

Что касается диффузии в полимерах, то посторонние вещества перемещаются между молекулярными цепями по свободным объемам, переходя из одной аморфной области в соседнюю. Диффузия (или проницаемость) газообразных веществ в полимерах также определяется коэффициентом проницаемости, который представляет собой произведение коэффициента диффузии на растворимость газа в полимере. Поток газа, проходящий через полимерную мембрану, описывается модифицированным первым законом Фика.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Взаимодиффузия (диффузия посторонних веществ)
Градиент концентрации
Движущая сила
Диффузионный поток

Диффузия
Диффузия вакансий
Карбонизация
Концентрационный профиль
Коэффициент диффузии

Межузловая диффузия
 Неустановившаяся диффузия
 Первый и второй законы Фика

Самодиффузия
 Стационарная диффузия
 Энергия активации

ЛИТЕРАТУРА

Carslaw, H.S. and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1986.

Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1980.

Gale, W.F. and T.C. Totemeier, (Editors), *Smithells Metals Reference Book*, 8th edition,

Butterworth-Heinemann Ltd, Woburn, UK, 2004.

Glicksman, M., *Diffusion in Solids*, Wiley-Interscience, New York, 2000.

Shewmon, P.G., *Diffusion in Solids*, 2nd edition, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1989.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Введение

6.1. Кратко опишите различие между самодиффузией и взаимодиффузией.

Механизмы диффузии

6.2. а) Сопоставьте атомные механизмы диффузии вакансий и межузловой диффузии.

б) Укажите две причины, по которым межузловая диффузия обычно протекает быстрее, чем диффузия вакансий.

Стационарная диффузия

6.3. а) Кратко опишите, что понимается под движущей силой.

б) Что является движущей силой при стационарной диффузии?

6.4. Очистка водорода производится путем диффузии газа через палладиевую мембрану, как это обсуждалось в разделе 6.3. Рассчитайте количество водорода (в кг), пропускаемого за час через мембрану палладия толщиной 6 мм при площади мембраны $0,25 \text{ м}^2$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Коэффициент диффузии примите равным $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Содержание водорода по обе стороны мембраны составляет 2,0 и 0,4 кг водорода на 1 м^3 палладия. При расчетах примите, что диффузия происходит в стационарном режиме.

6.5. Лист железа толщиной 2 мм, в котором атомы образуют объемно-центрированную кристаллическую решетку, помещен в газовую среду, которая с одной стороны листа обогащена углеродом, а с другой имеет место дефицит углерода. Температура среды $675 \text{ }^\circ\text{C}$. После достижения стационарного состояния лист железа был быстро

охлажден до комнатной температуры. Была измерена концентрация углерода на обеих поверхностях листа, она оказалась равной, соответственно 0,015 и 0,0068 %вес. Рассчитайте коэффициент диффузии, если диффузионный поток составлял $7,36 \cdot 10^{-9} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Подсказка: Используйте уравнение (5.12) для пересчета концентрации из весовых процентов в килограммы углерода в расчете на 1 м^3 железа.

Неустановившаяся диффузия

6.6. Рассчитайте время, необходимое для карбонизации железо-углеродистого сплава, если требуется достичь концентрации 0,30 %вес. на расстоянии 4 мм от поверхности. Начальная концентрация углерода составляла 0,10 %вес. Концентрация углерода на поверхности поддерживается на уровне 0,90 %вес. Термическая обработка производится при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. При расчетах используйте данные по диффузии в γ -железе из табл. 6.2.

6.7. Необходимо осуществить диффузию азота в чистое железо при $675 \text{ }^\circ\text{C}$. Концентрация азота на поверхности поддерживается на уровне 0,2 %вес. Какой будет концентрация азота на расстоянии 2 мм от поверхности через 25 ч термической обработки? Коэффициент диффузии азота в железе при $675 \text{ }^\circ\text{C}$ равняется $1,9 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

6.8. Было установлено, что в результате термической обработки стального сплава в течение 15 ч концентрация углерода на расстоянии 2,0 мм от поверхности возросла до 0,35 %вес. Определите, через какое время та же самая концентрация будет достигнута на расстоянии 6,0 мм от поверх-

ности при тех же условиях карбонизации того же самого сплава.

Факторы, влияющие на диффузию

6.9. Приведите значения коэффициентов диффузии для процесса взаимодиффузии углерода как в α -железе, так и в γ -железе при 900 °С. Какое из этих значений больше? Объясните, почему.

6.10. При такой температуре коэффициент диффузии цинка в меди становится равным $2,6 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$? Для расчетов используйте данные, приведенные в табл. 6.2.

6.11. Энергия активации процесса диффузии меди в серебре составляет 193 000 Дж/моль. Рассчитайте значение коэффициента диффузии при 1200 К (927 °С), если известно, что коэффициент диффузии при 1000 К (727 °С) составляет $1,0 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$.

6.12. Ниже приведены значения коэффициентов диффузии углерода в никеле при двух температурах:

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$D, \text{ м}^2/\text{с}$
600	$5,5 \cdot 10^{-14}$
700	$3,9 \cdot 10^{-13}$

а) Определите значения D_0 и Q_d .

б) Найдите значение коэффициента D при 850 °С.

6.13. Углерод диффундирует через стальную пластинку толщиной 10 мм. Концентрация углерода по обе стороны пластинки составляет, соответственно, 0,85 и 0,40 кг/см³. Предэкспоненциальный множитель равен $6,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, а энергия активации составляет 8000 Дж/моль. Определите температуру, при которой диффузионный поток равняется $6,3 \cdot 10^{-10} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

6.14. При какой температуре образец γ -железа должен подвергаться термической обработке в течение 4 часов для того, чтобы получить тот же результат, который достигается при 1000 °С за 12 ч?

6.15. Медно-никелевый сплав, подобный показанному на рис. 6.1, а, подвергается термической обработке. После 500 ч обработки при 1000 °С (1273 К) концентрация никеля на расстоянии 1 мм от поверхности меди составляла 3,0 %вес. При какой температуре следует проводить термическую обработку с тем, чтобы достичь той же самой концентрации никеля (3,0 %вес.) на расстоянии 2,0 мм от поверхности за 500 ч? Предэкспоненциальный множитель и энергия активации для процесса диффузии никеля в меди составляет, соответственно, $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ и 236 000 Дж/моль.

6.16. Необходимо повысить твердость наружной поверхности стальной шестерни путем увеличения концентрации углерода в поверхностных слоях. Карбонизация достигается путем помещения изделия в атмосферу, обогащенную углеродом, при повышенной температуре. Термическую обработку проводят при 600 °С (873 К). При этом за 100 мин. концентрация углерода на расстоянии 0,5 мм от поверхности составила 0,75 %вес. Оцените, какой должна быть продолжительность термической обработки при 900 °С (1173 К) с тем, чтобы достичь той же концентрации углерода на расстоянии 0,5 мм от поверхности. При расчете примите, что концентрация углерода на поверхности одна и та же при обоих режимах термической обработки. Используйте данные по диффузии в α -железе из табл. 6.2.

Диффузия в полимерных материалах

6.17. Рассмотрите диффузию кислорода через лист толщиной 15 мм, изготовленный из полиэтилена низкой плотности. Давление кислорода по обеим сторонам листа составляет, соответственно, 2000 кПа и 150 кПа, и поддерживается постоянным. Примите, что диффузия происходит в стационарном режиме. Каков в этом случае будет диффузионный поток (в $[\text{см}^3 \text{ STP}]/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$) при 298 К?

6.18. Зависимость коэффициента проницаемости для различных газов в полимере от температуры выражается следующей формулой:

$$P_M = P_{M_0} \exp\left(-\frac{Q_p}{RT}\right),$$

где P_{M_0} и Q_p — константы для данной пары полимер/газ.

Рассмотрите диффузию водяных паров через лист полистирола толщиной 30 мм. Давление водяных паров по обе стороны листа, поддерживаемое постоянным, составляет, соответственно, 20 кПа и 1 кПа.

Рассчитайте диффузионный поток при 350 °С (в $[\text{см}^3 \text{ н. у.}]/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$).

При этом используйте следующие значения постоянных:

$$P_{M_0} = 9,0 \cdot 10^{-5} (\text{см}^3 \text{ н. у.})(\text{см})/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па});$$

$$Q_p = 42,3 \text{ кДж/моль.}$$

При расчетах примите, что диффузия происходит в стационарном режиме.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Стационарная диффузия (факторы, влияющие на диффузию)

6.ТР1. Известно, что в смеси содержатся два двухатомных газа, обозначаемые как A и B (т. е. $C_A = 1,5$ и $C_B = 2,0$ имеют структуру A_2 и B_2). Парциальное давление каждого из них равно $0,1013$ МПа (1 атм). Задача состоит в том, чтобы обогатить газ A путем пропускания смеси через тонкую мембрану, изготовленную из некоего металла, при повышенной температуре. Необходимо, чтобы в итоге выполненной процедуры парциальное давление газа A было $0,051$ МПа (0,5 атм), а газа B — $0,0203$ МПа (0,2 атм).

Концентрации обоих газов (C_A и C_B в моль/м³) зависят от их парциальных давлений p_A и p_B и температуры. Эти зависимости выражаются формулами:

$$C_A = 1,5 \cdot 10^3 \sqrt{p_{A_2}} \exp\left(-\frac{20,0 \text{ кДж/моль}}{RT}\right); \quad (6.17a)$$

$$C_B = 2,0 \cdot 10^3 \sqrt{p_{B_2}} \exp\left(-\frac{27,0 \text{ кДж/моль}}{RT}\right). \quad (6.17b)$$

Далее, температурные зависимости коэффициентов диффузии обоих газов в металле записываются следующим образом:

$$D_A, \text{ м}^2/\text{с} = 5,0 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{13,0 \text{ кДж/моль}}{RT}\right); \quad (6.18a)$$

$$D_B, \text{ м}^2/\text{с} = 3,0 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{21,0 \text{ кДж/моль}}{RT}\right). \quad (6.18b)$$

Можно ли очистить газ A предлагаемым методом?

Если это возможно, то определите температуру, при которой удастся осуществить этот процесс, а также оцените, какой должна быть толщина металлической мембраны.

Если этот процесс осуществить невозможно, то объясните, почему.

Неустановившаяся диффузия (факторы, влияющие на диффузию)

6.ТР2. Износостойкость стальных шестерен может быть улучшена повышением твердости их поверхности, как это описано в технологическом расчете 6.1. В этом случае было принято, что начальное содержание углерода в стали равнялось $0,15$ %вес., а на расстоянии $0,65$ мм от поверхности концентрация углерода достигала уровня $0,75$ %вес. Пусть концентрация углерода на поверхности поддерживается постоянной, но может варьироваться в пределах от $1,2$ до $1,4$ %вес. Оцените, насколько продолжительным должен быть режим термической обработки в зависимости от концентрации углерода на поверхности детали при варьировании температуры между 1000 и 1200 °С.

Глава 7. Механические свойства



На фотографии показан прибор для измерений твердости по методу Роквелла (фотография воспроизведена с разрешения *Wilson Instruments Division, Instron Corporation*, создателя прибора Rockwell© Hardness Tester)

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА?

Одной из обязательных задач для инженера является необходимость понять, как следует измерять механические свойства и что представляют собой на самом деле результаты таких измерений. Получаемая при этом информация служит основой для проектирования деталей и конструкций, для

чего необходимо знать свойства материалов с тем, чтобы не достичь недопустимого уровня деформаций, которые привели бы к разрушению изделия. Процедура таких измерений рассмотрена в технологическом расчете 7.1.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Дайте определения понятиям об инженерном напряжении и инженерной деформации.
2. Сформулируйте закон Гука и укажите условия, при которых он выполняется.
3. Дайте определение коэффициента Пуассона.
4. Если дана диаграмма зависимости напряжения от деформации, то определите: а) модуль упругости; б) предел текучести (при деформации 0,002); в) предел прочности; г) удлинение при разрыве.
5. Опишите характер изменения профиля образца вплоть до момента разрушения при растяжении цилиндра, изготовленного из пластичного материала.
6. Оцените степень пластических деформаций при растяжении материала вплоть до его разрушения, принимая во внимание как степень удлинения, так и уменьшение поперечного сечения образца.
7. Если задана приложенная нагрузка, даны размеры поперечного сечения, а также исходная и текущая длины образца, то рассчитайте истинное напряжение и истинную деформацию.
8. Рассчитайте предел прочности при изгибе керамического бруса, нагружаемого по схеме трехточечного нагружения.
9. Приведите схему, иллюстрирующую три возможные характерные зависимости напряжения от деформации для полимерного образца.
10. Назовите два наиболее распространенных метода испытаний на определение твердости; укажите два основных различия между ними.
11. а) Назовите и кратко опишите два различных метода определения твердости микровдавливанием и б) укажите случаи, когда эти методы обычно применяются.
12. Рассчитайте напряжения, действующие при растяжении образца, изготовленного из пластического материала.

7.1. ВВЕДЕНИЕ

Многие материалы в процессе эксплуатации изготовленных из них изделий подвергаются воздействию внешних сил, или нагрузок. Например, это относится к алюминиевым сплавам, из которых сделаны крылья самолета, или стали, из которой получены валы в автомобиле. Во всех таких случаях необходимо знать характеристики материала и сконструировать изделие таким образом, чтобы не превысить допустимых деформаций и не нагрузить изделие до той степени, чтобы оно разрушилось.

Под механическими свойствами понимаем взаимосвязь между откликом материала (или деформацией) на приложенную нагрузку и величиной этой нагрузки. К числу основных механических характеристик материала относятся также прочность, твердость, пластичность и жесткость.

Механические свойства материалов определяют на тщательно спроектированном и изготовленном лабораторном оборудовании, которое, насколько это возможно, максимально близко воспроизводит реальные условия нагружения изделия. При этом важными факторами, которые следует принимать во внимание, остаются характер действующей нагрузки, длительность действия силы, а также условия окружающей среды. Возможно выполнение экспериментов, в которых нагрузка, действующая в условиях растяжения, сжатия или сдвига, остается постоянной, или же непрерывно изменяется во времени. Приложенная нагрузка может создаваться на доли секунды, а может продолжать действовать в течение нескольких лет. Важную роль также играет температура, при которой осуществляется нагружение.

Механические свойства материала важны для многих лиц, связанных с применением материала — для производителей и потребителей, для исследовательских организаций и правительственных агентств. Поэтому чрезвычайно важно, чтобы способ определения механических свойств был воспроизводим, что необходимо для правильной трактовки получаемых результатов. Эта воспроизводимость обеспечивается применением стандартизированной

техники измерений. Разработка и публикация стандартов, определяющих методики измерений, часто возлагается на профессиональные организации. В США наиболее активной организацией такого рода является Американское Общество Испытаний и Материалов (*ASTM — American Society for Testing and Materials*). Это общество ежегодно выпускает многотомные справочные материалы (см. сайт <http://www.astm.org>), в которых, в частности, содержится подробная информация о методах измерения механических свойств и используемой для этого испытательной технике. Некоторые стандарты будут указаны в примечаниях к этой и последующим главам книги.

Роль инженеров-проектировщиков состоит в том, что они должны рассчитать распределение напряжений и деформаций в изделии для реальных условий ее эксплуатации. Эти расчеты могут быть подкреплены рекомендациями по методам испытаний и/или теоретическим анализом задачи о напряженном состоянии изделия. Эти вопросы освещаются в традиционных курсах сопротивления материалов и анализа разрушения.

Задачей инженеров, работающих в области материаловедения и технологии производства материалов, является создание таких материалов, которые бы удовлетворяли предъявляемым требованиям в соответствии с результатами анализа напряжений, действующих в реальном изделии. Решение этой задачи требует понимания взаимосвязи между микроструктурой (т. е. внутренними характеристиками) материала и его механическими свойствами.

При выборе материала для использования в конструкции обычно следует принимать во внимание весь комплекс его механических характеристик. В настоящей главе рассматриваются деформационные свойства металлов, керамик и полимеров, которые определяют их механические характеристики, а также обсуждаются некоторые важные механические параметры. Обсуждению микроскопических аспектов механизмов деформации, а также методов упрочнения и регулирования механических свойств, будет посвящена глава 8.

7.2. КОНЦЕПЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИЙ

Если нагрузка имеет статический характер или медленно изменяется во времени, а приложенная сила равномерно распределена по сечению или по поверхности образца, то механическое поведение материала может быть оценено с помощью простых испытаний, в которых измеряется зависимость напряжений от деформаций. Такие испытания наиболее распространены для металлов и проводятся при комнатной температуре.

Существуют три основных способа приложения нагрузки, это растяжение, сжатие и сдвиг (рис. 7.1, *а*, *б*, и *в*). В инженерной практике наиболее распространено кручение, а не простой сдвиг. Нагрузка этого типа показана на рис. 7.1, *г*.

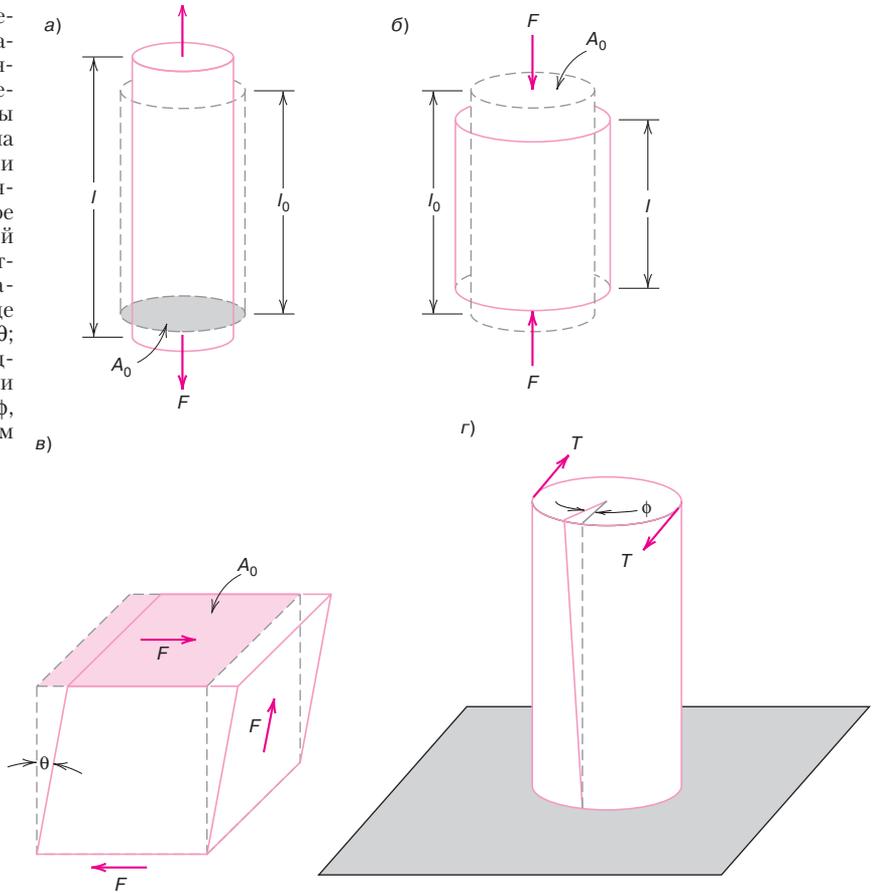
Испытания на растяжение¹

Одним из наиболее распространенных методов механических испытаний, результатом которых служит получение деформационной кривой (зависимости напряжения от деформации), являются испытания на *растяжение*. Как будет показано в дальнейшем, при таких испытаниях получают значения механических характеристик материала, играющих важную роль при проектировании изделий. Суть испытаний состоит в том, что образец деформируется вплоть до разрушения при постоянном увеличении нагрузки, прилагаемой вдоль длинной оси образца.

Стандартный образец, используемый при таких испытаниях, показан на рис. 7.2.

¹ По стандартам *ASTM E 8* и *E 8M* «Стандартный метод испытания металлических материалов на растяжение».

Рис. 7.1. *a* – Схематическое изображение того, каким образом осуществляется одноосное растяжение (пунктиром показаны размеры образца до начала растяжения, сплошными линиями – после растяжения); *б* – схематическое изображение испытаний на сжатие и создание отрицательных деформаций; *в* – схема сдвига, где величина сдвига $\gamma = \text{tg}\theta$; *г* – схематическое представление деформации при кручении на угол ϕ , вызванным приложением крутящего момента T



Как правило, поперечное сечение образца круглое, хотя также применяют образцы с прямоугольным поперечным сечением. Выбор образца в форме «собачей кости» обусловлен тем, что в процессе испытаний деформация должна происходить в суженной центральной зоне (сечение которой постоянно по длине образца), причем необходимо исключить возможность разрушения вблизи зажимов. Диаметр стандартного образца составляет приблизительно 12,8 мм (0,5 дюйма), а длина рабочей (суженной) части образца должна быть, по крайней мере, в четыре раза больше этого диаметра. Обычно длина составляет 60 мм (2,25 дюйма). При исследовании пластических деформаций используют измерения расстояния между метками, как это подробно обсуждается в разделе 7.6. Стандартная длина этого расстояния 50 мм (2,0 дюйма).

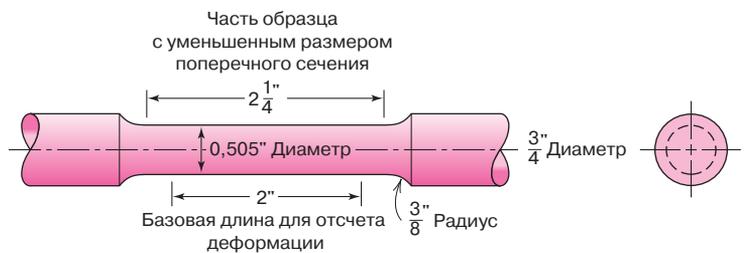


Рис. 7.2. Стандартный образец с круглым поперечным сечением, обычно используемый при испытаниях на растяжение

Образец зажимается в специальных устройствах в испытательной машине (рис. 7.3). Этот прибор сконструирован таким образом, чтобы можно было растягивать образец с постоянной скоростью, и при этом с помощью датчика в непрерывном режиме одновременно измерять создаваемую нагрузку. Полная деформация измеряется экстензиометром.

Весь цикл испытания при измерении деформационной кривой занимает несколько минут и обычно заканчивается разрушением образца, т. е. испытуемый образец непрерывно деформируется вплоть до момента разрушения.

Результаты испытаний обычно записываются с применением компьютера, в виде зависимости нагрузки от удлинения. Получаемая деформационная кривая зависит от размеров образца.

Так, например, при удвоении площади поперечного сечения образца необходимо вдвое увеличить прилагаемую нагрузку для того, чтобы достичь той же степени удлинения образца.

Для того чтобы минимизировать роль геометрических факторов, величины нагрузки и удлинения приводятся к так называемым инженерным мерам напряжения и деформации, или **инженерным напряжениям и деформациям**.

Так, инженерное напряжение σ вычисляется по формуле:

$$\sigma = F/A_0, \quad (7.1)$$

где F — текущее значение усилия, действующее перпендикулярно плоскости поперечного сечения образца (выраженное в ньютонах, Н); A_0 — площадь исходного сечения образца до начала приложения нагрузки (выражено в м² или дюйм²).

Единицы, в которых выражают инженерное напряжение (или просто, напряжение), это МПа (в системе СИ), причем 1 МПа = 10⁶ Н/м², или же фунты, отнесенные к квадратному дюйму, *psi* (единицы, принятые в США)¹.

Инженерная мера деформации ϵ рассчитывается как

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (7.2)$$

где l_0 — исходная длина образца до начала деформации; l_i — текущая длина образца в процессе деформации. Иногда величину разности $(l_i - l_0)$ обозначают как Δl , и эта разность представляет собой текущее изменение длины образца в процессе растяжения.

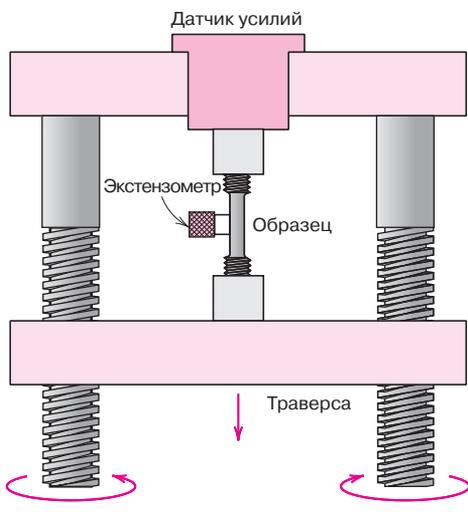


Рис. 7.3. Схематическое изображение прибора, применяемого для испытаний образцов на одноосное растяжение. Деформация образца осуществляется путем перемещения траверсы. Датчик усилий и экстензометр используются для измерений нагрузки и степени растяжения (заимствовано из *H.W. Hayden, W.G. Moffatt, J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, Vol. III, Mechanical behavior, p. 2, 1965 John Wiley and Sons, New York.*)

Определение инженерного напряжения (для растяжения и сжатия)

Определение инженерной деформации (при растяжении и сжатии)

¹ Пересчет между этими системами единиц основан на соотношении 145 *psi* = 1 МПа.

Инженерная мера деформации (или просто, деформация) — это безразмерная величина, хотя иногда ее записывают как отношение метра к метру или дюйма к дюйму. Деформация, естественно, не зависит от выбранной системы единиц.

Иногда деформацию выражают в процентах, для чего значения ϵ следует умножать на 100.

Испытания на сжатие¹

Испытания на сжатие могут проводиться в тех случаях, когда условия применения таковы, что изделие подвергается действию сжимающих нагрузок. Схема испытаний на сжатие такая же, как на растяжение, за исключением того, что вдоль оси образца прикладывается не растягивающая, а сжимающая нагрузка. При этом напряжения считаются отрицательными. Поскольку в этом случае l_0 больше, чем l_1 , деформации сжатия, рассчитываемые по уравнению (7.2), также оказываются отрицательными.

Испытания на растяжение проводят гораздо чаще, чем на сжатие, поскольку их проще осуществить, и, кроме того, для большинства конструкционных материалов испытания на сжатие дают очень ограниченную дополнительную информацию по сравнению с данными, получаемыми при растяжении.

Испытания на сжатие проводят тогда, когда исследователя интересует поведение материала при больших пластических деформациях, или если образцы при испытаниях на растяжение разрушаются хрупко.

Испытания на сдвиг и кручение²

Для испытаний методом простого сдвига, схема которого показана на рис. 7.1, в, сдвиговое напряжение τ рассчитывается по формуле

Определение
сдвигового напряжения

$$\tau = F/A_0, \quad (7.3)$$

где F — это сила, или нагрузка, приложенная параллельно верхней и нижней поверхностям образца, площадь каждой из которых равна A_0 .

Деформация сдвига γ определяется как тангенс угла θ , как это показано на рис. 7.4. Напряжения и деформации сдвига выражаются в тех же самых единицах, что и при растяжении.

Кручение представляет собой вариант сдвига, при котором образец подвергается действию крутящего момента, как это показано на рис. 7.1, г. Силы при кручении создают вращательное движение одного конца образца относительно другого по продольной оси. Примерами кручения может служить нагружение валов и привода в автомобиле, а также нагрузки на ось сверла при сверлении.

Испытания на кручение обычно проводят на образцах в форме цилиндров или трубок. Как уже говорилось, сдвиговое напряжение определяется крутящим моментом T , а деформации сдвига γ углом закручивания ϕ , как это показано на рис. 7.1, г.

Геометрический анализ напряженного состояния

Напряжения, определяемые в испытаниях на растяжение, сжатие, сдвиг или кручение (как это схематично показано на рис. 7.1), действуют либо перпендикулярно, либо параллельно граничным плоскостям, показанным на

¹ По стандарту *ASTM E 9* «Стандартный метод испытания металлических материалов на сжатие при комнатной температуре».

² По стандарту *ASTM E 143* «Стандартный метод определения модуля сдвига».

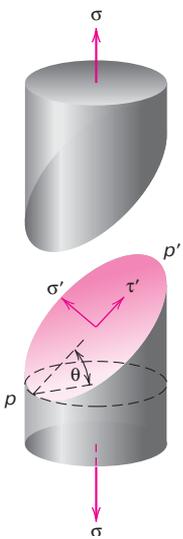


Рис. 7.4. Схематическое изображение напряжения σ' и напряжения сдвига τ' , действующих на плоскость, расположенную под углом θ к плоскости, перпендикулярной направлению приложения растягивающего напряжения δ

представленных схемах. Следует заметить, что напряженное состояние зависит от ориентации плоскостей, на которых действуют приложенные напряжения. Например, рассмотрим цилиндрический образец, используемый при испытаниях на растяжение, на который действуют растягивающие напряжения σ , приложенные параллельно оси образца. Рассмотрим плоскость, образуемую сечением $p - p'$ (рис. 7.4), которое ориентировано под некоторым углом θ по отношению к плоскости торцевых граней образца. В этой плоскости действуют отнюдь не только растягивающие напряжения. Здесь возникает сложное напряженное состояние, состоящее как из растягивающих (или нормальных) напряжений σ' , которые ориентированы перпендикулярно плоскости $p - p'$, так и касательные напряжения τ' , которые действуют параллельно этой плоскости. Все эти напряжения показаны на рис. 7.4.

Используя общие принципы механики¹, можно получить следующие формулы, выражающие σ' и τ' как функции σ и угла θ :

$$\sigma' = \sigma \cos^2 \theta = \sigma \frac{1 + \cos 2\theta}{2}; \quad (7.4, a)$$

$$\tau' = \sigma \sin \theta \cos \theta = \sigma \frac{\sin 2\theta}{2}. \quad (7.4, б)$$

Аналогичные общие принципы механики могут быть использованы для расчета преобразования компонент напряжений при переходе от одной системы координат к другой, с иной ориентацией осей. Однако дальнейшее обсуждение этого вопроса выходит за рамки задач настоящей книги.

УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ

7.3. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Степень, до которой изменяется структура материала, или развиваются деформации, зависит от величины приложенных напряжений. Для большинства металлов, которые подвергаются действию относительно небольших

¹ См., например, W.F. Riley, L.D., Sturges, D.H. Morris, *Mechanics of Materials*, 6th edition, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 2006.

Закон Гука — соотношение между инженерными напряжениями и деформациями для области упругих деформаций (растяжение и сжатие)

модуль упругости

упругие деформации

растягивающих нагрузок, деформации и напряжения пропорциональны друг другу, что выражается соотношением

$$\sigma = E\varepsilon. \quad (7.5)$$

Это выражение известно под названием закона Гука, а коэффициент пропорциональности E (выраженный в ГПа или psi)¹ называется **модулем упругости**, или *модулем Юнга*. Для большинства типичных металлов величина модуля упругости лежит в пределах от 45 ГПа ($6,5 \cdot 10^6 psi$) для магния до 407 ГПа ($59 \cdot 10^6 psi$) для вольфрама. Модуль упругости керамических материалов несколько выше, его обычные значения лежат в пределах от 70 до 500 ГПа (от $10 \cdot 10^6$ до $70 \cdot 10^6 psi$). Модуль упругости полимерных материалов обычно существенно ниже, чем металлов и керамик. Его обычные значения лежат в пределах от 0,007 до 4 ГПа (от $1 \cdot 10^3$ до $0,6 \cdot 10^6 psi$).

Значения модуля упругости ряда металлов, керамик и полимеров при комнатной температуре приведены в табл. 7.1. Более полные сведения можно найти в табл. Б.2 Приложения Б.

Деформации, при которых соблюдается закон Гука, называются **упругими деформациями**. В этом случае график зависимости напряжений (ордината) от деформаций (абсцисса) представляет собой прямую линию, как это показано на рис. 7.5. Тангенс угла наклона этой прямой равен модулю упругости E . Модуль упругости характеризует жесткость, или сопротивление материала развитию упругих деформаций. Чем выше модуль, тем больше жесткость материала, или же тем меньшие упругие деформации развиваются под действием приложенного напряжения. Модуль упругости является важной характеристикой материала, которая используется при расчете упругих деформаций.

Упругие деформации не сохраняются в материале. Это означает, что после снятия внешней нагрузки образец возвращается к своему первоначальному состоянию. На рис. 7.5 показано, что приложение нагрузки означает движение вверх вдоль деформационной кривой от начальной точки. При снятии нагрузки происходит обратное перемещение вниз вдоль прямой к началу координат.

Существуют некоторые материалы, например серый литевой чугун, цемент и многие пластмассы, для которых начальная часть деформационной кривой нелинейна (рис. 7.6). Поэтому невозможно определить модуль упругости этих материалов так, как это описано выше.



Рис. 7.5. Схема, иллюстрирующая линейную зависимость напряжений от деформаций при нагрузке и разгрузке образца

¹ В системе единиц СИ модуль упругости выражается в гигапаскалях (ГПа), где $1 \text{ ГПа} = 10^9 \text{ Н/м}^2 = 10^3 \text{ МПа}$.

Таблица 7.1. Модуль упругости, модуль сдвига и коэффициент Пуассона для ряда материалов при комнатной температуре

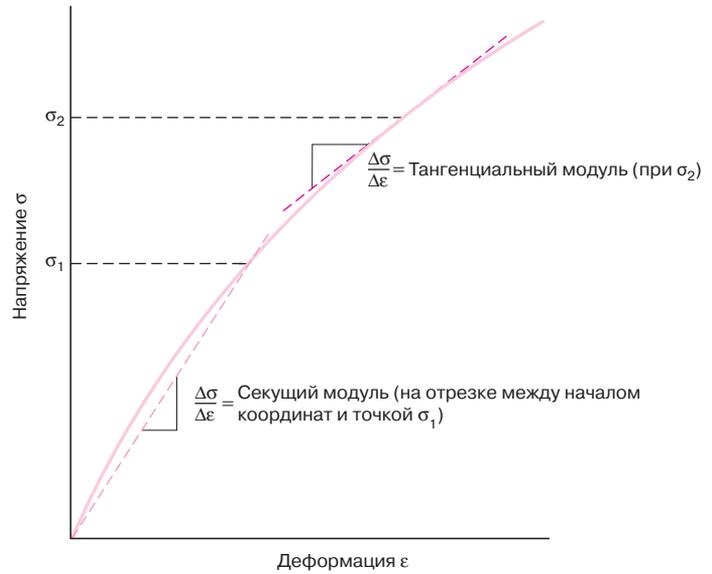
Материал	Модуль упругости		Модуль сдвига		Коэффициент Пуассона
	ГПа	$10^6, \text{psi}$	ГПа	$10^6, \text{psi}$	
Металлические сплавы					
Вольфрам	407	59	160	23,2	0,28
Сталь	207	30	83	12,0	0,30
Никель	207	30	76	11,0	0,31
Титан	107	15,5	45	6,5	0,34
Медь	110	16	46	6,7	0,34
Бронза	97	14	37	5,4	0,34
Алюминий	69	10	25	3,6	0,33
Магний	45	6,5	17	2,5	0,35
Керамики					
Оксид алюминия (Al_2O_3)	393	57	—	—	0,22
Карбид кремния (SiC)	345	50	—	—	0,17
Нитрид кремния (Si_3N_4)	304	44	—	—	0,30
Шпинель (MgAl_2O_3)	260	38	—	—	—
Оксид магния (MgO)	225	33	—	—	0,18
Оксид циркония (ZrO_2) ¹	205	30	—	—	0,31
Муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	145	21	—	—	0,24
Стеклокерамика (Пирокерам)	120	17	—	—	0,25
Плавленное стекло (SiO)	73	11	—	—	0,17
Натриевое стекло	69	10	—	—	0,23
Полимеры²					
Фенолформальдегидная смола	2,76–4,83	0,40–0,70	—	—	—
Поливинилхлорид (ПВХ)	2,41–4,14	0,35–0,60	—	—	0,38
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	2,76–4,14	0,40–0,60	—	—	0,33
Полистирол (ПС)	2,28–3,28	0,33–0,48	—	—	0,33
Полиметилметакрилат (ПММА)	2,24–3,24	0,33–0,47	—	—	0,37–0,44
Поликарбонат (ПК)	2,38	0,35	—	—	0,36
Полиамид 6,6	1,59–3,79	0,23–0,55	—	—	0,39
Полипропилен (ПП)	1,14–1,55	0,17–0,23	—	—	0,40
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	1,08	0,16	—	—	0,46
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	0,40–0,55	0,058–0,080	—	—	0,46
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	0,17–0,28	0,025–0,041	—	—	0,33–0,40

¹ Частично стабилизированный добавлением 3 % мол. Y_2O_3 ; ² — Источник: *Modern Plastics Encyclopedia* '96, 1995 *The McGraw-Hill Companies* (воспроизведено с разрешения владельца авторских прав).

В таких случаях, когда имеет место нелинейное поведение упругого материала, используют понятия о *тангенциальном* и *секущем модулях*.

Под тангенциальным модулем понимают тангенс угла наклона касательной к деформационной кривой, проведенной при некотором оговоренном значении напряжения. Секущий модуль определяется как угол наклона прямой, проведенной из начала координат к некоторой условной точке на деформационной кривой. Методика определения значений этих модулей иллюстрируется рис. 7.6.

Рис. 7.6. Схематическое изображение деформационной кривой, отражающей нелинейное поведение упругого материала. Показано, каким образом определяются секущий и тангенциальный модули



Если перейти к микроскопическому уровню размеров, то упругие деформации проявляются как малые изменения межатомных расстояний и растяжение межатомных связей. Как следствие этого, величина модуля упругости представляет собой меру сопротивления разделению соседних атомов, т.е. определяется силой межатомных связей. Модуль упругости пропорционален наклону кривой сила–расстояние между атомами, показанной на рис. 2.8, а, в точке, отвечающей условию равновесия, т. е.

$$\left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0} = \frac{1}{A} \tag{7.6}$$

На рис. 7.7 показаны зависимости силы от расстояния для двух случаев — сильного и слабого межатомных взаимодействий, характеризуемых величиной наклона касательной в точке r_0 .

Различие значений модуля упругости металлов, керамик и полимеров является прямым следствием различий в характере межатомных взаимодействий для этих трех групп материалов.

С ростом температуры модуль упругости возрастает для всех материалов, за исключением резин. Температурная зависимость модуля для некоторых металлов показана на рис. 7.8.

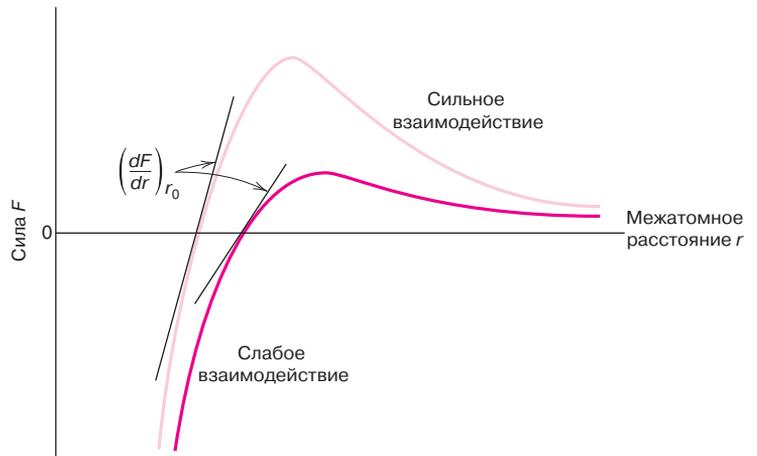


Рис. 7.7. Зависимость силы от межатомного расстояния для тел с сильным и слабым взаимодействием между атомами. Величина модуля упругости пропорциональна наклону кривой в точке равновесия, т. е. при r_0

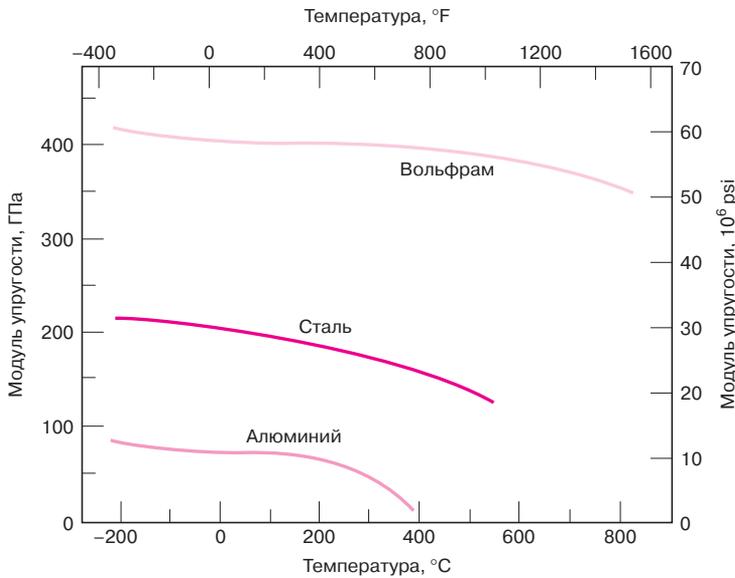


Рис. 7.8. Температурные зависимости модуля упругости для вольфрама, стали и алюминия (заимствовано из *K.M. Ralls, T.H. Courtney, J. Wulff, Introduction to Material Science and Engineering. 1976 John Wiley & Sons, New York: воспроизведено с разрешения John Wiley & Sons, Inc.*)

Как можно было бы ожидать, упругое поведение материала наблюдается также при сжатии, сдвиге и кручении. Деформационные характеристики при этих видах нагружения в области низких напряжений остаются практически такими же, как и при растяжении. Отсюда, в частности, следует, что модуль упругости при растяжении и при сжатии один и тот же.

Сдвиговые напряжения и деформации также пропорциональны друг другу:

$$\tau = G\gamma, \quad (7.7)$$

где коэффициент пропорциональности G называется модулем сдвига, и он отвечает наклону зависимости сдвигового напряжения от деформации в области линейности деформационной кривой.

Значения модуля сдвига также приведены в табл. 7.1 для ряда обычных металлов.

7.4. НЕУПРУГОСТЬ

До настоящего момента принималось, что развитие упругих деформаций не зависит от времени, т. е. изменения приложенного напряжения вызывают мгновенные изменения упругих деформаций, которые сохраняются неизменными в течение того периода времени, в котором напряжение поддерживается постоянным. Также принималось, что если напряжение отсутствует, то деформации мгновенно исчезают. Однако для многих инженерных материалов существует зависящая от времени компонента упругой деформации. Это означает, что упругие деформации продолжают сохраняться в течение некоторого времени после устранения напряжений. И требуется некоторое конечное время для того, чтобы они полностью исчезли.

Такое зависящее от времени поведение упругих деформаций иногда обозначают термином **неупругость**. Это явление обусловлено протекающими во времени микроскопическими процессами на атомном уровне, сопровождающими деформирование материала. Для металлов процессы такого рода обычно незначительны, и ими можно пренебречь. Однако для некоторых полимерных материалов роль неупругости значительна. В этом случае говорят о вязкоупругих явлениях, рассмотрение которых составляет содержание раздела 7.15.

Соотношение между сдвиговым напряжением и деформацией при упругой деформации

неупругость

ЗАДАЧА 7.1. Расчеты упругих деформаций при растяжении

Образец, изготовленный из меди с начальной длиной 305 мм (12 дюймов) подвергается растяжению нагрузкой, равной 276 МПа (40 000 psi). Если принять, что деформация полностью упругая, то каким при указанных условиях будет удлинение?

Решение

Поскольку речь идет об упругих деформациях, для расчета следует применить уравнение (7.5). Удлинение выражается через начальную длину образца l_0 с помощью уравнения (7.2). Рассматривая эти два уравнения совместно и находя решение для Δl , получим:

$$\sigma = \varepsilon E = \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right) E;$$

$$\Delta l = \frac{\sigma l_0}{E}.$$

Заданные величины составляют: $\sigma = 276$ МПа и $l_0 = 305$ мм. Согласно данным табл. 7.1, для меди $E = 110$ ГПа ($16 \cdot 10^6$ psi).

Отсюда находим искомую величину удлинения:

$$\Delta l = \frac{276 \cdot 305}{110 \cdot 10^3} = 0,77 \text{ мм (0,03 дюйма)}.$$

7.5. УПРУГИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Когда растягивающее усилие приложено к образцу, изготовленному из металла, в направлении действия напряжений возникают продольные деформации ε_z (обозначения соответствует выбору направления осей на рис. 7.9). При этом происходит сжатие образца в поперечном направлении — вдоль осей x и y . Если растяжение осуществляется только вдоль одной оси z , и материал изотропен, то в этом случае $\varepsilon_x = \varepsilon_y$.

Измерение продольной и поперечной деформации позволяет определить параметр материала, называемый **коэффициентом Пуассона**. Он выражается как

коэффициент Пуассона

Определение коэффициента Пуассона через поперечную и продольную деформации

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z}. \quad (7.8)$$

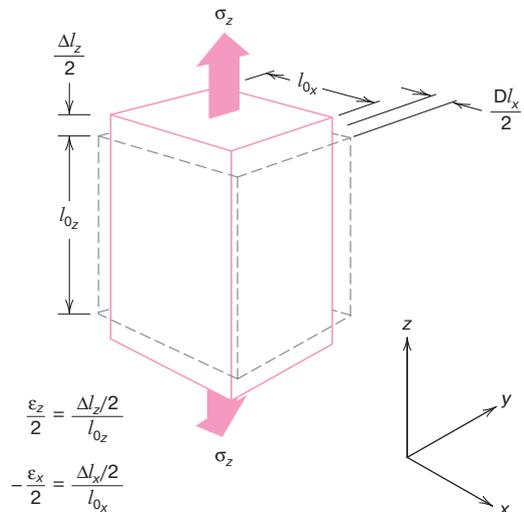


Рис. 7.9. Продольное растяжение вдоль оси z (деформации положительны) и поперечное сжатие вдоль осей x и y (деформации отрицательны), возникающие при приложении растягивающего усилия. Сплошные линии показывают форму образца, образующуюся в результате деформирования, пунктир — начальная форма образца

Отрицательный знак в этих выражениях использован для того, чтобы величина коэффициента Пуассона ν была положительной, поскольку, как правило, ϵ_x и ϵ_y — отрицательные величины. Теория предсказывает, что коэффициент Пуассона для изотропных материалов должен составлять $1/4$, а максимально возможное его значение равно $0,50$ (при этом значении объем тела при деформировании не меняется). Для многих металлов и сплавов значение коэффициента Пуассона лежит между $0,25$ и $0,35$. В табл. 7.1 приведены значения коэффициента Пуассона для ряда обычных материалов, а более полные сведения содержатся в табл. Б.3 Приложения Б.

Для изотропных тел существует следующее соотношение между модулем упругости при растяжении, модулем сдвига и коэффициентом Пуассона:

$$E = 2G(1 + \nu). \quad (7.9)$$

Для многих металлов выполняется простое соотношение: G примерно равен $0,4E$, так что если одна из этих величин известна, то можно достаточно просто найти другую.

Многие материалы проявляют анизотропию упругих свойств. Это означает, что величина модуля упругости E зависит от кристаллографического направления (см. табл. 3.7). Для полного описания свойств таких материалов необходимо знать несколько значений упругих констант, число которых зависит от типа кристаллической структуры материала. Свойства даже изотропного материала описываются двумя значениями констант. Поскольку ориентация зерен в поликристаллических материалах распределена статистически, их можно рассматривать как изотропные материалы. Неорганические керамические стекла тоже изотропны. Дальнейшее обсуждение будет ограничено изотропными и поликристаллическими металлами и керамиками, поскольку большинство конструкционных материалов относится к этому типу поведения.

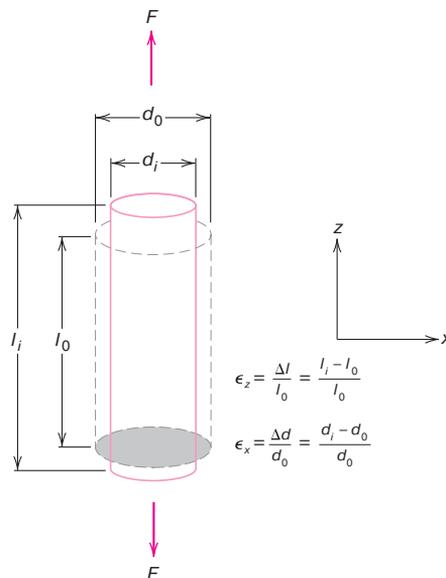
Соотношение между параметрами, характеризующими свойства упругого тела — модулем упругости и коэффициентом Пуассона

ЗАДАЧА 7.2. Расчет нагрузки, при которой диаметр образца уменьшается на определенную величину

Пусть растягивающая нагрузка приложена вдоль длинной оси цилиндра, изготовленного из бронзы. Начальный диаметр цилиндра составляет 10 мм ($0,4$ дюйма). Определите величину нагрузки, при которой диаметр уменьшится на $2,5 \cdot 10^{-3}$ мм (10^{-4} дюйма), если принять, что деформация полностью упругая.

Решение

Ситуация, имеющая место при растяжении цилиндра, показана на рисунке.



ЗАДАЧА 7.2. (окончание)

При приложении нагрузки F цилиндр растягивается в направлении оси z и в то же время сжимается по диаметру на величину d , т. е. изменение диаметра вдоль оси x составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ мм.

Деформация ϵ_x вычисляется следующим образом:

$$\epsilon_x = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{-2,5 \cdot 10^{-3}}{10} = -2,5 \cdot 10^{-4}.$$

Эта величина отрицательная, поскольку диаметр цилиндра при растяжении уменьшается.

Далее, необходимо определить деформацию ϵ_z в направлении оси z , для чего следует воспользоваться уравнением (7.8). Значение коэффициента Пуассона для бронзы составляет 0,34 (табл. 7.1) и поэтому

$$\epsilon_z = -\frac{\epsilon_x}{\nu} = -\frac{-2,5 \cdot 10^{-4}}{0,34} = 7,35 \cdot 10^{-4}.$$

Теперь можно рассчитать величину создаваемого напряжения. Согласно уравнению (7.5), используя значение модуля упругости по табл. 7.1, равное $E = 97$ ГПа ($14 \cdot 10^6$ psi), получаем

$$\sigma = \epsilon_z E = (7,35 \cdot 10^{-4})(97 \cdot 10^3) = 71,3 \text{ МПа}.$$

И наконец, с помощью уравнения (7.1) находим величину приложенной силы:

$$\begin{aligned} F &= \sigma A_0 = \sigma \left(\frac{d_0}{2} \right)^2 \pi = \\ &= (71,3 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2) \left(\frac{10 \cdot 10^{-3} \text{ м}}{2} \right)^2 \pi = 5600 \text{ Н (1292 фунта)}. \end{aligned}$$

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА — МЕТАЛЛЫ

Пластические деформации

При деформировании большинства металлических материалов область упругости простирается не более чем до деформации порядка 0,005. За этим пределом напряжения оказываются пропорциональными деформациям (т. е. перестает выполняться закон Гука, уравнение 7.5). При этом возникают сохраняющиеся неизменными необратимые, или **пластические**, деформации.

На рис. 7.10, а представлена схема деформационной кривой для типичного металла, показывающая характер зависимости напряжения от деформации, включающая область пластических деформаций. Переход от упругих к пластическим деформациям в большинстве случаев происходит постепенно. Появление кривизны на графике свидетельствует о развитии пластических деформаций, так что деформации увеличиваются быстрее, чем возрастают напряжения.

С позиций уровня атомной шкалы размеров пластические деформации обусловлены разрушением связей данного атома с его ближайшими соседями и образованием новых связей при перемещении атомов или молекул друг относительно друга. Вследствие этого после снятия напряжений атомы уже не могут вернуться в свои первоначальные положения. Возникновение таких необратимых деформаций в металлах сопровождается процессом, называемым скольжением, который состоит в движении дислокаций, что будет рассматриваться в разделе 8.3.

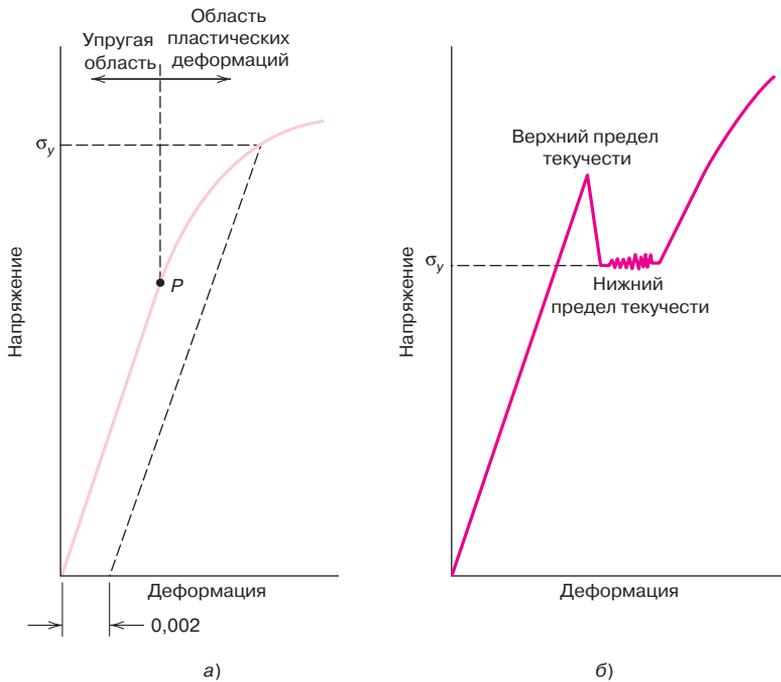


Рис. 7.10. *a* — типичная деформационная кривая для металла, из которой видно существование как упругих, так и пластических деформаций. Показан предел пропорциональности P и предел текучести σ_y , отвечающий деформациям порядка 0,002; *b* — пример деформационной кривой, получаемой для ряда сталей, которая наглядно демонстрирует явление текучести

7.6. СВОЙСТВА, ИЗМЕРЯЕМЫЕ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Текучесть и предел текучести

Большинство конструкций спроектированы таким образом, чтобы при их нагружении создавались только упругие деформации. Если в конструкции возникают пластические деформации, приводящие к необратимым изменениям формы, то такие конструкции не могут выполнять своего функционального предназначения. Поэтому желательно знать, при каком уровне напряжения развиваются пластические деформации, т. е. возникает эффект **текучести**. Для металлов, у которых имеет место постепенный переход от упругих к пластическим деформациям, момент текучести можно определить как отклонение от линейности кривой напряжения–деформации. Соответствующую точку называют **пределом пропорциональности**, и на рис. 7.10, *a* она обозначена точкой P . При соответствующих ей условиях на микроскопическом уровне начинают развиваться пластические деформации.

Положение точки P довольно трудно определить точно. Поэтому за момент отклонения зависимости напряжений от деформации от линейности условно было выбрано значение деформации, равное 0,002. Напряжение, при котором имеет место пересечение этой линии с деформационной кривой, переходящей в область пластичности, называют **пределом текучести** σ_y ¹. Положение предела текучести также показано на рис. 7.10, *a*. Величина предела текучести, естественно, имеет размерность МПа или *psi*².

Если для материала в упругой области характерна нелинейная зависимость напряжения от деформации (рис. 7.6), то описанный выше метод оценки предела текучести неприемлем. В таких случаях обычной практикой

текучесть

предел пропорциональности

предел текучести

¹ Термин «предел» вместо «напряжение» используется для обозначения соответствующего напряжения, поскольку имеется в виду свойство материала, а напряжение — это величина, отвечающая приложенному усилию.

² При использовании системы единиц, обычно употребляемых в США, предел текучести для краткости иногда выражают в килофунтах на квадратный дюйм — *ksi*. $1 \text{ ksi} = 1000 \text{ psi}$.

является обозначение предела текучести как напряжения, требуемого для создания определенной деформации, например, $\epsilon = 0,005$.

При деформации некоторых сталей и других материалов иногда наблюдается деформационная кривая, показанная на рис. 7.10, б. В этом случае переход из упругой области к зоне пластических деформаций выражен совершенно отчетливо и происходит резко, что описывается как явление перехода к пластическим деформациям «в точке». Тогда при напряжении, отвечающем верхнему пределу текучести, возникают пластические деформации, что сопровождается скачкообразным спадом напряжения. При дальнейшем деформировании напряжения слабо колеблются вокруг некоторого значения, называемого нижним пределом текучести. Затем, в области достаточно больших деформаций, напряжения начинают вновь возрастать. Для металлов, у которых наблюдается такой тип поведения, за предел текучести принимают среднюю величину, относительно которой колеблются напряжения в области нижнего предела текучести, поскольку эта точка сравнительно мало чувствительна к особенностям метода измерений¹. Для материалов, для которых характерна деформационная кривая описанного типа, нет необходимости определять точку отклонения от пропорциональности на зависимости напряжения от деформации.

Величина предела текучести для металлов представляет собой меру сопротивления возникновению пластических деформаций. Предел текучести может варьироваться от 35 МПа (5000 *psi*) для низкопрочного алюминия до 1400 МПа (200 000 *psi*) для высокопрочных сталей.

Предел прочности

После перехода через предел текучести напряжения, при которых развиваются пластические деформации, продолжают расти, достигая максимума в точке *M* (рис. 7.11), а затем падают вплоть до момента разрушения, которому отвечает точка *F*.

предел прочности

Предел прочности, выраженный в МПа (или *psi*) — это напряжение в асимптоте деформационной кривой, показанной на рис. 7.11, которая построена в координатах «инженерное напряжение – инженерные деформации». Максимальное напряжение — это тот предел, который может выдержать структура материала при растяжении до ее разрушения; достижение этого напряжения приводит к разрушению материала. Вплоть до этой точки деформация в пределах суженной части испытуемого образца однородна. Однако по достижении этой точки небольшое сужение, или шейка, возникает на образце, и вся дальнейшая деформация обусловлена дальнейшим сужением этой шейки, как схематически показано на рис. 7.11. Это явление называют «образованием шейки», и разрушение, завершающее растяжение образца, происходит именно в области этой шейки. Разрушающее напряжение *F* соответствует моменту распада образца на части в области шейки.

Предел прочности металлов может варьироваться в пределах от 50 МПа (7000 *psi*) для алюминия до столь высоких значений как 3000 МПа (450 000 *psi*) для высокопрочных сталей. Обычно, когда при расчетах требуется исходить из некоторого предела допустимых напряжений, используется величина предела текучести. Это обусловлено тем, что если использовать величину предела прочности, то к моменту достижения предела прочности в материале накапливаются столь значительные пластические деформации, что использование изделия при таких условиях становится бессмысленным. Поэтому значения предела прочности обычно и не приводятся в руководствах по расчету изделий из металлов.

¹ Следует обратить внимание на то, что для наблюдения явления перехода через предел текучести необходимо использовать «жесткую» измерительную аппаратуру. Термин «жесткая» в этом случае означает, что упругие деформации самого измерительного устройства в процесса эксперимента должны быть очень малы.

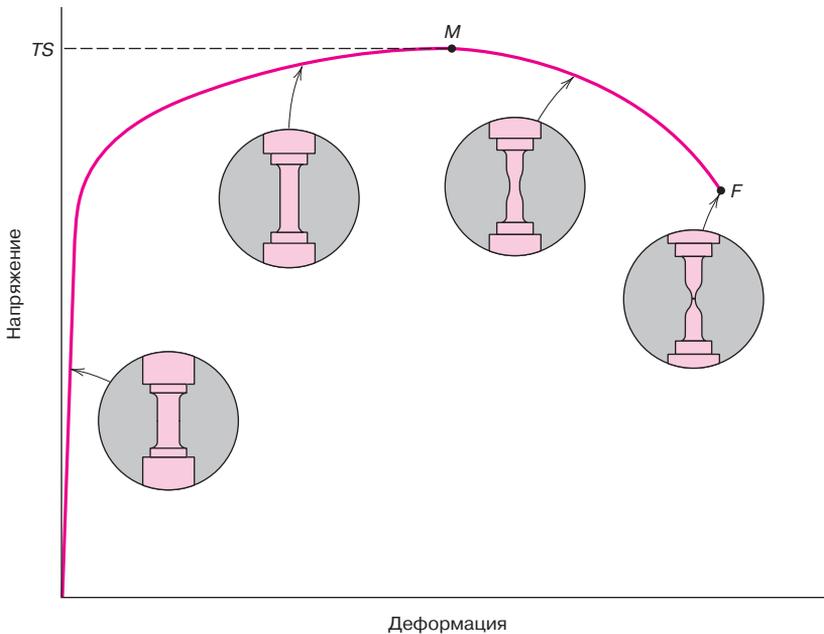


Рис. 7.11. Типичная экспериментальная деформационная кривая, иллюстрирующая поведение материала вплоть до точки разрушения F . Предел прочности обозначен точкой M . Схематическое изображение внешнего вида образцов, приведенные на вставках в кружочках, показывают характер их формы на различных стадиях деформирования вдоль деформационной кривой

ЗАДАЧА 7.3. Определение механических свойств по деформационной кривой — графику зависимости напряжения от деформации

Основываясь на деформационной кривой (график на рис. 7.12), полученной для образца бронзы, определите следующие характеристики материала:

- модуль упругости;
- предел текучести — напряжение, отвечающее деформации, равной 0,002;
- максимальную нагрузку, которую может выдержать цилиндрический образец начальным диаметром 12,8 мм (0,505 дюйма);
- Изменение длины образца, начальная длина которого составляет 250 мм (10 дюймов), к которому приложена растягивающая нагрузка 353 МПа (50 000 *psi*).

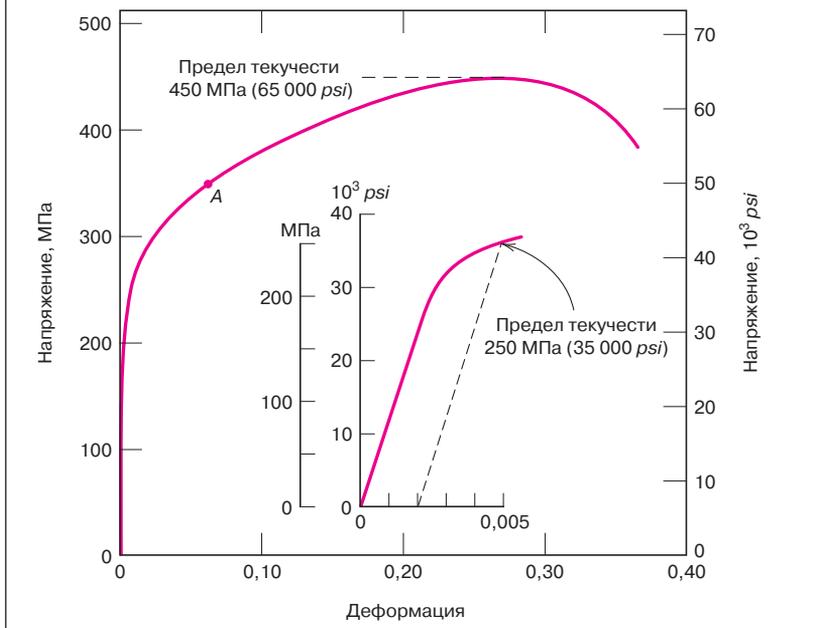


Рис. 7.12. Деформационная кривая, полученная при испытаниях бронзового образца (к задаче 7.3)

ЗАДАЧА 7.3. (окончание)*Решение*

а) Модуль упругости представляет собой тангенс угла наклона (или просто наклон) зависимости напряжения от деформации в начальной линейной части графика, отвечающей упругому поведению материала. Эта часть деформационной кривой для удобства расчетов выделена в вставке на рис. 7.12. Наклон линейной части графика определяется как отношение изменения напряжения к изменению деформации на некотором участке прямой, т. е.:

$$E = \text{наклон} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}. \quad (7.10)$$

Поскольку прямая проходит через начало координат, удобно принять значения σ_1 и ε_1 равными нулю. Если взять значение σ_2 равным 150 МПа, то этому отвечает величина $\varepsilon_2 = 0,0016$. Тогда

$$E = \frac{(150 - 0)}{0,0016 - 0} = 93,8 \text{ ГПа } (13,6 \cdot 10^6 \text{ psi}).$$

что очень близко к значению модуля 97 ГПа ($14 \cdot 10^6 \text{ psi}$), приводимому для бронзы в табл. 7.1.

б) Значение деформации 0,002 также показано на вставке. Пересечение проведенной пунктирной линии с деформационной кривой дает значение примерно равное 250 МПа ($36\,000 \text{ psi}$), что и представляет собой предел текучести бронзы.

в) Максимальная нагрузка, которую может выдержать образец, рассчитывается с помощью уравнения (7.1), в котором напряжение принимается равным пределу прочности. Из рис. 7.12 видно, что это напряжение равно 450 МПа ($65\,000 \text{ psi}$). Находя из указанного уравнения величину усилия F , получим

$$F = \sigma A_0 = \sigma \left(\frac{d_0}{2} \right)^2 = (450 \cdot 10^6) \left(\frac{12,8 \cdot 10^{-3}}{2} \right)^2 \pi = 57\,900 \text{ Н } (13\,000 \text{ фунтов}).$$

г) Для того чтобы рассчитать изменение длины Δl по уравнению 7.2, следует, прежде всего, найти деформацию, создаваемую напряжением 345 МПа. Для этого надо определить точку на деформационной кривой, соответствующую этому напряжению. Согласно рис. 7.12, это точка A , и ей отвечает деформация, равная 0,06. Поскольку $l_0 = 250 \text{ мм}$, находим:

$$\Delta l = \varepsilon l_0 = 0,06 \cdot 250 = 15 \text{ мм } (0,6 \text{ дюйма}).$$

Пластичность**пластичность**

Пластичность¹ представляет собой еще одно важное механическое свойство материала. Оно характеризует собой меру пластических деформаций, которые могут создаваться в материале до момента его разрушения. Материал, у которого пластические деформации, развивающиеся до разрушения, очень малы или вовсе отсутствуют, называется *хрупким*. Характер деформационных кривых для пластичного и хрупкого материалов схематически сопоставлен на рис. 7.13.

Пластичность количественно может быть оценена как *относительная деформация* (в процентах) или *относительное изменение площади попереч-*

¹ Термин «пластичность» использован для перевода англоязычного термина «ductility», который в некоторых контекстах может также иметь значение «ковкость» — Прим. перев.

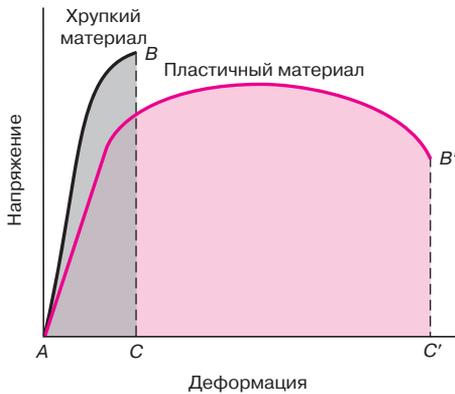


Рис. 7.13. Схематическое изображение деформационных кривых для хрупкого и пластического материалов

ного сечения. Удлинение (в процентах) $\%EL$ это величина относительного удлинения образца в момент его разрыва:

$$\%EL = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \cdot 100, \quad (7.11)$$

где l_f — длина образца в момент разрушения (разрыва)¹; l_0 — начальное расстояние между метками на растягиваемой части образца.

Поскольку значительная доля пластической деформации сосредоточена в области шейки, измеряемое значение $\%EL$ зависит от длины базы, на которой производится измерение длины. Чем меньше величина l_0 , тем большая доля пластической деформации приходится на шейку, и, соответственно, тем большим оказывается значение $\%EL$. Поэтому при использовании величины $\%EL$ для характеристики материала, необходимо оговаривать выбранное значение l_0 . Обычно l_0 принимается равной 50 мм (2 дюйма).

Пластичность материала, оцениваемая через уменьшение площади поперечного сечения образца $\%RA$, выражается как

$$\%RA = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \cdot 100, \quad (7.12)$$

где A_0 — исходная первоначальная площадь поперечного сечения; A_f — площадь поперечного сечения образца в момента разрыва.

Относительное изменение площади поперечного сечения при разрыве не зависит ни от l_0 , ни от A_0 . Следует заметить, что для данного материала значения $\%EL$ и $\%RA$ в общем случае различны.

Для большинства металлов характерна заметная пластичность в области комнатных температур, но при снижении температуры некоторые металлы становятся хрупкими (см. раздел 9.8).

Оценка пластичности представляет интерес, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, характеристики пластичности подсказывают проектировщику, до какой степени возможна пластическая деформация изделия, пока оно не разрушится. Во-вторых, определение пластичности важно на стадии формования изделий из данного материала. Иногда, говоря о пластичности, мы имеем в виду способность материала «забывать» предшествующие деформации, которые он может испытывать без разрушения. Однако это может привести к ошибкам при расчете напряжений в процессе проектирования изделия.

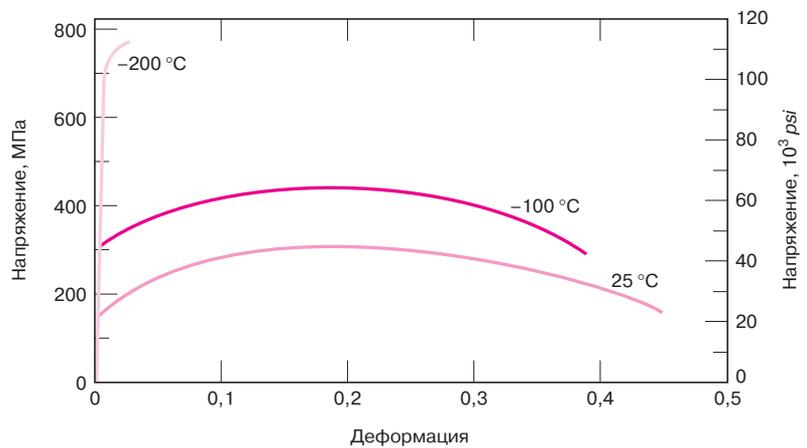
Хрупкими материалами — условно называют материалы, которые разрушаются при деформациях, не превосходящих 5%.

¹ Обе величины, l_f и A_f , измеряются после того, как образец разрушился, и обе отделившиеся части плотно приложены друг к другу.

Пластичность, выраженная как деформация (в процентах)

Пластичность, выраженная через уменьшение площади поперечного сечения

Рис. 7.14. Характер деформационных кривых железа при трех различных температурах (указаны у кривых)



Таким образом, из анализа деформационной кривой могут быть оценены некоторые важные механические характеристики материала. В табл. 7.2 собраны некоторые типичные значения предела текучести, прочности и пластичности для ряда обычных металлов (а также некоторых керамик и полимеров) при комнатной температуре. Эти свойства, однако, чувствительны к предшествующей деформации, наличию примесей, а также к термической обработке, которой подвергался материал до испытаний. Лишь модуль упругости нечувствителен к этим факторам. Однако, как и модуль упругости, предел текучести и предел прочности уменьшаются с возрастанием температуры. Что же касается пластичности, то здесь имеет место обратный эффект — она возрастает с повышением температуры. На рис. 7.14 показано влияние температуры на характер деформационных кривых железа.

Упругость

упругость

Под **упругостью**¹ понимают способность материала адсорбировать энергию деформирования, а после разгрузки возвращать ее. Упругость также характеризуют термином *модуль упругости* U_r , который представляет собой энергию, отнесенную к единице объема образца, которую необходимо затратить для деформирования образца от исходного состояния до точки, отвечающей пределу текучести.

Величина модуля упругости для образца, подвергнутого одноосному растяжению, рассчитывается просто по площади под деформационной кривой (зависимости инженерного напряжения от деформации) до напряжения, отвечающего пределу текучести (рис. 7.15), а именно:

$$U_r = \int_0^{\varepsilon_y} \sigma d\varepsilon. \quad (7.13a)$$

Если речь идет о линейной области упругого поведения материала, то

$$U_r = \frac{1}{2} \sigma_y \varepsilon_y, \quad (7.13б)$$

где ε_y — деформация, отвечающая пределу текучести.

Упругость выражается в единицах, которые представляют собой произведение единиц обеих шкал деформационной кривой. В системе СИ это Джоули, отнесенные к 1 м^3 ($\text{Дж}/\text{м}^3$), что является эквивалентом Паскаля. В системе единиц, принятых в США, это дюйм-фунт, отнесенный к 1 дюйму в кубе (т. е. дюйм-фунт/дюйм³, что является эквивалентом *psi*). Обе величины, Джоули и дюйм-фунт — это единицы энергии, и таким образом, площадь

Определение модуля упругости

Определение модуля упругости для линейной упругой области

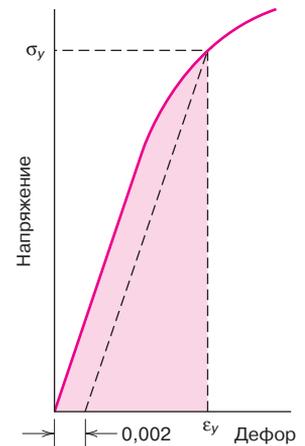
¹ Русскоязычным термином «упругость» переведен англоязычный термин «*resilience*». — Прим. перев.

Таблица 7.2. Характеристики механического поведения ряда материалов, измеряемые при одноосном растяжении в области комнатных температур

Материал	Предел текучести		Предел прочности		Пластичность, % <i>EL</i> (для 50 мм, 2 дюйма) ^а
	МПа	ksi	МПа	ksi	
Металлические сплавы^б					
Молибден	565	82	655	95	35
Титан	450	65	520	75	25
Сталь (марки 1020)	180	26	380	55	25
Никель	138	20	480	70	40
Железо	130	19	262	38	45
Бронза (Cu70–30Zn)	75	11	300	44	68
Медь	69	10	200	29	45
Алюминий	35	5	90	13	40
Керамики^в					
Оксид циркония (ZrO ₂) ^г			800–1500	115–215	
Нитрид кремния (Si ₃ N ₄)			250–1000	35–145	
Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)			275–700	40–100	
Карбид кремния (SiC)			100–820	15–120	
Стеклокерамика (пирокерам)			247	36	
Муллит (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)			185	27	
Шпинель (MgAl ₂ O ₃)			110–245	16–36	
Оксид кремния (SiO ₂)			110	16	
Оксид марганца (MgO) ^д			105	15	
Натриевое стекло			69	10	
Полимеры					
Полиамид 6,6	44,8–82,8	6,5–12	75,9–94,5	11,0–13,7	15–300
Поликарбонат (ПК)	62,1	9,0	62,8–72,4	9,1–10,5	110–150
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	59,3	8,6	48,3–72,4	7,0–10,5	30–300
Полиметилметакрилат (ПММА)	53,8–73,1	7,8–10,6	48,3–72,4	7,0–10,5	2,0–5,5
Поливинилхлорид (ПВХ)	40,7–44,8	5,9–6,5	40,7–51,7	5,9–7,5	40–80
Фенолформальдегидная смола	—	—	34,5–62,1	5,0–9,0	1,5–2,0
Полистирол (ПС)	25,0–69,0	3,63–10,0	35,9–51,7	5,2–7,5	1,2–2,5
Полипропилен (ПП)	31,0–37,2	4,5–5,4	31,0–41,4	4,5–6,0	100–600
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	26,2–33,1	3,8–4,8	22,1–31,0	3,2–4,5	10–1200
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	13,8–15,2	2,0–2,2	20,7–34,5	3,0–5,0	200–400
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	9,0–14,5	1,3–2,1	8,3–31,4	1,2–4,55	100–650

^а Для полимеров значения удлинения относятся к точке разрыва образцов; ^б Данные по свойствам металлических сплавов приводятся для отожженных образцов; ^в Значения предела прочности для керамик приводятся по результатам испытаний на изгиб (см. раздел 7.10); ^г Частично стабилизированный добавкой 3% Y₂O₃; ^д Плавленый, содержит около 5% пор.

Рис. 7.15. Схема, иллюстрирующая способ определения модуля упругости (соответствует выделенной площади) по деформационной кривой



под деформационной кривой представляет собой энергию, поглощаемую в единице объема материала (в 1 м^3 или дюйм 3).

Подставляя формулу (7.5) в уравнение (7.13б), получим:

Модуль упругости для линейных упругих тел и закон Гука

$$U_r = \frac{1}{2} \sigma_y \varepsilon_y = \frac{1}{2} \sigma_y \left(\frac{\sigma_y}{E} \right) = \frac{\sigma_y^2}{2E}. \quad (7.14)$$

Таким образом, пластичные материалы — это такие, для которых характерны высокие значения предела текучести и низкий модуль упругости. Сплавы такого типа используют, например, для изготовления пружин.

Ударная вязкость

ударная вязкость

Ударная вязкость¹ — это термин, который используют в несколько различных смыслах. Хотя и несколько неточно, но под этим понимают способность материала поглощать энергию деформирования до наступления разрушения. При измерении ударной вязкости существенную роль играют геометрия образца, а также способ создания нагрузки. При динамических (высокоскоростных) испытаниях измерения проводятся на образцах, на которые предварительно нанесен надрез или создан иной концентратор напряжений. Тогда говорят об ударной вязкости *образцов с надрезом*. Подробнее этот способ испытаний описан в разделе 9.8. Ударную вязкость используют также как показатель способности материала противостоять разрушению после образования в образце трещины (раздел 9.5).

При статических (низкоскоростных) испытаниях ударная вязкость может быть оценена из данных по зависимости напряжения от деформации. Это величина определяется как площадь под деформационной кривой. Единицы, в которых выражается ударная вязкость, те же, что и используемые для упругости (т. е. энергия, отнесенная к единице объема материала). Материал обладает высокой ударной вязкостью, если велики оба параметра — и предел прочности, и пластичность. Пластичные материалы характеризуются большей ударной вязкостью, чем хрупкие материалы. Это хорошо видно из рис. 7.13, на котором представлены деформационные кривые для материалов обоих типов. Поэтому, несмотря на то, что предел текучести и прочность хрупких материалов выше, чем пластичных, их ударная вязкость оказывается ниже, чем у пластических материалов из-за отсутствия пластических деформаций. Это непосредственно следует из сравнения площадей *ABC* и *AB C* на рис. 7.13.

¹ Авторы справедливо говорят о некоторой неопределенности («loosely speaking») этого термина. В русском переводе термин «ударная вязкость (или «прочность» использован для передачи англоязычного термина «toughness». — Примеч. перев.

Контрольный вопрос 7.1

Для каких материалов, свойства которых указаны в табл. 7.3:

- Больше относительное изменение площади при растяжении? Почему?
- Какой материал обладает большей прочностью?
- Какой материал наиболее жесткий? Почему?

Таблица 7.3. Механические характеристики нескольких гипотетических материалов, которые должны использоваться при ответе на задания контрольных вопросов 7.1 и 7.6

Материал	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Деформация при разрыве	Напряжение при разрыве, МПа	Модуль упругости, ГПа
A	310	340	0,23	265	210
B	100	120	0,40	105	150
C	415	550	0,15	500	310
D	700	850	0,14	720	210
E	Разрушение происходит до достижения предела текучести			650	350

7.7. ИСТИННЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ

Из рис. 7.11 следует, что при уменьшении напряжения деформация продолжается после перехода через точку максимума M , и при этом кажется, что материал становится более слабым. Однако это не совсем так. На самом деле прочность материала возрастает, поскольку при образовании шейки, в которой происходит деформация, резко сужается площадь поперечного сечения образца. Вследствие этого уменьшается площадь сечения, которая воспринимает нагрузку. Напряжение, рассчитанное по формуле (7.1), было отнесено к начальному сечению образца, так что уменьшение площади поперечного сечения при образовании шейки не принималось во внимание.

В ряде случаев имеет больший смысл использовать схему построения деформационной кривой, основываясь на истинных значениях напряжения и деформации. **Истинное напряжение** σ_T рассчитывается как отношение нагрузки F к текущей площади истинного сечения образца в данный момент времени, A_i , т. е. площади шейки после перехода через максимум, т. е.

$$\sigma_T = \frac{F}{A_i}. \quad (7.15)$$

истинное напряжение

Определение истинного напряжения

В ряде случаев целесообразно использовать понятие об **истинной деформации** ε_T , которая определяется как

$$\varepsilon_T = \ln \frac{l_i}{l_0}. \quad (7.16)$$

истинная деформация

Определение истинной деформации

Если при деформировании не происходит изменение объема, т. е.

$$A_i l_i = A_0 l_0, \quad (7.17)$$

то истинные напряжение и деформация связаны с инженерными мерами этих величин следующими простыми соотношениями:

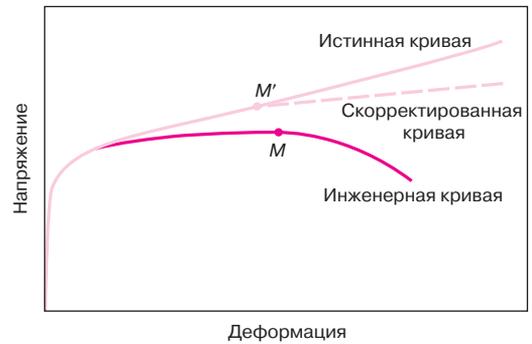
$$\sigma_T = \sigma(1 + \varepsilon); \quad (7.18a)$$

$$\varepsilon_T = \ln(1 + \varepsilon). \quad (7.18б)$$

Переход от инженерных мер напряжения и деформации к истинным значениям этих величин

Формулы (7.18a) и (7.18б) справедливы только до начала образования шейки. За этим пределом при расчете истинных напряжений и деформаций

Рис. 7.16. Сравнение деформационных кривых, построенных при использовании инженерных мер напряжения и деформации, и истинных значений этих величин. Образование шейки начинается за точкой M на инженерной кривой, чему соответствует точка M' на графике, построенном в координатах «истинное напряжение – истинная деформация». Скорректированная кривая для области, отвечающей образованию шейки, учитывает происходящие при этом изменения сечения образца



следует пользоваться реальными величинами нагрузки и площадью поперечного сечения образца, измеренной на расчетной длине (базе).

Сопоставление деформационных кривых, построенных для истинных и инженерных мер напряжения и деформации, схематично показано на рис. 7.16. Следует отметить, что истинные напряжения при дальнейшем росте деформации обязательно возрастают после перехода через точку M' .

При образовании шейки в области перехода возникает сложнонапряженное состояние (т. е. появляются иные компоненты напряжения в дополнение к растягивающему напряжению). Вследствие этого скорректированное (*аксиальное*) напряжение в шейке несколько ниже напряжения, рассчитываемого по отношению действующей нагрузки к площади поперечного сечения шейки. Это отражается в построении «скорректированной» кривой на рис. 7.16.

Для некоторых металлов и сплавов область деформаций на истинной деформационной кривой от точки перехода к пластическим деформациям и вплоть до начала образования шейки может быть приближенно описана следующим уравнением:

$$\sigma_t = K \varepsilon_t^n. \quad (7.19)$$

В этой формуле K и n константы, значения которых различны для разных сплавов, а также зависят от условий обработки материала (т. е. от того, подвергался ли он ранее пластическим деформациям, был ли термически обработан и т. д.). Параметр n часто называют *показателем деформационного упрочнения*, а его значение меньше единицы.

Значения показателей K и n для некоторых сплавов собраны в табл. 7.4.

Таблица 7.4 Значения показателей K и n , входящих в формулу 7.19, для ряда сплавов

Материал	n	K	
		МПа	psi
Низкоуглеродистая сталь (отожженная)	0,21	600	87 500
Стальной сплав марки 4340 (закаленный при 315 °С)	0,12	2650	385 000
Нержавеющая сталь марки 304 (отожженная)	0,44	1400	205 000
Медь (отожженная)	0,44	530	76 500
Бронза морская (отожженная)	0,21	585	85 000
Алюминиевый сплав марки 2024 (термообработанный – T3)	0,17	780	113 000
Магниевый сплав AZ-31B (отожженный)	0,16	450	66 000

Соотношение между истинными напряжениями и деформациями в области пластических деформаций (в точке образования шейки)

ЗАДАЧА 7.4. Пластичность и расчет истинного напряжения при разрушении образца

Стальной цилиндрический образец с начальным диаметром 12,8 мм (0,505 дюйма) растягивается до разрушения. При этом инженерное значение напряжения при разрушении σ_f было найдено равным 460 МПа (67 000 psi). Диаметр поперечного сечения в момент разрушения оказался равным 10,7 мм (0,422 дюйма).

Определите:

- пластичность материала, выраженную через уменьшение площади поперечного сечения;
- истинное напряжение в момент разрушения.

Решение

а) Пластичность рассчитывается по формуле (7.12), а именно:

$$\%RA = \frac{\left(\frac{12,8}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{10,7}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{12,8}{2}\right)^2 \pi} \cdot 100 = \frac{128,7 - 89,9}{128,7} \cdot 100 = 30\%.$$

б) Истинное напряжение рассчитывается по формуле 7.15, в котором за расчетное значение площади поперечного сечения принимается величина, отвечающая моменту разрыва образца A_f . Однако, прежде всего, следует найти усилие, действующее в момент разрушения F :

$$F = \sigma_f A_0 = (460 \cdot 10^6) \cdot 128,7 \cdot \left(\frac{1}{10^6}\right) = 59\,200 \text{ Н}.$$

Тогда истинное напряжение в момент разрыва находится как

$$\sigma_T = \frac{F}{A_f} = \frac{59\,200}{(89,9) \left(\frac{1}{10^6}\right)} = 6,6 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2 = 660 \text{ МПа (95 700 psi)}.$$

ЗАДАЧА 7.5. Расчет показателя деформационного упрочнения

Определите показатель деформационного упрочнения n в уравнении (7.19) для сплава, исходя из следующего результата измерений: при напряжении 415 МПа (60 000 psi) деформация составляет 0,10. Значение показателя K примите равным 1035 МПа (150 000 psi).

Решение

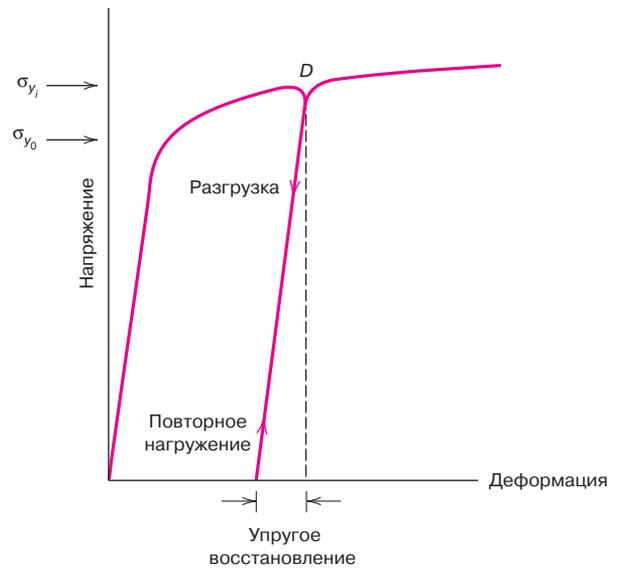
Решение основывается на алгебраических преобразованиях уравнения (7.19), что позволяет выразить показатель n . После логарифмирования и последующих преобразований получаем:

$$n = \frac{\log \sigma_T - \log K}{\log \varepsilon_T} = \frac{\log(415) - \log(1035)}{\log(0,1)} = 0,40.$$

7.8. УПРУГОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

После снятия нагрузки в процессе испытаний на одноосное растяжение образцов упругая часть накопившейся деформации восстанавливается. Такое поведение материала иллюстрирует рис. 7.17, где схематически представлена

Рис. 7.17. Схематическое изображение диаграммы напряжение–деформация, показывающее также эффект упругого восстановления и деформационного упрочнения. Начальное значение предела текучести обозначено как σ_{y0} ; величина σ_{y1} соответствует пределу текучести, измеренному после снятия нагрузки в точке D и последующему повторному нагружению



деформационная кривая. После разгрузки на графике зависимости напряжения от деформации наблюдается практически линейный участок, начинающийся в точке разгрузки D , а угол наклона этой прямой практически точно соответствует модулю упругости, т.е. параллелен начальной части деформационной кривой.

Величина упругой деформации, наблюдаемой после снятия нагрузки, соответствует величине деформации при восстановлении, как это показано на рис. 7.17. Если нагрузка приложена повторно, то деформационная кривая в точности повторяет ту же самую линейную зависимость, которая наблюдалась при разгрузке, но в обратном направлении. Предел текучести вновь наблюдается в той же точке, с которой начиналась разгрузка. Такое же упругое восстановление наблюдается и после того, как достигается точка разрушения образца.

7.9. СЖАТИЕ, СДВИГ И ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ

Конечно, пластические деформации металла наблюдаются и при нагружении образцов в условиях сжатия, сдвига или кручения. Получаемая при этом деформационная кривая в целом аналогична измеряемой при одноосном растяжении (рис. 7.10, a — достижение предела текучести и соответствующее искривление измеряемой зависимости). Однако при испытаниях на сжатие максимум напряжения не наблюдается, поскольку в таких условиях шейка не образуется. Кроме того, характер разрушения может быть иным, чем при растяжении.

Контрольный вопрос 7.2

Изобразите типичный характер инженерной деформационной кривой, наблюдаемый для некоторого сплава, в условиях растяжения вплоть до точки разрушения. Совместите эту кривую со схематическим изображением такой же зависимости, но получаемой в условиях сжатия. Объясните наблюдаемые различия формы этих кривых.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА — КЕРАМИКИ

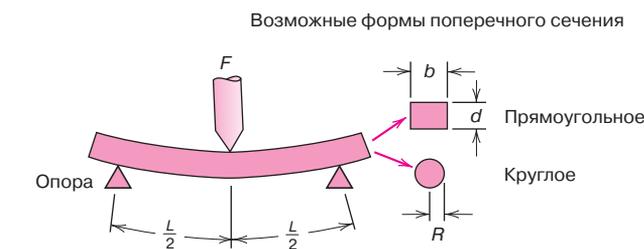
Применение керамических материалов несколько ограничено именно в силу особенностей их механических свойств, которые во многих отношениях уступают свойствам металлов. Принципиальный недостаток керамических материалов — это их склонность к катастрофическому хрупкому разрушению с очень низким поглощением энергии. В настоящем разделе мы рассмотрим наиболее важные механические свойства керамики и способы их измерения.

7.10. ПРОЧНОСТЬ НА ИЗГИБ

Зависимость напряжения от деформации в испытаниях на растяжение, которые были описаны в разделе 7.2, обычно не применимы для керамики. Это объясняется тремя причинами. Во-первых, из керамики довольно трудно изготовить образец для испытаний с требуемой геометрической формой. Во-вторых, довольно затруднительно закрепить хрупкий керамический образец в зажимах, не повредив его. И, в-третьих, керамики разрушаются уже при деформациях порядка 0,1%. Это означает, что для проведения испытаний на растяжение необходимо очень тщательно отцентровать образец для того, чтобы избежать появления изгибающих напряжений, которые трудно оценить.

Поэтому наиболее подходящими для измерений механических свойств керамики являются испытания на поперечный изгиб, которые наиболее часто применяют для этих целей. Испытания состоят в том, что образец с круглым или прямоугольным поперечным сечением нагружают до момента разрушения в поперечном направлении, используя схему трех- или четырехточечного изгиба¹.

Схема испытаний по методике трехточечного изгиба показана на рис. 7.18. В точке, в которой осуществляется нагружение, верхняя поверхность образца находится в состоянии сжатия. А противоположная сторона



$$\sigma = \text{напряжение} = \frac{Mc}{I}$$

где M = максимальный изгибающий момент

c = расстояние от центра образца до его поверхности

I = момент инерции поперечного сечения образца

F = приложенная нагрузка (сила)

	M	c	I	σ
Прямоугольное	$\frac{FL}{4}$	$\frac{d}{2}$	$\frac{bd^3}{12}$	$\frac{3FL}{2bd^2}$
Круглое	$\frac{FL}{4}$	R	$\frac{\pi R^4}{4}$	$\frac{FL}{\pi R^3}$

Рис. 7.18. Схема трехточечного изгиба при измерениях деформационной кривой и определении прочности хрупких керамики. На рисунке также приведены выражения, необходимые для расчета напряжений в образцах с прямоугольным и круглым поперечным сечением

¹ Согласно стандарту *ASTM C 1161* «Стандартный метод испытаний на изгиб высококачественных керамики при комнатной температуре».

образца растягивается. Напряжения рассчитываются, исходя из толщины образца, величины изгибающего момента и величины момента инерции поперечного сечения образца. Эти параметры указаны на рис. 7.18 для круглого и прямоугольного поперечных сечений образца. Наибольшее растягивающее напряжение (которое создается в описанной схеме нагружения) возникает на нижней поверхности образца непосредственно под точкой, в которой прикладывается нагрузка. Поскольку прочность при растяжении керамик составляет примерно одну десятую от их прочности при сжатии и поскольку разрушение всегда происходит на растягиваемой поверхности образца, испытания на изгиб представляют собой разумную альтернативу испытаниям на растяжение.

прочность на изгиб

Напряжение, при котором происходит разрушение испытываемого образца, называют **прочностью на изгиб**, а также *модулем разрушения, разрушающим напряжением* или *изгибной прочностью*. Этот параметр представляет собой важную характеристику механических свойств керамик.

Для образцов с прямоугольным поперечным сечением прочность на изгиб σ_{fs} вычисляется по формуле

Прочность
на изгиб образцов
с прямоугольным
поперечным сечением

$$\sigma_{fs} = \frac{3F_f L}{2bd^2}, \quad (7.20, a)$$

где F_f — нагрузка, вызывающая разрушение; L — расстояние между опорами; остальные параметры показаны на рис. 7.18.

Если испытываются образцы с круглым поперечным сечением, то прочность на изгиб вычисляется по формуле:

Прочность на изгиб
образцов с круглым
поперечным сечением

$$\sigma_{fs} = \frac{F_f L}{\pi R^3}, \quad (7.20, б)$$

где R — радиус поперечного сечения образца.

Характерные значения прочности на изгиб для ряда керамических материалов приведены в табл. 7.2. Следует также учесть, что значения σ_{fs} зависят от размера образцов. Как будет показано в разделе 9.6, по мере увеличения объема образца увеличивается вероятность существования лагун, приводящих к формированию трещин. При этом уменьшается прочность на изгиб. Величина ее для данного керамического материала будет больше, чем предел прочности, измеренный при растяжении. Это явление может быть объяснено различием объемов, которые подвергаются действию растягивающих напряжений при различных схемах нагружения. В эксперименте на одноосное растяжение под действием растягивающих напряжений находится весь объем материала, в то время как в опыте на изгиб растягивается лишь небольшая часть объема — те части образца, которые непосредственно примыкают к поверхности, противоположной по отношению к точке нагружения образца (рис. 7.18).

7.11 УПРУГОСТЬ

Упругий характер зависимости напряжений от деформаций для керамических материалов, наблюдаемый при изгибе, вполне подобен результатам испытаний на растяжение для металлов: в обоих случаях наблюдается линейная зависимость между напряжениями и деформациями. На рис. 7.19 представлены деформационные кривые до точки разрушения для оксида алюминия и стекла. Как в других случаях, наклон прямых дает значения модуля упругости. Как правило, модуль упругости керамик несколько больше, чем металлов (см. табл. 7.1 и более полную табл. Б.2 из Приложения Б). Из рис. 7.19 видно, что пластическое поведение не наблюдается вплоть до точки разрушения при деформировании ни стекла, ни оксида алюминия.

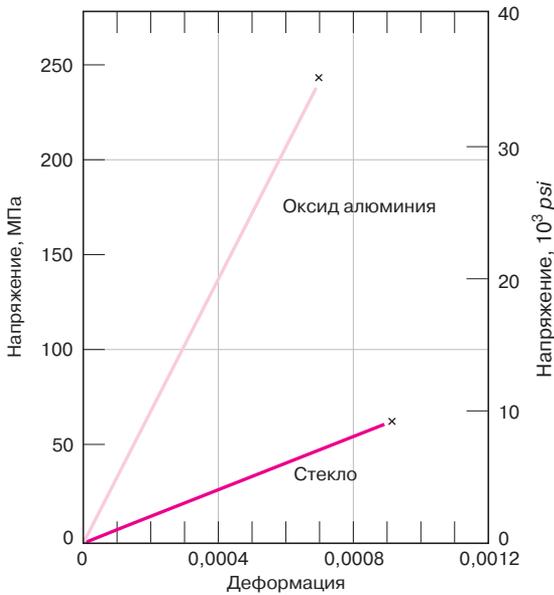


Рис. 7.19. Типичные зависимости напряжения от деформации вплоть до точки разрушения, показанные для оксида алюминия и стекла

7.12. ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК

Использование некоторых технологий получения керамических материалов (см. разделы 14.8 и 14.9) основано на применении прекурсоров в виде порошков. При формовании изделий требуемых размеров в процессе прессования порошков в материале остаются поры или пустоты между частичками порошка. В процессе дальнейшей термической обработки большинство этих пор удается устранить, но, однако, обычно не полностью, и некоторая остаточная пористость присутствует в конечном материале (рис. 14.27). Любые остающиеся в материале поры оказывают заметное влияние как на модуль упругости, так и на прочность керамики. Так, например, было установлено, что величина модуля упругости E уменьшается с возрастанием пористости P согласно следующему соотношению:

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2), \quad (7.21)$$

где E_0 — модуль упругости непористого материала. Влияние объемного содержания пор на модуль упругости оксида алюминия показано на рис. 7.20. Проведенная кривая соответствует уравнению (7.21).

Зависимость модуля упругости от объемной доли пор

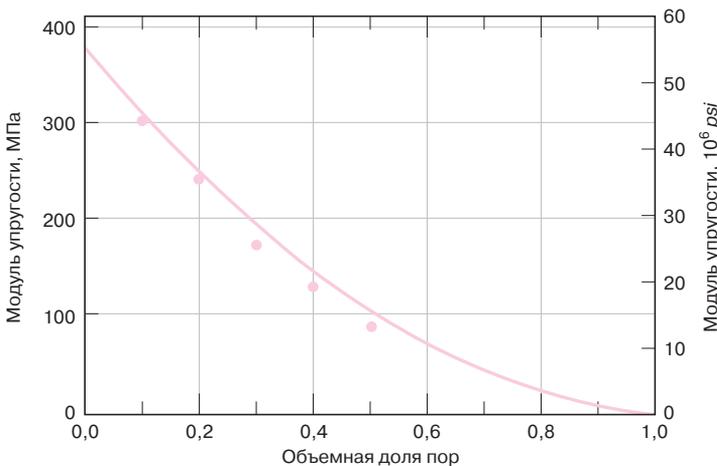
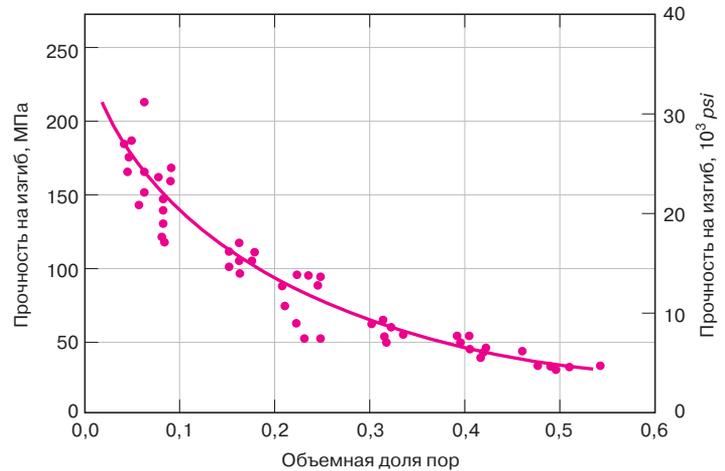


Рис. 7.20. Влияние пористости на модуль упругости оксида алюминия при комнатной температуре. Кривая проведена в соответствии с уравнением (7.21). (Из R.L. Coble, W.D. Kingery, *Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 11, Nov. 1956, p. 381; воспроизведено с разрешения American Ceramic Society.)

Рис. 7.21. Влияние пористости на прочность на изгиб оксида алюминия при комнатной температуре (Из *R.L. Coble, W.D. Kingery, Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina, J. Am. Ceram. Soc., 39, 11, Nov. 1956, p. 382*; воспроизведено с разрешения *American Ceramic Society.*)



Пористость оказывает влияние на прочность при изгибе по двум причинам. Во-первых, поры уменьшают площадь поперечного сечения образца, которая может воспринимать нагрузку. Во-вторых, поры играют роль концентраторов напряжений. При наличии одиночной сферической поры эффективное напряжение в наиболее опасной точке возрастает в 2 раза по сравнению с остальным материалом.

Пористость оказывает воистину драматическое влияние на прочность. Например, вполне обычно, что присутствие 10% пор уменьшает прочность на изгиб на 50% по сравнению с прочностью монолитного материала. Степень влияния пористости на прочность иллюстрирует рис. 7.21, на котором приведены данные для оксида алюминия.

Эксперименты показали, что прочность на изгиб уменьшается с ростом пористости по экспоненциальному закону:

$$\sigma_{fs} = \sigma_0 \exp(-nP), \quad (7.22)$$

где σ_0 и n — эмпирические постоянные.

Зависимость прочности на изгиб от объемной доли пор

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА — ПОЛИМЕРЫ

7.13. ДЕФОРМАЦИОННАЯ КРИВАЯ: ЗАВИСИМОСТЬ НАПРЯЖЕНИЯ ОТ ДЕФОРМАЦИИ

Механические свойства полимеров описываются в целом теми же параметрами, что и используемые для металлов, а именно модулем упругости, пределом текучести и величиной прочности. Для многих полимерных материалов оценка тех или иных механических свойств основывается на измерении зависимости напряжения от деформации при одноосном растяжении¹. Механические характеристики полимеров в большей части весьма чувствительны к скорости деформации, температуре и особенностям химического состава окружающей среды — присутствию воды, кислорода и т. д. При использовании аппаратуры, разработанной для испытаний металлов, применительно к полимерам необходима определенная модификация приборов, особенно если предполагается испытывать такие высокоэластичные материалы как резины.

Три типичные деформационные кривые, характерные для различных полимеров, показаны на рис. 7.22.

¹ Согласно стандарту *ASTM D 638* «Стандартный метод определения свойств пластмасс при растяжении».

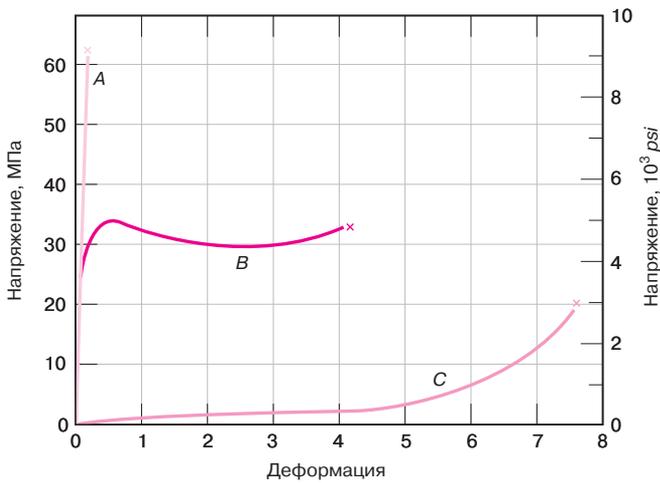


Рис. 7.22. Деформационные кривые для трех типичных полимерных материалов: *A* — хрупкий полимер; *B* — пластичный материал и *C* — эластомер

Зависимость типа *A* представляет собой случай хрупкого разрушения пластмассы, причем деформация происходила в упругой области. Кривая *B* представляет случай пластического деформирования, и она подобна деформационным кривым, наблюдаемым для многих металлов: вначале деформации происходят в упругой области, затем достигается предел текучести и начинается накопление пластических деформаций.

И, наконец, деформационная кривая *C* представляет ситуацию, когда деформации полностью обратимы. Это случай высокоэластических (больших обратимых) деформаций, создаваемых при относительно небольших напряжениях. Такое поведение характерно для класса полимеров, называемых **эластомерами**.

эластомеры

Модуль упругости (называемый модулем упругости при растяжении, или иногда просто *модулем*) и пластичность, выраженная в процентах, определяются для полимеров точно так же, как для металлов (см. раздел 7.6). Для пластичных полимеров (кривая *B* на рис. 7.22) за предел текучести принимается точка максимума на деформационной кривой, который следует непосредственно за завершением области упругого поведения материала (рис. 7.23).

Величина предела прочности *TS* может быть больше или меньше предела текучести σ_y . За характеристику прочности трех рассмотренных материалов обычно принимают величину предела прочности. Значения механических характеристик полимеров приведены в табл. 7.2, а более полная информация содержится в табл. Б.2, Б.3 и Б.4 Приложения Б.

Механические свойства полимерных материалов во многих отношениях отличны от свойств металлов и керамик (рис. 1.4, 1.5 и 1.6). Так, например,

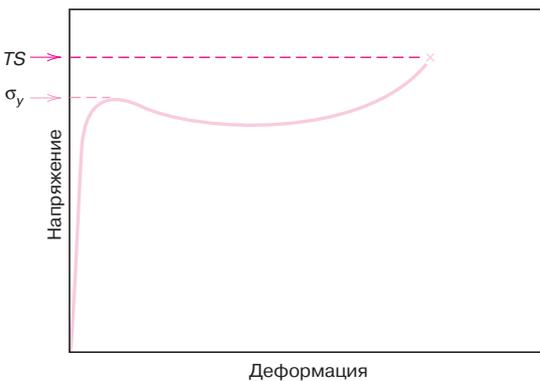
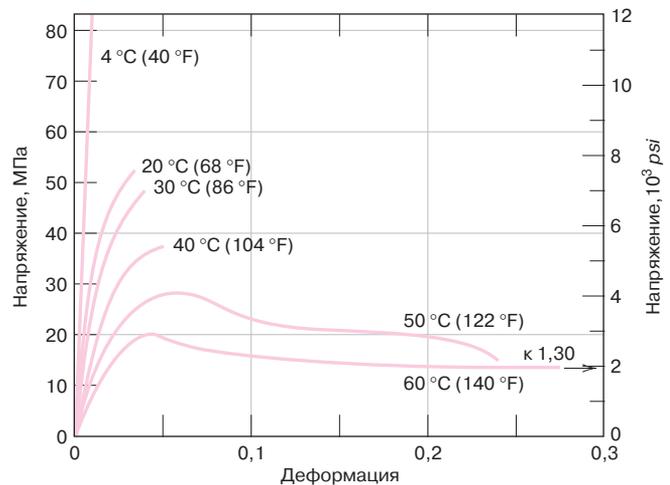


Рис. 7.23. Схематическое изображение деформационной кривой для пластичного полимера, которое иллюстрирует способ определения предела текучести σ_y и предела прочности (*TS*) материала

Рис. 7.24. Влияние температуры на деформационные характеристики полиметилметакрилата, измеренные при растяжении. (Займствовано из *T.S. Carswell, H.K. Mason, Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastics. Symposium on Plastics. American Society for Testing and materials, Philadelphia, 1944. ASTM 1916 Race Street, Philadelphia, PA, 19103.*)



модуль упругости высокоэластичных полимеров может составлять всего 7 МПа (10^3 psi), но для некоторых очень жестких пластмасс он может достигать таких высоких значений как 4 ГПа ($0,6 \cdot 10^6 \text{ psi}$). Тем не менее модуль упругости металлов гораздо выше (табл. 7.1). Максимально предел прочности пластмасс составляет около 100 МПа ($15\,000 \text{ psi}$), в то время как прочность некоторых металлических сплавов достигает 4100 МПа ($600\,000 \text{ psi}$). Кроме того, деформация металлов редко может достигать 100%, а полимеры могут растягиваться на 1000%.

Механические характеристики полимеров очень чувствительны к изменению температуры относительно комнатной. На рис. 7.24 показаны деформационные кривые полиметилметакрилата, измеренные при нескольких температурах в области от 4 до 60 °C (от 40 до 140 °F).

Как хорошо видно, повышение температуры приводит к уменьшению модуля упругости, снижению прочности и возрастанию пластичности. Так, при 4 °C (40 °F) материал разрушается хрупко, а при температурах 50 и 60 °C (122 и 140 °F) растяжение образцов сопровождается большими пластическими деформациями.

Заметным также является влияние скорости деформации на механические свойства полимеров. В общем, можно полагать, что уменьшение скорости деформации приводит к эффектам, аналогичным возрастанию температуры: материал становится более мягким и пластичным.

7.14. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ

Некоторые аспекты макроскопических деформаций частично кристаллических полимеров заслуживают отдельного рассмотрения. На рис. 7.25 показана деформационная кривая такого полимера, причем на рисунке показаны также профили образца на различных стадиях растяжения.

На рисунке отчетливо видны верхний и нижний пределы текучести, за последним следует почти горизонтальный участок кривой. В точке, отвечающей верхнему пределу текучести, образуется шейка в области образца, на которой производятся измерения деформации. При образовании шейки происходит ориентация полимерных цепей, которые распрямляются в направлении, параллельном оси растяжения (эта ситуация схематично изображена на рис. 8.28, z), а длина самой шейки продолжает увеличиваться. Такой характер поведения материала при растяжении оказывается иным по сравнению с наблюдаемым для пластичных металлов (раздел 7.6), поскольку вся последующая деформация при растяжении металлического образца осуществляется в образовавшейся шейке.

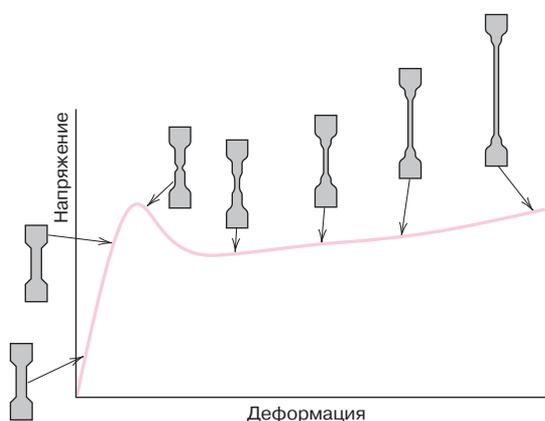


Рис. 7.25. Схематическое изображение деформационной кривой, полученной при растяжении частично кристаллического полимера. Изображены также контуры образца на различных стадиях растяжения. (Заимствовано из *Jerold M. Schitz, Polymer Materials Science*. 1974, p. 488. Воспроизведено с разрешения *Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.*)

Контрольный вопрос 7.3

Если оценивать пластичность частично кристаллических полимеров по относительному удлинению, не обязательно указывать длину базы, на которой измеряется деформация, в отличие от того, как это необходимо делать при оценке пластичности металлов. Почему это так?

7.15. ВЯЗКОУПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ

Аморфные полимеры могут вести себя при низких температурах как типичные стекла, как резины в области промежуточных температур (выше температуры стеклования — см. раздел 11.15), а при дальнейшем повышении температуры — как вязкие жидкости. При относительно низких деформациях при низких температурах полимеры по своим механическим свойствам представляют собой упругие материалы, подчиняющиеся закону Гука: $\sigma = E\varepsilon$.

При повышенных температурах начинает превалировать вязкое или жидкоподобное поведение. А в области промежуточных температур полимер представляет собой резиноподобный материал, в свойствах которого комбинируется поведение двух крайних случаев. Это явление называют **вязкоупругостью**.

Упругие деформации развиваются мгновенно. Это означает, что полная деформация создается в тот же момент времени, в который напряжение прикладывается или убирается. Кроме того, после снятия всех внешних нагрузок деформация полностью исчезает, и образец принимает свои первоначальные размеры. Этот тип механического поведения показан на рис. 7.26, б в виде зависимости деформации от времени, отвечающей мгновенному приложению и снятию напряжения, как это показано на рис. 7.26, а.

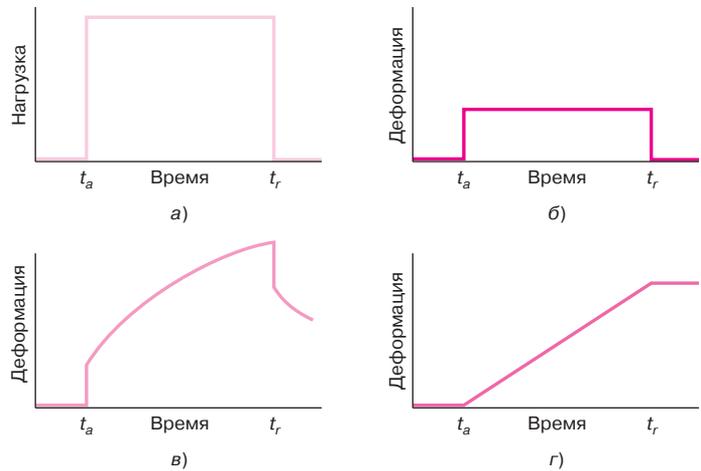
Деформации в вязком материале развиваются прямо противоположным образом. Они не мгновенно реагируют на изменение напряжения, а ответ на приложение напряжений растягивается во времени. Кроме того, в этом случае полностью отсутствует обратимость деформаций после устранения нагрузки. Это явление показано на рис. 7.26, г.

В промежуточном случае вязкоупругого поведения при приложении напряжения по схеме, показанной на рис. 7.26, а, происходит вначале мгновенное изменение деформации, а затем развитие «вязких» зависящих от времени деформаций. Это поведение представляет собой проявление неупругости, как это обсуждалось в разделе 7.4. Такой тип механического поведения показан на рис. 7.26, в.

Хорошо знакомый пример крайних случаев вязкоупругости, это кремнийорганический материал, известный под названием «*силли-путти*» («*silly putty*»). Из него можно скатать шарик, который упруго отскакивает от твер-

вязкоупругость

Рис. 7.26. *a* — зависимость прилагаемой нагрузки от времени — усилие мгновенно создается в момент времени t_a и снимается в момент времени t_r . При такой схеме нагружения деформационный отклик может быть мгновенным и полностью упругим (*б*), вязкоупругим (*в*) и полностью вязким (*г*)



дой поверхности — скорость деформации при этом велика. Но образец из этого полимера можно легко растягивать, постепенно увеличивая напряжения. При этом материал удлиняется или растекается как высоковязкая жидкость. Это означает, что для этого полимера, как и для многих других, упругость или вязкость поведения зависит от скорости деформации.

Вязкоупругий релаксационный модуль

Вязкоупругое поведение полимеров зависит как от температуры, так и от времени. Для исследования этого явления используют различные экспериментальные приемы, которые позволяют дать количественную оценку вязкоупругости материала.

Одной из таких возможностей является измерение *релаксации напряжений*. Существо этого метода состоит в том, что образец быстро растягивается до заранее заданной небольшой деформации. Далее измеряется изменение во времени напряжения, которое необходимо создавать для сохранения заданной деформации при постоянной температуре. Напряжения уменьшаются со временем вследствие молекулярных процессов, приводящих к релаксации. **Релаксационный модуль** — это зависящий от времени упругий модуль $E_r(t)$, который определяется следующим образом:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}, \quad (7.23)$$

где $\sigma(t)$ — измеряемое напряжение, убывающее со временем; ε_0 — уровень деформации, которая поддерживается постоянной в ходе эксперимента.

Величина релаксационного модуля зависит от температуры. Для того, чтобы получить полное представление о вязкоупругих свойствах полимера, изотермические зависимости релаксационного модуля от температуры должны быть измерены в широком диапазоне температур.

На рис. 7.27 схематически представлены зависимости $\lg E_r(t)$ от $\lg(\text{времени})$ для полимера, проявляющего вязкоупругие свойства. Такие зависимости приведены для различных температур. Ключевые моменты, которые вытекают из рассмотрения этого рисунка, таковы: 1) величина $E_r(t)$ убывает во времени в соответствии с уменьшением напряжения по уравнению (7.23); 2) по мере повышения температуры кривые $\lg E_r(t)$ смещаются в сторону меньших значений.

Для того чтобы показать роль температуры, на рис. 7.27 выбран определенный момент времени t_1 и проведено сечение кривых, отвечающих этому моменту времени. На рис. 7.28 представлена температурная зависимость ре-

релаксационный модуль

Релаксационный модуль — отношение зависящего от времени напряжения к сохраняющейся постоянной деформации

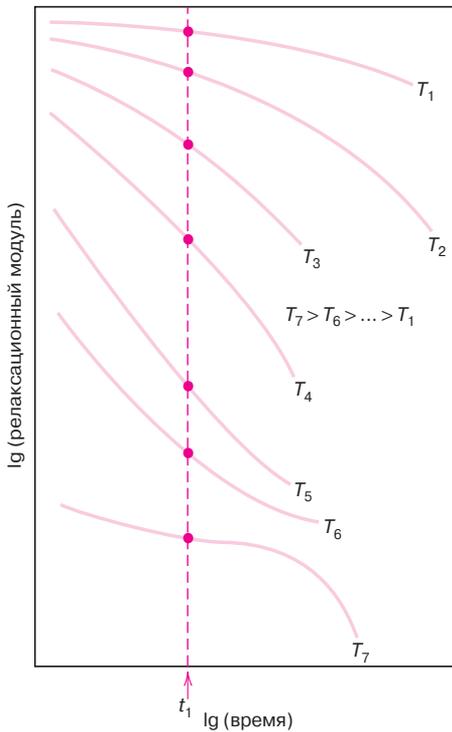


Рис. 7.27. Схематическое представление зависимости логарифма релаксационного модуля от времени для вязкоупругого полимера. Представлены изотермические кривые для области температур от T_1 до T_7 . Температурная зависимость релаксационного модуля показана для момента времени t_1

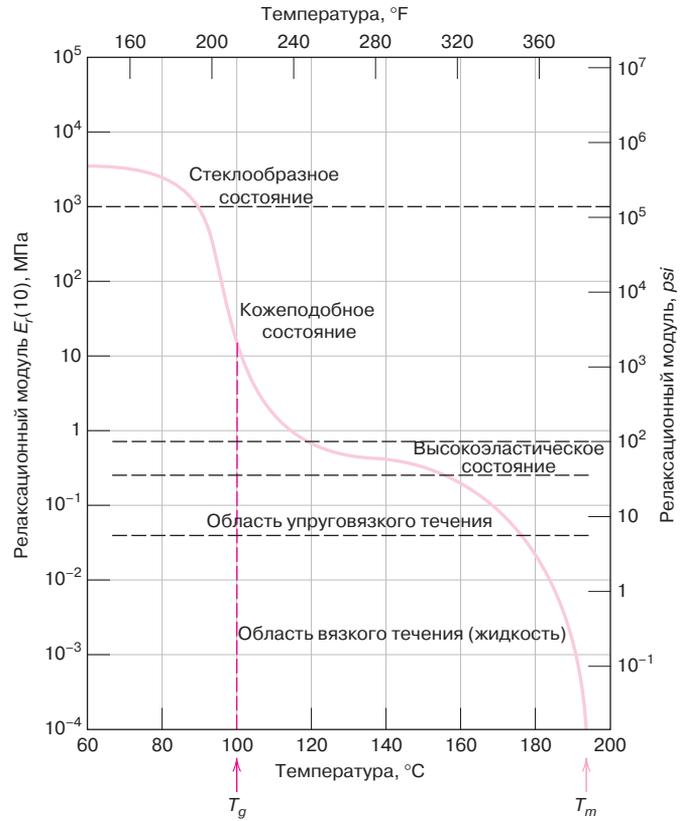
лаксационного модуля аморфного (атактического) полистирола для произвольно выбранного момента $t_1 = 10$ с после создания деформации. Рассмотрение этого рисунка показывает, что можно выделить несколько характерных областей. При самых низких температурах, в области стеклообразного состояния, материал жесткий и хрупкий, а значение $E_r(10)$ представляет собой модуль упругости. Этот модуль в широкой области температур не зависит от температуры. Для соответствующей температурной области зависимость напряжения от деформации описывается графиком, показанным на рис. 7.26, б. С молекулярной точки зрения длинные макромолекулярные цепи в этой области температур заморожены.

По мере повышения релаксационный модуль $E_r(10)$ резко падает — на три десятичных порядка в узкой температурной области, составляющей всего 20°C (38°F). Эту переходную область иногда называют *кожеподобной*, или областью стеклования. Температура стеклования (T_g — см. раздел 11.16) лежит вблизи верхнего конца этой переходной области. Для полистирола, согласно рис. 7.28, $T_g = 100^\circ\text{C}$ (212°F). В этой переходной области свойства полимера напоминают свойства кожи. Деформация в этой температурной области после снятия напряжения обратима не полностью, как это показано на рис. 7.26, в.

В области плато высокоэластичности (рис. 7.28) поведение материала напоминает поведение резины. Здесь наличествуют обе компоненты — и обратимая и необратимая деформации, а сами деформации развиваются при сравнительно небольших напряжениях, поскольку релаксационный модуль относительно низок.

Две заключительные области отвечают упруговязкому и чисто вязкому течению. При повышении температуры полимер постепенно переходит из области высокоэластического состояния в область упруговязкого и затем собственно вязкого течения. В области упруговязкого течения полимер представляет собой высоковязкую жидкость, при течении которой можно обнаружить как упругие, так и необратимые деформации. При переходе в область

Рис. 7.28. Температурная зависимость логарифма релаксационного модуля аморфного полистирола, демонстрирующая существование пяти различных областей вязкоупругого поведения (заимствовано из *A.V. Tobolsky, Properties and Structure of Polymers*. 1960 *John Wiley & Sons.*)



чисто вязкого течения релаксационный модуль резко уменьшается по мере дальнейшего повышения температуры.

Деформационное поведение полимера в этой области описывается кривой на рис. 7.26, г. С точки зрения молекулярного движения, перемещения цепей в области вязкого течения происходят с высокой скоростью, так что ротационные и вибрационные смещения отдельных сегментов цепи осуществляются независимо друг от друга. В этой области полимер представляет собой вязкую жидкость, и существенные упругие деформации отсутствуют.

Обычно деформационное поведение полимеров в области вязкого течения характеризуется величиной вязкости как меры сопротивления течению под действием сдвиговых сил. Вязкостные свойства неорганических стекол обсуждаются в разделе 8.16.

На вязкоупругое поведения полимеров также влияет скорость изменения напряжения. Увеличение скорости оказывает такое же воздействие на свойства полимера, как и понижение температуры.

Температурные зависимости $\lg E_r(t)$ для полистиролов с различной структурой макромолекул показаны на рис. 7.29. Кривая, построенная для аморфного полимера (кривая *C*) та же самая, что и показанная на рис. 7.28. Для слегка сшитого полимера (кривая *B*) область плато высокоэластичности простирается до столь высоких температур, что границей здесь будет лишь начало термического разложения полимера. Такой полимер не может плавиться. По мере возрастания плотности поперечных сшивок величина плато $E_r(10)$ возрастает. Для резин, или эластомеров, характерен именно такой тип поведения, и они обычно применяются на практике в области температур, отвечающих плато.

На рис. 7.29 также показана температурная зависимость релаксационного модуля почти полностью закристаллизованного изотактического полистирола (кривая *A*). В этом случае снижение модуля в области темпера-

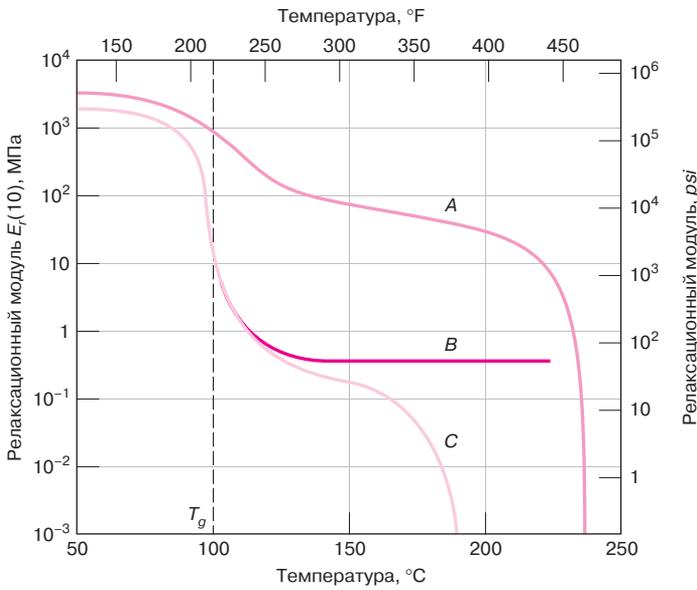


Рис. 7.29. Температурные зависимости логарифма релаксационного модуля для кристаллизующегося изотактического полистирола (A), слегка сшитого атактического полистирола (B) и аморфного полимера (C). (Займствовано из A.V. Tobolsky, *Properties and Structure of Polymers*. 1960 John Wiley & Sons.)

туры стеклования выражено гораздо слабее, чем для аморфного полимера, поскольку здесь имеется лишь небольшая доля аморфного материала, для которого может происходить переход через температуру стеклования. При этом высокие значения релаксационного модуля сохраняются вплоть до приближения к температуре плавления T_m . Из рис. 7.29 следует, что температура плавления изотактического полистирола близка к 240°C (460°F).

Вязкоупругая ползучесть (крип)

При приложении постоянного напряжения многие полимерные материалы склонны к развитию деформаций во времени. Это явление называют *вязкоупругой ползучестью*, или *крипом*. Такой тип поведения может наблюдаться даже при комнатной температуре при сравнительно небольших напряжениях, которые не превышают предела текучести. Например, на автомобильных шинах могут появиться плоские вмятины, если автомобиль долгое время хранился на стоянке.

Испытания полимеров на ползучесть проводятся так же, как и металлов (глава 9). Они состоят в том, что напряжение (обычно растягивающее напряжение) мгновенно прикладывается к испытываемому образцу и затем поддерживается на постоянном уровне; при этом измеряется развитие деформаций во времени. Эти испытания проводятся в изотермических условиях. Результаты измерений ползучести представляют величиной зависящего от времени модуля ползучести $E_c(t)$, определяемого как¹

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)}, \quad (7.24)$$

где σ_0 — постоянное приложенное напряжение; $\varepsilon(t)$ — зависящая от времени деформация ползучести.

Модуль ползучести также зависит от температуры, уменьшаясь с ее повышением.

Что касается влияния молекулярной структуры на характеристики ползучести, то, как правило, склонность к ползучести уменьшается (т. е. модуль $E_c(t)$ возрастает), по мере увеличения степени кристалличности.

¹ Вместо модуля ползучести иногда используют обратную ему величину упругости при ползучести $J(t)$.

Контрольный вопрос 7.4

Объясните основные различия между упругими, неупругими, вязкоупругими и пластическими деформациями.

Контрольный вопрос 7.5

Какому типу кривой на рис. 7.26 отвечает поведение полистирола при его деформировании при 120 °С (по рис. 7.26)?

ТВЕРДОСТЬ И ДРУГИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

7.16. ТВЕРДОСТЬ

твердость

Твердость представляет собой еще одну важную механическую характеристику свойств материала. Эта величина определяется сопротивлением материала локальным пластическим деформациям (которые возникают при локальном вдавливании в материал или процарапывании). Ранние оценки твердости основывались на сравнении данного материала с натуральными минералами, которые располагались по определенной последовательности в зависимости от того, какой из них мог нанести царапину на поверхности другого. На этом основании была построена качественная и в определенной степени произвольная шкала, называемая шкалой Мооса. Согласно этой шкале тальку присваивался номер 1, а алмазу 10.

Впоследствии была разработана техника количественного измерения твердости, основанная на том, что небольшой индентор внедрялся в поверхность исследуемого материала под действием строго контролируемой нагрузки и условий деформирования. Измеряется глубина погружения или размеры отпечатка, которые пересчитываются в показатель твердости. Чем мягче материал, тем больше и глубже получается отпечаток, и тем ниже величина показателя твердости.

Измерения твердости — это, скорее, относительный, нежели абсолютный показатель. Поэтому следует с осторожностью подходить к сопоставлению значений показателей твердости, полученных с использованием различной испытательной техники.

Измерения твердости используют на практике чаще, чем других механических свойств по следующим причинам:

1. Эти испытания простые и недорогие; для их проведения не требуется специальная подготовка образцов, а испытательная аппаратура относительно дешевая.
2. Испытания относятся к классу методов неразрушающего контроля; исследуемый образец остается целым и практически неповрежденным; на нем остается лишь небольшой след от внедрения индентора.
3. Другие механические свойства часто можно оценить, основываясь на измерениях твердости, например, предел прочности (см. рис. 7.31).

Измерения твердости по Роквеллу¹

Измерения твердости по Роквеллу представляют собой наиболее распространенный метод испытаний такого рода, поскольку они очень просты и не требуют высокой квалификации исполнителя. Используя различные комбинации разных инденторов и варьируя нагрузку, можно построить несколько различных шкал твердости, которые позволяют проводить измерения с лю-

¹ Согласно стандарту *ASTM E 18* «Стандартный метод измерения твердости по Роквеллу и измерения твердости по Роквеллу поверхностной твердости металлических материалов».

быми известными металлическими сплавами (а также с полимерами). Инденторы представляют собой шарики, изготовленные из закаленной стали. Диаметры шариков составляют 1/16, 1/8, 1/4 и 1/2 дюйма (1,588, 3,175, 6,350 и 12,70 мм). Инденторы также изготавливают из алмазов в виде конусов (инденторы Брайля), которые применяют при испытаниях наиболее твердых материалов.

Оценка твердости по рассматриваемому методу основана на определении разности глубин вдавливания при последовательном приложении вначале небольшой (минимальной) нагрузки и последующей большей (максимальной) нагрузки. Предварительное использование небольшой нагрузки повышает точность измерений. Выбор различных значений минимальной и максимальной нагрузки позволяет проводить испытания двух типов — стандартные испытания по Роквеллу, и измерения поверхностной твердости по Роквеллу. В обычном методе Роквелла минимальная нагрузка составляет 10 кг, а максимальная нагрузка может быть задана равной 60, 100 и 150 кг. Каждая шкала обозначается определенной буквой алфавита. Некоторые из них с указанием соответствующих им инденторов и нагрузок приведены в табл. 7.5 и 7.6, а.

При измерениях поверхностной твердости минимальная нагрузка принимается равной 3 кг, а максимальные нагрузки могут составлять 15, 30 или 45 кг. Соответственно, в зависимости от выбора индентора, шкалы при измерении поверхностной твердости обозначаются буквами *N*, *T*, *W*, *X* и *Y*. Данные, относящиеся к шкалам, используемым для измерения поверхностной твердости, приведены в табл. 7.6, б.

При указании показателя твердости по Роквеллу и поверхностной твердости необходимо приводить не только значение числа твердости, но и ссылаться на шкалу, к которой относится это значение. Шкала маркируется символом *HR* с добавлением соответствующего обозначения шкалы¹. Например, показатель твердости 80 *HRB* обозначает: «Твердость 80 единиц по шкале *B*», а обозначение 60 *HR30W* расшифровывается как: «Твердость 60 единиц по шкале *30W*».

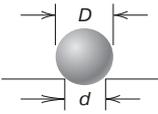
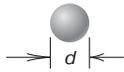
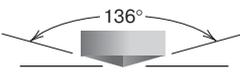
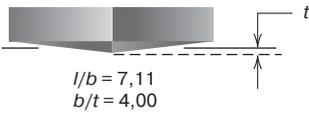
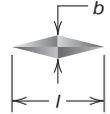
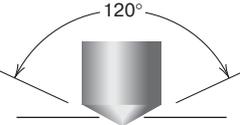
Верхний предел каждой шкалы соответствует 130 единицам. Но если в любой шкале измеряемое значение твердости превышает 100 единиц и оказывается меньше 20 единиц, то оценки становятся недостоверными, а поскольку шкалы перекрываются, то в такой ситуации предпочтительно использовать шкалы, отвечающие более жестким или более мягким материалам.

Неточность измерений может быть также следствием того, что испытуемый образец был чрезмерно тонким или если измерения проводились слишком близко к его краю, или же два последовательных измерения осуществлялись слишком близко друг от друга. Толщина образца должна быть, по крайней мере, в 10 раз больше глубины вдавливания индентора, а расстояние между центром индентора и краем образца или между двумя точками, в которых проводятся замеры, не должно быть меньше трех диаметров индентора. Не рекомендуется проводить измерения твердости на образцах, уложенных друг на друга. Точность измерений также зависит от того, насколько гладкой была поверхность, на которой проводились измерения.

Современная аппаратура для измерения твердости по Роквеллу (см. первую фотографию в этой главе) автоматизирована, и выполнять измерения очень просто. Показатели твердости непосредственно считываются на дисплее прибора, а сам процесс измерений занимает несколько секунд. Кроме того, в современных приборах имеется возможность варьировать длительность приложения нагрузки. Этот фактор также должен приниматься во внимание при интерпретации экспериментальных данных.

¹ Часто шкалы по Роквеллу обозначаются буквой *R* с добавлением подстрочного индекса. Например, обозначение *R_C* отвечает шкале *C* по Роквеллу.

Таблица 7.5. Техника, применяемая для определения твердости

Метод	Индентор	Форма индентора		Нагрузка	Формула для расчета твердости ^a
		Вид сбоку	Вид сверху		
Бринелль	10 мм шарик из стали или карбида вольфрама			P	$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$
Виккерс, микрометод	Алмазная пирамидка			P	$HV = 1,854 P/d_1^2$
Кноп, микрометод	Алмазная пирамидка			P	$HK = 14,2 P/l^2$
Роквелл и поверхностный Роквелл	Алмазный конус; стальной шарик диаметром 1/16, 1/8, 1/4 или 1/2 дюйма,			Роквелл: 60 кг; 100 кг; 150 кг	Поверхностный Роквелл: 15 кг; 30 кг; 45 кг

Примечание: a – в формулах, приводимых для расчета показателя твердости: P – прилагаемая нагрузка, кг; размеры D , d , d_1 и l – в дюймах. Заимствовано из *H.W. Hayden, W.G. Moffatt, J. Wulff, The Structure and Properties of materials. Vol. III. Mechanical Behavior. 1965 John Wiley & Sons, New York.*

Таблица 7.6, а. Шкалы при определении твердости по Роквеллу

Обозначение шкалы	Индентор	Основная нагрузка, кг
<i>A</i>	Алмаз	60
<i>B</i>	Шарик 1/16 дюйма	100
<i>C</i>	Алмаз	150
<i>D</i>	Алмаз	100
<i>E</i>	Шарик 1/8 дюйма	100
<i>F</i>	Шарик 1/16 дюйма	60
<i>G</i>	Шарик 1/16 дюйма	150
<i>H</i>	Шарик 1/8 дюйма	60
<i>K</i>	Шарик 1/8 дюйма	150

Таблица 7.6, б. Шкалы при определении поверхностной твердости по Роквеллу

Обозначение шкалы	Индентор	Основная нагрузка, кг
15N	Алмазный	15
30N	Алмазный	30
45N	Алмазный	45
15T	Алмазный	15
30T	Шарик 1/16 дюйма	30
45T	Шарик 1/16 дюйма	45
15W	Шарик 1/8 дюйма	15
30W	Шарик 1/8 дюйма	30
45W	Шарик 1/8 дюйма	45

Твердость по Бринеллю¹

При определении твердости по Бринеллю, так же, как при испытаниях по Роквеллу, сферический индентор вдавливаются в поверхность испытуемого металлического образца. Диаметр шарика, изготовленного из закаленной стали или карбида вольфрама составляет 10,00 мм (0,394 дюйма). Стандартные нагрузки лежат в пределах от 500 до 3000 кг, изменяясь степенями по 500 кг. В процессе испытаний нагрузка поддерживается постоянной в течение заданного времени (от 10 до 30 с). Чем выше твердость материала, тем большей должна быть нагрузка.

Показатель твердости по Бринеллю *HB* зависит как от величины приложенной нагрузки, так и от диаметра полученного отпечатка (см. табл. 7.5)². Диаметр отпечатка измеряется с помощью специального микроскопа с низким разрешением с использованием шкалы, нанесенной на окуляр.

Величина измеренного диаметра затем, с помощью специальной карты, пересчитывается в соответствующий показатель твердости. В методе Бринелля используется только одна шкала.

Измерения твердости по Бринеллю осуществляются с помощью полуавтоматической техники. Для этого применяют оптическую сканирующую систему, состоящую из цифровой камеры, которая устанавливается на гибкой опоре. Это позволяет правильно позиционировать камеру над отпечатком. Данные измерений с камеры передаются на компьютер, который анализирует полученные результаты, определяет размеры отпечатка и вычисляет показатель твердости по Бринеллю.

При использовании такой техники требуется более тщательная обработка поверхности, чем при замерах, осуществляемых вручную.

Требования к толщине образца, а также к расстояниям между точкой измерения и краем образца и между точками независимых измерений такие же, как в методе испытаний по Роквеллу. Необходимо также, чтобы отпечаток был достаточно ясным. Для этого следует проводить измерения на гладкой ровной поверхности.

Измерения микротвердости по Кнупу и Виккерсу³

Два других используемых метода измерения твердости — это методы Кнупа и Виккерса (последний иногда называют методом алмазной пирамидки).

¹ Согласно стандарту *ASTM E 10* «Стандартный метод определения твердости металлических материалов по Бринеллю».

² Показатель твердости по Бринеллю обозначается символом *BHN*.

³ Согласно стандарту *ASTM E 92* «Стандартный метод измерения твердости металлов по Виккерсу» и стандарту *ASTM E 384* «Стандартный метод измерения микротвердости материалов».-

В обоих случаях в качестве индентора используют алмазную пирамидку небольших размеров, которая вдавливается в поверхность испытуемого образца. Прикладываемая нагрузка, используемая в этих методах, существенно ниже, чем в испытаниях по Роквеллу и Бринеллю, а именно она лежит в диапазоне от 1 до 1000 г. Создаваемый при этом отпечаток измеряется с помощью микроскопа, и результаты пересчитываются в показатель твердости (табл. 7.5). Для выполнения испытаний необходима тщательная подготовка поверхности – шлифовка и полировка. Показатели твердости по Кнупу и Виккерсу обозначаются символами *HK* и *HV*¹. Шкалы твердости для обоих методов практически совпадают.

Исходя из используемых размеров индентора, оба метода иногда называют измерениями микротвердости. Оба метода пригодны для оценки твердости небольших образцов или малых областей на образце. Метод Кнупа используют для измерений твердости таких хрупких материалов как керамики.

Современные приборы для измерения микротвердости представляют собой автоматизированные устройства, в которых индентор соединен с анализатором изображений, передающим сигнал на компьютер, снабженный соответствующим программным обеспечением. При помощи используемой системы измерений контролируются такие важные параметры как расположение места выполнения измерений, положение индентора, расчет значений показателя твердости и величина твердости в испытаниях на процарапывание.

На практике также часто используются другие методы измерений твердости, но они не будут рассматриваться подробно. К их числу относятся: определение микротвердости ультразвуковым методом, динамический тестер (*Scleroscope*), дюрометр (для пластмасс и эластомеров) и метод оценки стойкости к процарапыванию. Эти методы подробно описаны в литературе, список которой приведен в конце главы.

Таблицы пересчета значений твердости

Желательно располагать методом пересчета значений твердости из одной шкалы в другую. Однако, поскольку твердость не является строго определяемым параметром материала, а также вследствие того, что имеет место несоответствие методик различных измерений, не существует достаточно полных пересчетных схем. Таблицы для пересчета значений твердости из одной шкалы в другую основаны на эмпирических оценках, причем было найдено, что соответствие между различными шкалами зависит от типа и характеристик конкретного материала.

Наиболее надежные пересчетные таблицы существуют для сталей. Некоторые используемые для этого номограммы показаны на рис. 7.30 для шкал Кнупа, Бринелля и Роквелла. Также представлена шкала Мооса. Детальные пересчетные таблицы для ряда металлов и сплавов содержатся в стандарте *ASTM E 140* «Таблицы пересчета стандартных показателей твердости для металлов». Тем не менее, как обсуждалось выше, к использованию таких пересчетных таблиц следует подходить с осторожностью.

Корреляция между твердостью и пределом прочности

Как предел прочности, так и твердость сталей характеризуют их сопротивление развитию пластических деформаций. Соответственно, они примерно пропорциональны друг другу, как это показано на рис. 7.31, где представлена зависимость предела прочности от *HV* для литьевого чугуна, стали и бронзы. Такая простая пропорциональность, как это показано на рис. 7.31, выполняется не для всех металлов.

¹ Иногда для обозначений показателей твердости по Кнупу и Виккерсу используют несколько иные обозначения, а именно *KHN* и *VHN*.

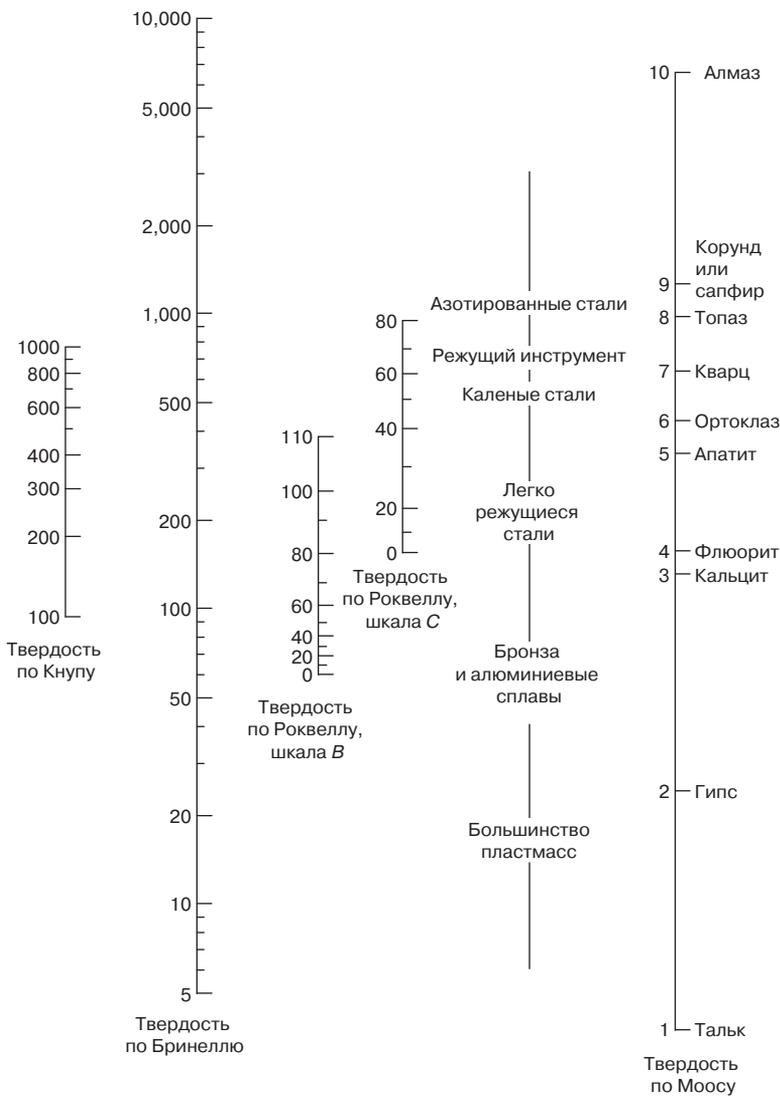


Рис. 7.30. Сопоставление различных шкал твердости (заимствовано из *G.F. Kinney, Engineering Properties and Applications of Plastics, p. 202. 1957 John Wiley & Sons*. Воспроизведено с разрешения *John Wiley & Sons, Inc.*)

Существует эмпирическое правило, связывающее показатели HB для большинства сталей с пределом прочности (TS):

$$TS(\text{МПа}) = 3,45 \times HB; \quad (7.25, a)$$

$$TS(\text{psi}) = 500 \times HB \quad (7.35, б)$$

Правило пересчета твердости по Бринеллю в предел прочности для стальных сплавов

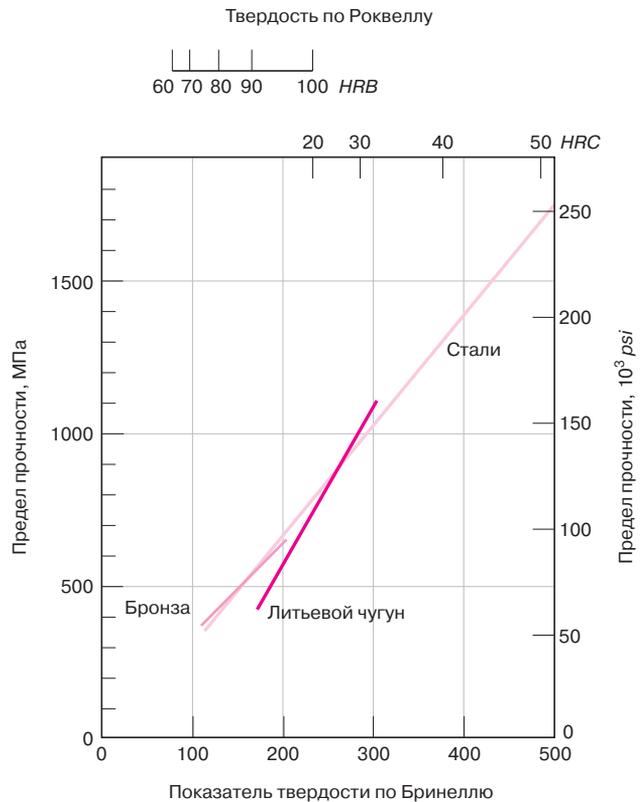
Контрольный вопрос 7.6

Какой из металлов, перечисленных в табл. 7.3, обладает наибольшей твердостью? Почему?

7.17. ТВЕРДОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ-

Одним из преимуществ керамических материалов является их твердость, которая используется при создании абразивов или шлифовальных устройств. Действительно, из всех известных материалов керамики обладают наивысшей твердостью. Список ряда керамических материалов с указанием их твер-

Рис. 7.31. Соответствие между твердостью и пределом прочности для стали, бронзы и литейного чугуна. (Данные заимствованы из *Metal Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels. Vol. 1. 9th Edition, B. Bardes (Editor). American Society for metals. 1978, pp. 36 and 461;* and *Metal Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals. Vol. 2; 9th edition, H. Baker (Managing Editor), American Society for Metals, 1979, p. 327.*)



дости по Кнупу приведен в табл. 7.7. Для изготовления абразивов используются только те керамики, твердость которых по шкале Кнупа составляет не меньше 1000 (см. раздел 13.8).

7.18. СТОЙКОСТЬ К РАЗДИРУ И ТВЕРДОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Именно механические свойства в ряде случаев определяют пригодность полимерных материалов для тех или иных применений, в частности тех, в которых существенную роль играет стойкость к раздиру и твердость. Способность противостоять раздиру представляет собой важное свойство ряда пластмасс, в особенности тех, которые используются для упаковки.

Таблица 7.7. Примерные значения твердости по Кнупу (при нагрузке 100 г) для ряда керамических материалов

Материал	Примерные значения твердости
Алмаз (углерод)	7000
Карбид бора (B_4C)	2800
Карбид кремния (SiC)	2500
Карбид вольфрама (WC)	2100
Оксид алюминия (Al_2O_3)	2100
Кварц (SiO_2)	800
Стекло	550

Стойкость к раздиру — это механическое свойство, которое может быть оценено по величине энергии, затрачиваемой для разделения надрезанного образца стандартной геометрической формы на части. Существует связь между стойкостью к раздиру и прочностью материала.

Полимеры представляют собой более мягкие материалы по сравнению с металлами и керамиками. Однако в большинстве случаев для оценки их твердости используют ту же технику, что описана выше для металлов. Для испытаний полимеров часто используют метод Роквелла¹. Кроме этого, используют прибор, называемый *дюрометром*, и метод Баркола².

ВАРИАЦИЯ СВОЙСТВ И КОЭФФИЦИЕНТ ЗАПАСА (БЕЗОПАСНОСТИ)

7.19. ВАРИАЦИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

В этом разделе будут обсуждены вопросы, которые часто вызывают непонимание студентов, готовящихся стать инженерами. Эти проблемы связаны с тем, что измеряемые свойства материалов не представляют собой точных показателей их свойств. Действительно, даже если мы располагаем наиболее точными из возможных средствами измерений и тщательно контролируем процесс измерений, все равно результаты, получаемые на образцах, приготовленных из одной и той же партии, всегда оказываются неодинаковыми, что свидетельствует о вариации свойств материала. Например, пусть серия идентичных образцов, приготовленных из одной и той же заготовки, испытывается на растяжение на одном и том же приборе. Наблюдения показывают, что, как правило, деформационные кривые в этом случае будут слегка отличаться друг от друга. Отсюда следует, что и основные показатели свойств материала — модуль упругости, предел текучести, предел прочности — оказываются различными.

Неопределенность получаемых результатов испытаний определяется рядом факторов. К их числу относятся детали процедуры измерений, колебания режимов приготовления образцов, опыт оператора, калибровка прибора. Кроме того, в одной и той же партии материала могут существовать неоднородности по составу или же иные различия при переходе от одной партии к другой. Конечно, для минимизации возможного разброса результатов измерений принимаются определенные меры с тем, чтобы исключить влияние указанных факторов, которые приводят к разбросу получаемых данных.

Следует также заметить, что разброс результатов измерений существует и в отношении иных характеристик материала, таких как плотность, электропроводность, коэффициент термического расширения.

Для инженера, занятого проектированием изделий, важно понять, что этот разброс и вариация показателей свойств материала неизбежны и должны быть приняты как реальность. Из этого следует, что получаемые экспериментальные данные должны быть подвергнуты статистической обработке и вероятностному анализу. Так, вместо того чтобы задавать вопрос: «Какова прочность этого сплава?», инженер должен уметь отвечать на вопрос: «Какова вероятность того, что данный сплав разрушится при определенных условиях?».

Обычно желательно оценить типичное значение измеряемого показателя и степень дисперсии (т. е. разброс) данных для данного свойства материала. Для этого следует найти среднее значение показателя и стандартное отклонение.

¹ Согласно стандарту *ASTM D 785* «Стандартный метод определения твердости пластмасс и электроизоляционных материалов».

² Согласно стандарту *ASTM D 2240* «Стандартный метод определения свойств резины — твердость, измеряемая с помощью дюрометра», а также согласно *ASTM D 2583*, «Стандартный метод оценки твердости жестких пластиков на приборе Баркола».

Расчет среднего значения и стандартного отклонения

Среднее значение некоторой величины получается путем деления суммы всех ее измеренных значений на число измерений. В математических терминах средняя величина \bar{x} некоего параметра x вычисляется как

Расчет среднего значения

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (7.26)$$

где n — число измерений, и x_i — значение, получаемое при конкретном измерении.

Стандартное отклонение вычисляется по следующей формуле:

Расчет стандартного отклонения

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2}, \quad (7.27)$$

где величины \bar{x} , x и n определены выше.

Большие значения стандартного отклонения s указывают на большую степень разброса результатов измерений.

ЗАДАЧА 7.6. Расчет среднего значения и стандартного отклонения

При испытаниях четырех образцов некоего сплава на прочность были получены следующие результаты

Номер образца	Предел прочности, МПа
1	520
2	512
3	515
4	522

- а) Рассчитайте среднее значение предела прочности.
б) Рассчитайте стандартное отклонение.

Решение

а) Среднее значение предела прочности (\overline{TS}) находится в соответствии с уравнением (7.26) для $n = 4$ как

$$\overline{TS} = \frac{\sum_{i=1}^4 (TS)_i}{4} = \frac{520 + 512 + 515 + 522}{4} = 517 \text{ МПа.}$$

б) Для расчета стандартного отклонения используется уравнение (7.27):

$$s = \left[\frac{\sum [(TS)_i - (\overline{TS})]^2}{4-1} \right]^{1/2} = \left[\frac{(520-517)^2 + (512-517)^2 + (515-517)^2 + (522-517)^2}{4-1} \right]^{1/2} = 4,6 \text{ МПа.}$$

На рис. 7.32, а графически представлены результаты измерений в рассматриваемом примере. На рис. 7.32, б точкой показано среднее значение предела прочности (\overline{TS}), а возможный разброс результатов испытаний указан вертикальным отрезком, на котором короткими горизонтальными линиями показаны пределы стандартных отклонений от среднего значения измеряемой величины. Верхний предел отвечает величине $(\overline{TS}) + s$, а нижний $(\overline{TS}) - s$.

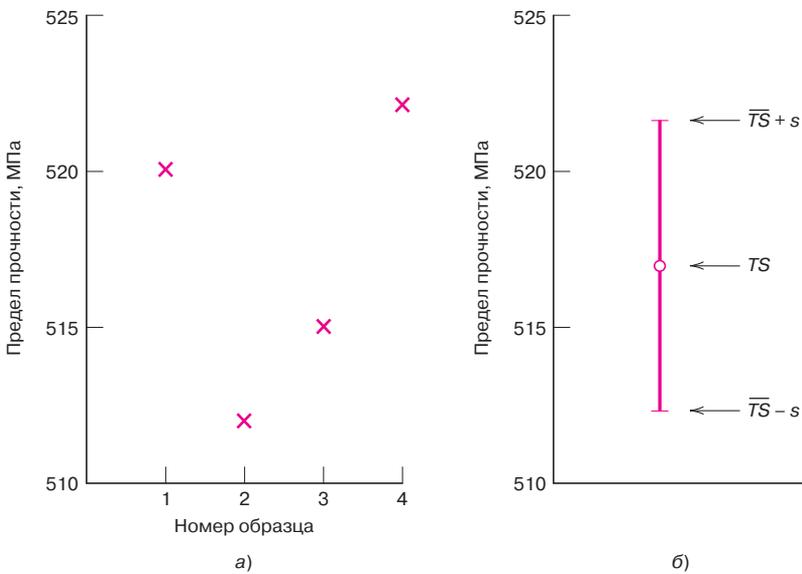


Рис. 7.32. *a* — результаты измерений, рассматриваемые в задаче 7.6; *b* — способ представления среднего значения и стандартного отклонения. Точкой указано среднее значение (\overline{TS}), а стандартные отклонения ($\overline{TS} \pm s$) отвечают границам вертикальной линии

7.20. КОЭФФИЦИЕНТ ЗАПАСА (БЕЗОПАСНОСТИ)

Всегда существует некоторая неопределенность в оценке приложенного напряжения в условиях реальной эксплуатации изделия. Обычно расчет напряжения делается с определенной степенью приближения. Далее, как это обсуждалось в предыдущем разделе, механические свойства материала всегда получаются с некоторым разбросом.

При расчете изделия необходимо учесть указанные обстоятельства с тем, чтобы избежать его разрушения. Один из способов такого учета состоит во введении **расчетного напряжения** σ_d , которое находится, исходя из величины напряжения, определяемого приложенной нагрузкой σ_c , умноженной на конструктивный фактор N :

$$\sigma_d = N \sigma_c, \quad (7.28)$$

причем величина N всегда больше единицы.

При выборе материала для конкретного применения величина предела текучести должна быть, по крайней мере, не меньше, чем σ_d .

В альтернативном варианте расчета определяется **безопасное**, или **рабочее напряжение** σ_w , которое используется вместо расчетного напряжения. Определение этого напряжения исходит из величины предела текучести материала, которая делится на коэффициент запаса (или безопасности) N , т. е.:

$$\sigma_w = \sigma_y / N. \quad (7.29)$$

Использование концепции рабочего напряжения (формула 7.28) обычно более предпочтительно, поскольку при его расчете используется величина реально приложенной нагрузки, а не предел текучести. Обычно неопределенность уровня приложенной нагрузки больше, чем справочного значения предела текучести. Однако в настоящей главе мы обращали большее внимание на факторы, влияющие на предел текучести, чем на расчет приложенного напряжения. Поэтому последующее рассмотрение будет основываться на использовании понятия о безопасном (рабочем) напряжении.

Важную роль играет обоснованный выбор коэффициента запаса N . Если принять N слишком большим, то конструкция получится утяжеленной, т. е. затраты материала будут превышать необходимый уровень. Обычно значе-

расчетное напряжение

безопасное напряжение

Расчет безопасного
(или рабочего)
напряжения

ния N лежат в пределах между 1,2 и 4,0. Выбор принимаемого при расчете значения N зависит от многих факторов, включая экономические соображения, предшествующий опыт, точность оценки ожидаемых механических нагрузок, а также результатов измерений свойств материала. Самым же главным фактором является важность последствий, к которым приведет разрушение изделия, опасность для человеческой жизни и материальные потери.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ 7.1.

Расчет опорных цилиндрических стоек

Необходимо рассчитать на прочность цилиндрические стойки прибора для измерения прочности на растяжение. Эти стойки должны выдерживать максимальную нагрузку 220 000 Н (50 000 фунтов). В приборе эту нагрузку воспринимают две опорные стойки. Для изготовления стоек используется углеродистая сталь марки 1045, подвергнутая шлифовке и полировке. Минимальное значение предела текучести этого материала составляет 310 МПа (45 000 *psi*), а предел прочности равен 565 МПа (82 000 *psi*). Определите, каким должен быть минимальный диаметр опорных стоек прибора.

Решение

Первым шагом при расчете должен быть выбор коэффициента запаса N , поскольку от него, согласно формуле (7.29), зависит величина рабочего напряжения. Кроме того, чтобы прибор давал надежные результаты, необходимо ограничить величину упругих деформаций стоек в процессе эксперимента. Поэтому необходимо принять консервативное решение и положить $N = 5$. Тогда рабочее напряжение находится как

$$\sigma_w = \sigma_y / N = 310 / 5 = 62 \text{ МПа (9000 psi)}.$$

Исходя из определения напряжения (уравнение (7.1)), находим, что

$$A_0 = (d/2)^2 \pi = F / \sigma_w,$$

где d — диаметр стойки; F — приложенная нагрузка.

Каждая из стоек воспринимает половинную нагрузку, т. е. 110 000 Н (25 000 *psi*).

Тогда можно найти требуемый диаметр стоек:

$$d = 2 \sqrt{\frac{F}{\pi \sigma_w}} = 2 \sqrt{\frac{110\,000}{\pi (62 \cdot 10^6)}} = 4,75 \cdot 10^{-2} \text{ м} = 47,5 \text{ мм (1,87 дюйма)}.$$

Таким образом, диаметр каждой из опорных стоек должен быть равен 47,5 мм (1,87 дюйма).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Концепции напряжения и деформации

Деформационные свойства

Упругость материала

Истинные напряжения и деформации

В настоящей главе описан ряд важных характеристик механических свойств материала. Введены понятия о напряжениях и деформациях. Напряжение — это мера приложенной механической нагрузки, приведенная к величине площади поперечного сечения. Рассмотрены две меры напряжения — инженерное и истинное напряжения. Деформация представляет собой относительное

изменение размеров, вызванное действием напряжения. Показано применение как инженерной, так и истинной деформации.

Некоторые механические характеристики металлов могут быть получены при измерении зависимости напряжения от деформации при простом одноосном растяжении. Возможны четыре основных типа испытаний: растяжение, сжатие, кручение и сдвиг. Наиболее широко распространен метод испытаний на растяжение. При приложении напряжений вначале возникают упругие обратимые деформации, причем в этом случае напряжения прямо пропорциональны деформациям. Коэффициент пропорциональности называется модулем упругости (для растяжения и сжатия) или модулем сдвига (при действии сдвиговых напряжений). Отношение поперечных деформаций (с отрицательным знаком) к сжимающим называется коэффициентом Пуассона.

Свойства, определяемые при растяжении (для металлов)

При растяжении металлических образцов наблюдается явление перехода через предел текучести, отвечающее началу развития пластических (или необратимых) деформаций. Предел текучести определяется по величине отвечающей ему деформации, при которой начинается пластическое течение. Предел прочности соответствует максимальному напряжению, которое может выдержать образец до момента разрушения. Мерой пластических деформаций, развивающихся до момента разрушения образца, является относительное удлинение или относительное уменьшение размеров поперечного сечения в пластической области. Податливость представляет собой способность материала поглощать энергию в области упругих деформаций. Модуль податливости определяется по площади под деформационной кривой, построенной по инженерным напряжениям и деформациям, до предела текучести. Ударная вязкость (прочность) материала представляет собой энергию, адсорбированную образцом до момента разрушения. Она определяется по площади под полной деформационной кривой (зависимостью инженерных напряжений от инженерных деформаций) до точки разрушения. Для пластичных материалов характерны более высокие значения ударной вязкости, чем для хрупких материалов.

Прочность на изгиб (керамики)

Прочность на изгиб хрупких керамических материалов определяется путем создания поперечной (изгибающей) нагрузки, при возрастании которой образец разрушается.

Во многих керамических материалах сохраняется остаточная пористость, которая приводит к катастрофическому снижению модуля упругости и прочности на изгиб.

Деформационные свойства (полимеры)

Исходя из результатов измерений деформационных свойств — зависимости напряжения от деформации — полимерные материалы подразделяются на три основных класса — хрупкие, пластические и высокоэластические. Полимерные материалы не обладают ни такой жесткостью, ни такой прочностью как металлы, а их механические свойства чувствительны к изменениям температуры и скорости деформации.

Вязкоупругие деформации

Вязкоупругое поведение представляет собой промежуточный случай между поведением упругих тел и вязких жидкостей. Такое поведение характерно для многих полимерных материалов. Вязкоупругие свойства описываются величиной релаксационного модуля, зависящего от времени. Величина ре-

лаксационного модуля очень чувствительна к температуре. Для эластомеров этот фактор определяет область их применения.

Твердость

Твердость керамических материалов

Износ и твердость полимеров

Твердость — это мера сопротивления локальному развитию пластических деформаций. Основные широко используемые методы измерения твердости (Роквелла, Бринелля, Кнупа и Виккерса) основаны на том, что индентор небольших размеров вдавливается в поверхность образца. Показатель твердости определяется по размерам и глубине отпечатка, остающегося в образце после удаления индентора. Для многих металлов существует линейная взаимосвязь между твердостью и прочностью материала. Керамики, кроме присущей им хрупкости, обладают высокой твердостью, а полимеры — гораздо более мягкие по сравнению с другими материалами.

Вариация свойств материалов

При измерении механических свойств (как и других характеристик различных материалов) не существует точных значений определяемых параметров. Всегда наблюдается некоторый разброс измеряемых величин. Для описания свойств материала используют понятия о средних значениях измеряемых параметров, а разброс показателей характеризуют стандартным отклонением.

Коэффициент запаса (безопасности)

Вследствие неопределенности, существующей при измерении механических характеристик материала, а также при оценке напряжений, действующих в процессе эксплуатации изделий, для расчета изделий необходимо использовать так называемые безопасные напряжения. Для пластичных материалов безопасное напряжение находится как отношение предела текучести к коэффициенту запаса.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Безопасное напряжение	Прочность на изгиб
Вязкоупругость	Прочность при растяжении
Инженерная деформация	Расчетное напряжение
Инженерное напряжение	Релаксационный модуль
Истинная деформация	Сдвиг
Истинное напряжение	Твердость
Коэффициент Пуассона	Текучесть
Модуль упругости	Ударная вязкость
Неупругость	Упругие деформации
Пластические деформации	Упругое восстановление
Пластичность	Упругость
Предел пропорциональности	Эластомер
Предел текучести	

ЛИТЕРАТУРА

ASM Handbook, Vol. 8, *Mechanical Testing and Evaluation*, ASM International, Materials Park, OH, 2000.

Billmeyer, F.W., Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 1984.

Bowman, K., *Mechanical Behavior of Materials*, Wiley, Hoboken, NJ, 2004.

Boyer, H.E. (Editor), *Atlas of Stress–Strain Curves*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 2002.

Chandler, H. (Editor), *Hardness Testing*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 2000.

Courtney, T.H., *Mechanical Behavior of Materials*, 2nd edition, McGraw-Hill Higher Education, Burr Ridge, IL, 2000.

Davis, J.R. (Editor), *Tensile Testing*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 2004.

Dieter, G.E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1986.

Dowling, N.E., *Mechanical Behavior of Materials*, 2nd edition, Prentice Hall PTR, Paramus, NJ, 1998.

Engineered Materials Handbook, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Metals Park, OH, 1988.

Engineered Materials Handbook, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Green, D.J., *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.

Harper, C.A. (Editor), *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 4th edition, McGraw-Hill Professional Book Group, New York, 2002.

Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapters 14 and 15.

Landel, R.F. (Editor), *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 1994.

McClintock, F.A. and A.S. Argon, *Mechanical Behavior of Materials*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1966. Reprinted by CBL Publishers, Marietta, OH, 1993.

Meyers, M.A. and K.K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, Prentice Hall PTR, Paramus, NJ, 1999.

Richerson, D.W., *Modern Ceramic Engineering*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.

Rosen, S.L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2nd edition, Wiley, New York, 1993.

Tobolsky, A.V., *Properties and Structures of Polymers*, Wiley, New York, 1960. Advanced treatment.

Wachtman, J.B., *Mechanical Properties of Ceramics*, Wiley, New York, 1996.

Ward, I.M. and J. Sweeney, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2004.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Концепции напряжения и деформации

7.1, а. Формулы 7.4а и 7.4б представляют собой выражения для определения нормальных σ' и касательных τ' напряжений, соответственно, выраженных через растягивающее напряжение σ и угол наклона плоскости, на которой действуют эти напряжения (угол θ на рис. 7.4). Сделайте рисунок, который бы показывал параметры, характеризующие ориентацию в этих формулах (т. е. зависимости $\cos^2 \theta$ и $\sin \theta \cos \theta$) как функции угла θ .

б) По построенным графикам определите, какому углу отвечают максимальные значения нормального напряжения.

в) Определите также, какому углу отвечают максимальные значения касательного напряжения.

Деформационное поведение — зависимость напряжения от деформации

7.2. Цилиндрический образец, изготовленный из никелевого сплава с модулем упругости 207 ГПа ($30 \cdot 10^6$ psi), с исходным диаметром 10,2 мм (0,4 дюйма) упруго деформируется под действием растягивающей нагрузки равной 8900 Н (2000 фунтов). Рассчитайте исходную длину образца, если допустимое максимальное удлинение составляет 0,25 мм (0,010 дюйма).

7.3. Имеется никелевая проволока диаметром 2,0 мм (0,08 дюйма) и длиной $3 \cdot 10^4$ мм (1200 дюймов). Принимая, что деформация полностью упругая, рассчитайте удлинение проволоки под нагрузкой 300 Н (67 фунтов).

7.4. Напряжение, при котором начинается пластическая деформация бронзы, составляет 345 МПа ($50\,000$ psi). Модуль упругости материала равен 103 ГПа ($15,0 \cdot 10^6$ psi).

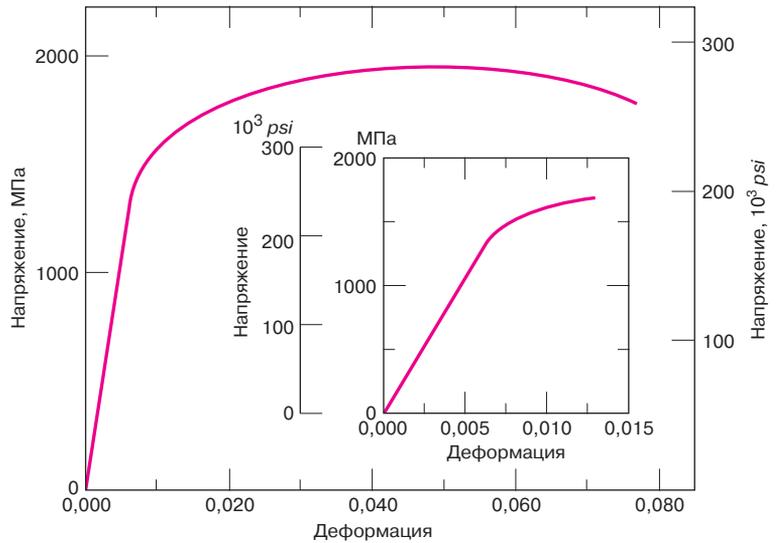
а) Какой может быть максимально допустимая нагрузка для образца с поперечным сечением 130 мм² (0,2 дюйм²) до наступления пластических деформаций?

б) Если начальная длина образца равна 76 мм (3,0 дюйма), то до какой максимальной длины может быть растянут этот образец до наступления пластической деформации?

7.5. Цилиндрический образец, изготовленный из стального сплава, подвергается растяжению (рис. 7.33). Исходные размеры образца: диаметр 8,5 мм (0,33 дюйма), длина 80 мм (3,15 дюйма). Определите величину удлинения при приложении нагрузки 65 250 Н (14 500 фунтов).

7.6. В разделе 2.6 было сказано, что полная энергия связи E_N между двумя изолированными положительным и отрицательным ионами явля-

Рис. 7.33. Деформационная кривая стального сплава



ется функцией расстояния между ними r , которая может быть представлена следующим образом:

$$E_N = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}, \quad (7.30)$$

где A , B и n — константы, величина которых зависит от природы конкретной пары ионов.

Это уравнение также справедливо для взаимодействия пары ионов в твердом кристалле. Модуль упругости E пропорционален наклону кривой зависимости силу от расстояния в точке равновесия, так что

$$E \propto \left(\frac{dF}{dr} \right)_{r_0}$$

Получите формулу, выражающую зависимость модуля упругости от указанных параметров (A , B и n) для пары ионов, используя следующую процедуру вычислений:

1. Установите зависимость силы F от расстояния r , основываясь на том что

$$F = \frac{dE_N}{dr}$$

2. Вычислите производную dF/dr .

3. Получите формулу для равновесного расстояния между ионами r_0 . Поскольку r_0 отвечает минимуму на зависимости E_N от r (рис. 2.8, б), примите значение производной (dE_N/dr) равным нулю, и решите полученное уравнение относительно r , которое в данном случае будет представлять собой величину r_0 .

4. В заключение подставьте полученное выражение для r_0 в выражение, полученное для производной dF/dr .

7.7. Используя решение задачи 7.6, расположите в порядке убывания величины модуля упругости гипотетические материалы X, Y и Z, кон-

станты для которых приведены ниже. Значения E_N даны в электрон-вольтах, а r в нанометрах.

Материал	A	B	n
X	1,5	$7,0 \cdot 10^{-6}$	8
Y	2,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	9
Z	3,5	$4,0 \cdot 10^{-6}$	7

Упругость материалов

7.8. Цилиндрический стержень, изготовленный из алюминия, диаметром 19 мм (0,75 дюйма) деформируется упруго под действием растягивающего напряжения, приложенного вдоль его оси. Используя данные, приведенные в табл. 7.1, определите величину усилия, приложение которого приводит к уменьшению диаметра стержня на $2,5 \cdot 10^{-3}$ мм ($1,0 \cdot 10^{-4}$ дюйма).

7.9. Цилиндрический образец из некоего гипотетического сплава был испытан на сжатие. Исходный и конечный диаметры образца равняются, соответственно 30,00 и 30,04 мм. Конечная длина образца после испытаний составляла 105,20 мм. Принимая, что деформация было полностью упругой, рассчитайте начальную длину образца. Модуль упругости и модуль сдвига материала составляет, соответственно 65,5 и 25,4 ГПа.

7.10. Известно, что предел текучести бронзы составляет 240 МПа (35 000 psi). Предел прочности равен 310 МПа (45 000 psi). Модуль упругости — 110 ГПа ($16,0 \cdot 10^6$ psi). Размеры цилиндрического образца, изготовленного из этого сплава, таковы: диаметр 15,2 мм (0,60 дюйма), длина 380 мм (15,0 дюйма). Образец растягивается на 1,9 мм (0,075 дюйма). Можно ли, используя приведенные выше сведения, рассчитать величину нагрузки, которую надо приложить для того, чтобы

создать указанное удлинение? Если это возможно, рассчитайте необходимую величину нагрузки. Если невозможно, объясните, почему.

7.11. Деформационная кривая бронзы приведена на рис. 7.12. Цилиндрический образец, изготовленный из этого сплава, имеет размеры: диаметр 10,0 мм (0,39 дюйма) и длину 101,6 мм (4,0 дюйма). Этот образец растягивается усилием 10 000 Н (2250 фунта). Известно, что коэффициент Пуассона этого сплава равен 0,35. Рассчитайте удлинение образца; уменьшение диаметра образца.

7.12. Диаметр цилиндрического стержня длиной 500 мм (20,0 дюйма) составляет 12,7 мм (0,50 дюйма). Образец растягивается. При этом деформации не переходят в пластическую зону, а их величина при приложении нагрузки 29 000 Н (6500 фунтов) не должна превышать 1,3 мм (0,05 дюйма). Какой из перечисленных ниже материалов пригоден для выполнения указанных требований. Обоснуйте ваш выбор.

Материал	Модуль упругости, ГПа	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа
Алюминиевый сплав	70	255	420
Бронза	100	345	420
Медь	110	210	275
Сталь	207	450	550

Поведение материала при растяжении

7.13. Цилиндрический образец, изготовленный из бронзы, имеет длину 100 мм (4 дюйма). Он не должен растягиваться более чем на 5 мм (0,2 дюйма) при приложении нагрузки 100 000 Н (22 500 фунта). Каким должен быть радиус образца, чтобы выполнялось указанное ограничение? Деформационная кривая материала показана на рис. 7.12.

7.14. Деформационные свойства бруска, изготовленного из стального сплава, показаны на рис. 7.33. Брусок растягивается под действием некоторой нагрузки. Длина бруска 375 мм (14,8 дюйма). Изделие имеет квадратное сечение со стороной 5,5 мм (0,22 дюйма).

а) Рассчитайте величину нагрузки, которую необходимо приложить к бруску, что создать удлинение, равное 2,25 мм (0,088 дюйма).

б) Какой будет величина остаточной деформации после снятия внешней нагрузки?

7.15. Размеры цилиндрического образца, изготовленного из нержавеющей стали, таковы: диаметр 12,8 мм (0,505 дюйма), длина базы, на которой производится измерение деформации, 50,800 мм (2,000 дюйма). При его испытаниях получены данные, приведенные ниже в таблице.

Усилие		Длина		Усилие		Длина	
Н	фунты	мм	дюймы	Н	фунты	мм	дюймы
0	0	50,800	2,000	119,400	26,800	51,562	2,030
12,700	2,850	50,825	2,001	128,300	28,800	51,816	2,040
25,400	5,710	50,851	2,002	149,700	33,650	52,832	2,080
38,100	8,560	50,876	2,003	159,000	35,750	53,848	2,120
50,800	11,400	50,902	2,004	160,400	36,000	54,356	2,140
76,200	17,100	50,952	2,006	159,500	35,850	54,864	2,160
89,100	20,000	51,003	2,008	151,500	34,050	55,880	2,200
92,700	20,800	51,054	2,010	124,700	28,000	56,642	2,230
102,500	23,000	51,181	2,015	Разрушение			
107,800	24,200	51,308	2,020				

На основании этих данных дайте ответы на вопросы настоящей задачи.

- а) постройте график зависимости инженерных напряжений от инженерных деформаций;
- б) рассчитайте модуль упругости;
- в) определите предел текучести как величину, отвечающую деформации 0,02;
- г) определите величину предела прочности;
- д) оцените примерную величину пластичности, исходя из результатов измерений удлинения;
- е) рассчитайте модуль податливости.

7.17. Рассчитайте модуль упругости для материалов, деформационные свойства которых представлены на рис. 7.12 и 7.33.

7.18. Модуль упругости стали, предназначенной для изготовления пружин, должен быть, по крайней мере, не меньше 2,07 МПа (300 *psi*). Каким должно быть при этом минимальное значение предела текучести?

Истинные напряжения и деформации

7.19. Покажите, что уравнение (7.16), с помощью которого определяются истинные деформации, может быть также представлено в следующем виде:

$$\epsilon_T = \ln(A_0/A_T),$$

если объем тела не изменяется при деформировании.

Какое из двух возможных выражений имеет больший смысл, если растяжение сопровождается образованием шейки? Почему?

7.20. Были проведены испытания на растяжение металлического образца. При этом было установлено, что истинная пластическая деформация была равно 0,16, и эта деформация была достигнута при приложении истинного напряжения равно 500 МПа (72 500 *psi*).

Для этого металла константа K в уравнении (7.19) равна 825 МПа (120 000 *psi*).

Рассчитайте истинную деформацию, которая развивается при приложении истинного напряжения. Равного 600 МПа (87 000 *psi*).

7.21. Для бронзы приведенные ниже инженерные напряжения до начала образования шейки создают соответствующие пластические деформации:

Инженерные напряжения, МПа	Инженерные деформации
315	0,105
340	0,220

Исходя из этих данных, рассчитайте, каким должно быть инженерное напряжение для того, чтобы инженерная деформация составила 0,28.

7.22. Определите ударную вязкость (энергию, затрачиваемую при деформировании до разрушения) металла, при растяжении которого имеют

место как упругие, так и пластические деформации. Используя уравнение (7.5) для упругих деформаций, примите, что модуль упругости равен 103 ГПа (15·10⁶ *psi*), а область упругих деформаций заканчивается при деформации, составляющей 0,007. Соотношение между напряжениями и деформациями для области пластических деформаций описывается уравнением (7.19) со следующими значениями констант: $K = 1520$ МПа (221 000 *psi*), а $n = 0,15$. Пластическое течение происходит в интервале деформаций от 0,007 до 0,60, когда растяжение завершается разрывом.

7.23. Уравнение (7.19) в логарифмической форме принимает вид:

$$\lg \sigma_T = \lg K + n \lg \epsilon_T. \quad (7.32)$$

Тогда, построив зависимость $\lg \sigma_T$ от $\lg \epsilon_T$ для области пластических деформаций, начиная от предела текучести, получаем прямую линию с наклоном n и точкой пересечения с осью $\lg \epsilon_T$ при $\lg \sigma_T = 0$, которая позволяет определить значение $\lg K$.

Используя данные, табулированные при формулировке задачи 7.15, постройте зависимость $\lg \sigma_T$ от $\lg \epsilon_T$ и найдите значения констант n и K . При этом будет необходимо пересчитать инженерные меры напряжений и деформаций в истинные значения этих величин.

Упругое восстановление после пластических деформаций

7.24. Поперечное сечение образца, изготовленного из стали, имеет размеры 19 мм × 32 мм (3/4 дюйма × 1/8 дюйма). Деформационная кривая для этого образца представлена на рис. 7.33. К образцу приложено растягивающее усилие равно 110 000 Н (25 000 фунтов).

Определите:

- а) величины упругой и пластической деформаций;
- б) если исходная длина образца составляет 610 мм (24,0 дюйма), то какой будет конечная длина после того, как указанная выше нагрузка будет снята и образец восстановит размеры.

Прочность при изгибе (керамики)

7.25. Образец шпинели ($MgAl_2O_4$) испытан по схеме трехточечного изгиба. Поперечное сечение образца представляет собой прямоугольник высотой $d = 3,8$ мм (0,15 дюйма) и шириной $b = 9$ мм (0,35 дюйма). Расстояние между опорами равно 25 мм (1,0 дюйм).

а) Рассчитайте величину прочности при изгибе, если образец разрушился при приложении нагрузки 350 Н (80 фунтов).

б) Максимальный прогиб Δy имеет место по середине образца. Его величина вычисляется по формуле

$$\Delta y = \frac{FL^3}{48EI},$$

где E — модуль упругости; I — момент инерции поперечного сечения образца.

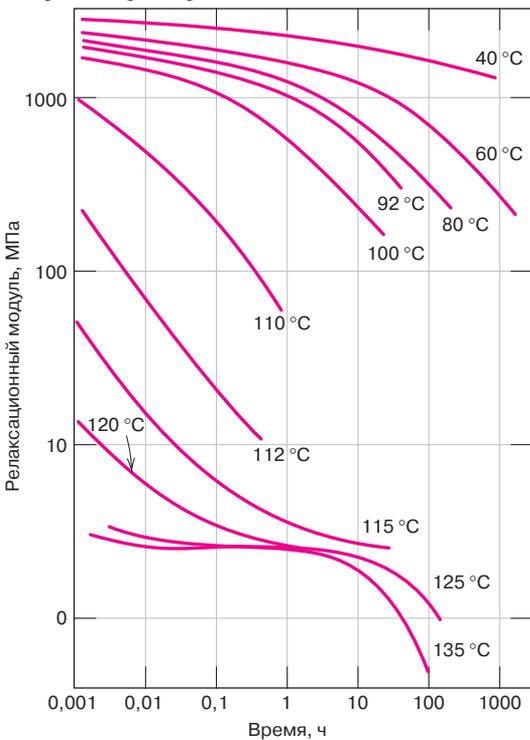
Рассчитайте Δy при нагрузке 310 Н (70 фунтов).

7.26. Образец из оксида алюминия испытывался по схеме трехточечного изгиба. Сечение образца — круглое с радиусом 5,0 мм (0,20 дюйма). Образец разрушался при нагрузке 3000 Н (675 фунтов). Расстояние между опорами было равно 40 мм (1,6 дюйма). Затем было проведено повторное испытание образца, изготовленного из того же материала, но поперечное сечение в этом случае было сделано квадратным со стороной размером 15 мм (0,6 дюйма). Расстояние между опорами было сохранено прежним. При какой нагрузке разрушится этот образец?

Влияние пористости на механические свойства керамик

7.27. Модуль упругости шпинели ($MgAl_2O_4$) при пористости 5% составляет 240 ГПа ($35 \cdot 10^6$ psi).

- а) Рассчитайте модуль упругости монолитного материала.
- б) Оцените величину модуля упругости этого материала при пористости 15%.



7.28. Используя данные из табл. 7.2,

а) определите прочность при изгибе монолитного образца MgO , приняв значение параметра n в уравнении (7.22) равным 3,75;

б) рассчитайте объемное содержание пор, при котором прочность при изгибе образца MgO составит 74 МПа (10 700 psi).

Деформационные свойства — зависимость напряжения от деформации (полимеры)

7.29. Используя зависимость напряжения от деформации, приведенную на рис. 7.24 для полиметилметакрилата, определите модуль упругости и предел прочности при комнатной температуре 20 °C (68 °F). Сравните полученный результат с данными, приведенными в табл. 7.1 и 7.2.

Вязкоупругие деформации

7.31. На рис. 7.34 представлена зависимость релаксационного модуля от времени в логарифмических координатах для полиметилметакрилата при различных температурах. Постройте зависимость $\lg E_r(10)$ от температуры и по ней определите температуру стеклования.

7.32. Используя кривые, приведенные на рис. 7.26, постройте схематическую зависимость деформации от времени для различных полистиролов при указанных ниже температурах:

- а) кристаллический при 70 °C;
- б) амфорный при 180 °C;
- в) сшитый при 180 °C;
- г) аморфный при 100 °C.

7.33. Постройте два схематических графика зависимости логарифма релаксационного модуля от температуры для аморфного полимера (кривая С на рис. 7.29), продемонстрировав:

- а) как влияет молекулярный вес на характер рассматриваемой зависимости;
- б) как влияет образование сетки поперечных связей на эту зависимость.

Твердость

7.34. а) Индентор диаметром 10 мм, используемый в измерениях по методу Бринелля, оставляет на стальном образце отпечаток диаметром 2,50 мм при нагрузке 1000 кг. Определите показатель HB этого материала.

б) Каким должен быть диаметр индентора для того, чтобы при нагрузке 500 кг получить значение твердости HB , равное 300?

Рис. 7.34. Зависимость логарифма релаксационного модуля от логарифма времени для полиметилметакрилата в области температур от 40 до 135 °C. (Зимствено из J. R. McLoughlin, A.V. Tobolsky, J. Colloid Sci., 7, 355, 1952.)

7.35. Используя данные, представленные на рис. 7.31, запишите уравнение, связывающее предел прочности и твердость по Бринеллю для бронзы и литьевого чугуна, подобные уравнениям (7.25а) и (7.25б) для сталей.

Вариация свойств материала

7.36. Ниже приведены результаты серии измерений твердости по Роквеллу, шкала G:

47,3	48,7	47,1
52,1	50,0	50,4
45,6	46,2	45,9
49,9	48,3	46,4
47,6	51,1	48,5
50,4	46,7	49,7

Рассчитайте среднее значение измеряемого показателя и стандартное отклонение.

Коэффициент запаса

7.37. Определите рабочее напряжение для двух сплавов, деформационные свойства которых представлены на рис. 7.12 и 7.33.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

7.ТР1. а) Газообразный водород под постоянным давлением 0,658 МПа (5 атм.) подается через тонкостенную цилиндрическую трубку, изготовленную из никеля. Радиус трубки 0,125 м. Температура трубки 350 °С. Давление водорода снаружи трубки постоянно и равно 0,0127 МПа (0,125 атм).

Рассчитайте, какой должна быть минимальная толщина стенки, чтобы диффузионный поток водорода не превышал $1,25 \cdot 10^{-7}$ моль/м²·с.

Зависимость концентрации водорода в никеле C_H (в молях водорода на 1 м³ никеля) от давления водорода P_H (МПа) и абсолютной температуры T выражается формулой:

$$C_H = 30,8 \sqrt{P_H} \exp\left(-\frac{12,3}{RT}\right). \quad (7.34)$$

Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в никеле имеет вид:

$$D_H = 4,76 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{39,56}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (7.35)$$

б) Окружные напряжения в тонкостенном цилиндре, находящемся под внутренним давлением, зависят от перепада давления Δp , радиуса цилиндра r и толщины стенки Δx в соответствии со следующим уравнением:

$$\sigma = \frac{r \Delta p}{4 \Delta x}. \quad (7.36)$$

Рассчитайте окружное напряжение в стенке трубки при заданных выше условиях.

в) Предел текучести никеля при комнатной температуре составляет 100 МПа (15 000 psi). Эта

величина снижается примерно на 5 МПа при повышении температуры на каждые 50 °С. Будет ли достаточной прочность стенки цилиндра, рассчитанная в пункте (б) для комнатной температуры, при эксплуатации трубки при 350 °С? Почему, если ответ «да» или «нет»?

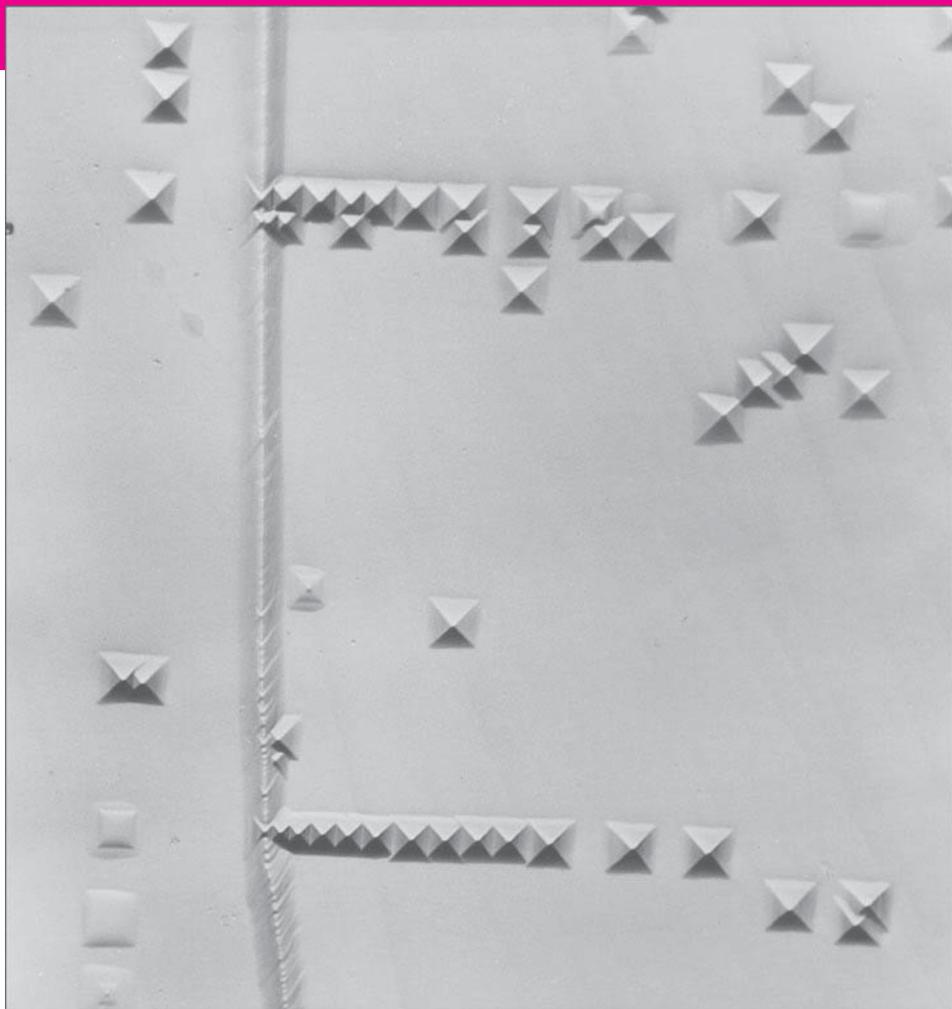
г) Если рассчитанная выше толщина будет достаточной, то определите, какой может быть минимальная толщина стенки, чтобы пластические деформации отсутствовали. Насколько увеличится диффузионный поток при уменьшении толщины стенки?

Если же толщина стенки, рассчитанная в пункте (в), окажется недостаточной, то оцените, какой должна быть необходимая минимальная толщина стенки. В этом случае насколько снизится диффузионный поток?

7.ТР2. Оцените интенсивность стационарного диффузионного потока через стечку цилиндрической никелевой трубки, обсуждавшейся в рассмотренной выше задаче 7.ТР1. Требуется, чтобы при радиусе трубки 0,100 м, наружном и внутреннем давлении, соответственно, 1,015 МПа (10 атм) и 0,01015 МПа (0,1 атм), и при максимальной температуре 350 °С диффузионный поток составлял $2,5 \cdot 10^{-8}$ моль/м²·с.

Определите допустимую температуру и необходимую толщину стенки трубки. При этом покажите, что в стенке трубки не будут развиваться необратимые деформации.

Глава 8. Деформации и механизмы упрочнения



На микрофотографии показан монокристалл фторида лития (LiF). Небольшие пирамидальные впадинки, видимые на фотографии, соответствуют местам, в которых дислокации выходят на поверхность. Поверхность была отполирована и затем протравлена. Каждая «протравленная впадина» появляется вследствие химического взаимодействия растворителя с кристаллом в области, окружающей дислокации. Пирамидки указывают на характер распределения дислокаций. Увеличение $\times 750$.

(Микрофотография воспроизведена с разрешения W.G. Johnston, General Electric Co.)

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ ДЕФОРМАЦИИ И МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ?

Понимание природы дислокаций и их роли в процессе развития пластических деформаций позволит выяснить механизмы явлений, которые, в свою очередь, создадут основы технологии упрочнения и повышения твердости металлов и их сплавов. Таким образом, удастся правильно спроектировать и управлять процессом создания

материалов (например, для обеспечения требуемой прочности или пластичности композитов на основе металлических матриц).

Кроме того, понимание механизмов упругих и пластических деформаций позволяет измерять и контролировать величину модуля упругости и прочность материала (см. разделы 8.17 и 8.18).

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Опишите атомный механизм перемещения краевых и винтовых дислокаций.
2. Опишите, каким образом развиваются пластические деформации, обусловленные перемещением краевых и винтовых дислокаций.
3. Дайте определение системе скольжения и приведите один пример.
4. Опишите, какие изменения происходят в зернах, составляющих поликристаллическую структуру металла, при пластических деформациях.
5. Объясните, каким образом границы зерен гасят движение дислокаций, и почему прочность мелкозернистого металла выше, чем крупнозернистого.
6. Опишите и объясните эффект усиления в твердых растворах при внедрении в решетку посторонних атомов, исходя из представлений о взаимодействии деформаций решетки с дислокациями.
7. Опишите и объясните эффект деформационного упрочнения (или холодной обработки) исходя из представлений о взаимодействиях дислокаций с полем деформаций.
8. Опишите явление рекристаллизации, основываясь на изменении как микроструктуры вещества, так и механических характеристик материала.
9. Опишите эффект роста зерен, основываясь как на макроскопических проявлениях, так и явлениях на атомном уровне.
10. Исходя из концепции скольжения, объясните, почему кристаллические керамические материалы обычно хрупкие.
11. Опишите и изобразите различные стадии упругих и пластических деформаций в частично кристаллических (имеющих сферолитную структуру) полимерах.
12. Обсудите влияние следующих факторов на модуль упругости и прочность полимеров: а) молекулярного веса; б) степени кристалличности; в) предварительной деформации; г) термической обработки недеформированного материала.
13. Опишите молекулярные механизмы, ответственные за упругие деформации эластомеров.

8.1. ВВЕДЕНИЕ

В этой главе будут рассмотрены различные возможные механизмы, которые предлагаются для объяснения деформационных свойств металлов, керамик и полимерных материалов. Также будет описана технология, которая позволяет повысить прочность различных материалов, исходя из представлений о механизмах из деформаций.

Механизмы деформации металлов

В главе 7 было показано, что в металлических материалах возможны деформации двух типов — упругие и пластические. Пластические деформации сохраняются во времени, а такие характеристики как прочность и твердость могут служить мерами сопротивления развитию таких деформаций. На микроскопическом уровне пластические деформации соответствуют суммарному перемещению большого числа атомов в ответ на приложенное напряжение. В ходе этого процесса межатомные связи могут разрушаться, а затем восстанавливаться. При пластических деформациях часто происходит перемещение дислокаций — линейных дефектов кристаллической решетки, рассмотренных в разделе 5.7. В настоящем разделе рассматриваются характеристики дислокаций и их вовлеченность в процесс пластического деформирования. В разделах 8.9, 8.10 и 8.11 обсуждаются некоторые технологические возможности повышения прочности однофазных металлов; механизм этого явления описывается в терминах дислокаций.

8.2. К ИСТОРИИ ВОПРОСА

Ранние исследования структуры материалов привели к представлениям о теоретической прочности, которая оказалась на много порядков выше реально наблюдаемых величин. В 30-е годы XX в. было высказано теоретическое предположение, что потери механической прочности по сравнению с теоретическим значением обусловлены некими линейными дефектами кристаллической решетки, которые были названы дислокациями. Тем не менее, лишь в 50-е годы существование этих дислокаций методами электронной микроскопии было подтверждено прямыми наблюдениями. С тех пор была развита теория дислокаций, которая позволила объяснить многие механические и физические особенности поведения металлов, равно как и кристаллических керамик (раздел 8.15).

8.3. БАЗОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ ДИСЛОКАЦИЙ

Краевая и винтовая дислокации представляют собой два фундаментальных вида этого явления. Краевые дислокации представляют собой локализованные искажения в конце каждой полуплоскости атомов, которые определяют линии дислокаций (рис. 5.8). Можно полагать, что винтовые дислокации возникают в результате сдвиговых искажений. В этом случае линии дислокаций проходят через центр спирального смещения атомных плоскостей (рис. 5.9). Многие дислокации в кристаллических материалах несут в себе черты как краевых, так и винтовых дислокаций, т. е. относятся к дислокациям смешанного типа (рис. 5.10).

Пластические деформации представляют собой перемещение большого числа дислокаций. Краевые дислокации смещаются в ответ на приложение напряжений сдвига, действующих в направлении, перпендикулярном линии дислокаций. Механизм движения дислокации показан на рис. 8.1.

Пусть начальная дополнительная полуплоскость атомов занимает положение *A*. При приложении напряжений сдвига (рис. 8.1, *a*) плоскость *A* под их воздействием смещается вправо, что подталкивает верхние половины плоскостей *B*, *C*, *D* и т. д. к перемещению в том же направлении. Если уровень приложенных напряжений сдвига достаточно велик, межатомные связи плоскости *B* разделяются и смещаются вдоль плоскости *B*, а верхняя половина плоскости *B* становится дополнительной полуплоскостью по мере того,

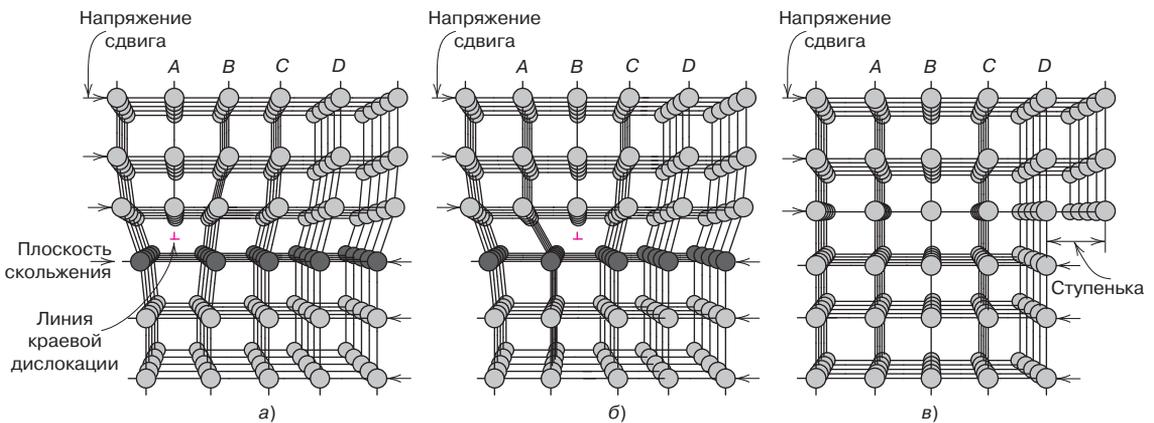


Рис. 8.1. Перестройка атомов, происходящая при движении краевой дислокации вследствие приложения напряжения сдвига: *a* — показана дополнительная полуплоскость атомов, обозначенная как *A*; *б* — движение дислокаций на одно атомное расстояние вправо, при том что *A* связывается с нижней частью плоскости *B*; в этом случае верхняя полуплоскость *B* становится дополнительной полуплоскостью; *в* — появление ступеньки на поверхности кристалла при существовании дополнительной полуплоскости (заимствовано из *A.G. Guy, Essentials of Materials Science, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976, p. 153.*)

как плоскость A связывается с нижней половиной плоскости B (рис. 8.1, б). Этот процесс последовательно повторяется для других плоскостей, так что дополнительные полуплоскости ступенчато смещаются слева направо, что происходит путем последовательного и повторяющегося разрушения связей и смещения верхних полуплоскостей на межатомные расстояния.

До начала и после завершения движения дислокаций через определенные области в кристалле его атомная структура вполне упорядочена и совершенна. Структура решетки нарушается лишь в ходе перемещения дополнительных полуплоскостей. Окончательно эта дополнительная полуплоскость может переместиться на правый край кристалла, образовав краевую дислокацию шириной в одно атомное расстояние, как это показано на рис. 8.1, в.

скольжение

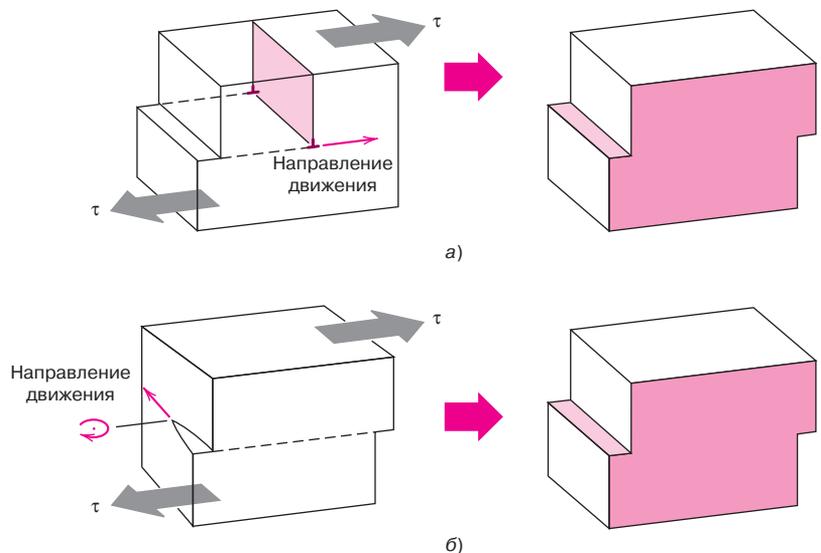
Процесс осуществления пластических деформаций путем перемещения дислокаций называют **скольжением**. Кристаллографическая плоскость, вдоль которой перемещается линия дислокаций, называется *плоскостью скольжения*, которая показана на рис. 8.1. Макроскопические пластические деформации просто соответствуют постоянным перемещениям, появляющимся вследствие движения дислокаций, или скольжению, которое является откликом на приложение сдвиговых напряжений, как это показано на рис. 8.2, а.

Перемещение дислокации напоминает движение гусеницы (рис. 8.3). Вначале гусеница образует в задней части горбик, перемещая последнюю пару ног на расстояние, равное расстоянию между соседними парами ног. Горбик перемещается вперед путем последовательного подъема и опускания пары ног. Когда горбик полностью переместится к голове гусеницы, она в целом оказывается сместившейся на расстояние между парами соседних ног. Появление горбика при движении гусеницы соответствует образованию дополнительной полуплоскости атомов в модели пластических деформаций, обусловленных движением дислокаций.

Движение винтовой дислокации, возникающее в ответ на приложенное напряжение, показано на рис. 8.2, а. Это движение происходит в направлении, перпендикулярном направлению приложенного напряжения, в отличие от перемещения краевой дислокации, которое совершается параллельно линии действия напряжения. Однако результат перемещения дислокаций, выражающийся в пластических деформациях, оказывается одним и тем же (рис. 8.2).

Направление движения смешанной дислокации не параллельно и не перпендикулярно линии действия напряжений, а занимает промежуточное положение между крайними случаями.

Рис. 8.2. Образование ступеньки на поверхности кристалла при движении краевой (а) или винтовой (б) дислокации. Обратите внимание на то, что линия краевых дислокаций перемещается в направлении действия напряжений сдвига, а линия винтовых дислокаций в перпендикулярном направлении (заимствовано из H.W. Hayden, W.G. Moffatt, J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. III. *Mechanical Behavior*, p. 70, 1965, John Wiley & Sons, New York.)



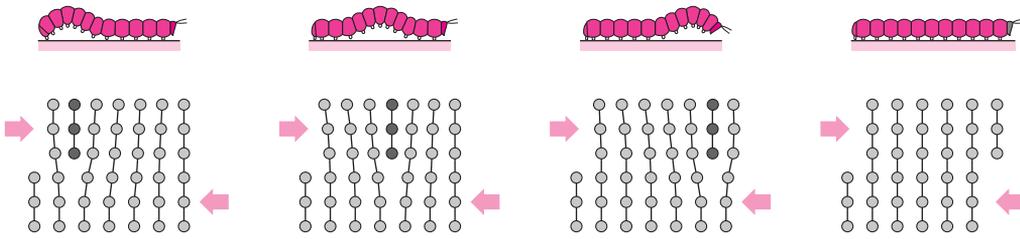


Рис. 8.3. Аналогия движения дислокаций с перемещением гусеницы

Дислокации, возникшие при отверждении, пластических деформациях и, как следствие, термических напряжений при чрезмерно быстром охлаждении имеются во всех металлах и сплавах. Число таких дислокаций, или **плотность дислокаций**, выражается как суммарная длина линий дислокаций, отнесенная к единице объема, или, что эквивалентно, как число дислокаций, пересекающих единицу площади наугад выбранную поверхность в теле. Размерность плотности дислокации — мм, отнесенные к 1 мм^3 или просто мм^{-2} . Минимальные значения плотности дислокаций, достигаемые в очень осторожно охлажденных кристаллах, составляют величины порядка 10^3 мм^{-2} . В металлах, подвергнутых сильным деформациям, плотность дислокаций может достигать 10^9 – 10^{10} мм^{-2} . Тепловая обработка деформированных металлических образцов может уменьшить плотность до порядка 10^5 – 10^6 мм^{-2} . В керамических материалах плотность дислокаций, напротив, составляет от 10^2 до 10^4 мм^{-2} . В монокристаллах кремния, применяемых в интегральных схемах, величина плотности дислокаций лежит между 0,1 и 1 мм^{-2} .

плотность дислокаций

8.4. ОПИСАНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ

Механические свойства металлов зависят от некоторых характеристик дислокаций. К числу таких характеристик относятся поля деформаций, существующих в окрестностях дислокаций, которые влияют на подвижность дислокаций, а также на их возможность размножаться.

При пластических деформациях металлов некоторая доля (порядка 5%) совершаемой работы сохраняется в материале, а остальная рассеивается в виде тепла. Основная часть запасенной энергии — это энергия деформаций, связанных с дислокациями.

Рассмотрим краевую дислокацию, показанную на рис. 8.4.

Как уже говорилось, вокруг линий дислокаций возникают искажения решетки, обусловленные присутствием дополнительных полуплоскостей атомов. Вследствие этого существуют области, в которых имеют место сжимающие растягивающие и сдвиговые **деформации решетки**, обусловленные смещением соседних атомов. Например, атомы, непосредственно лежащие

деформации решетки

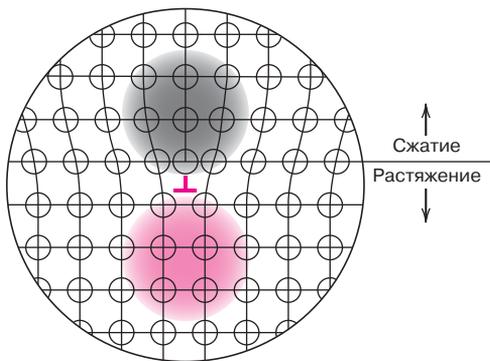


Рис. 8.4. Области сжатия (показана зеленым) и растяжения (показана желтым), располагающиеся в окрестности дислокации (заимствовано из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, vol. 1, Structure, p. 85. 1964, John Wiley & Sons, New York.* С разрешения *John Wiley & Sons Inc.*)

выше и примыкающие к линии дислокаций, смещаются совместно. Можно полагать, что в результате этого атомы испытывают сжатие, сравнимое с атомами в идеальном кристалле и находящимся вдали от дислокации. Эта ситуация показана на рис. 8.4.

Непосредственно ниже полуплоскости влияние дислокации прямо противоположно. Решетка атомов находится в состоянии растяжения. К окрестности краевой дислокации возникают также сдвиговые деформации. Что касается винтовой дислокации, то в ее окрестности существуют только сдвиговые деформации. Искажения решетки можно рассматривать как поле деформаций, которое распространяется от линии дислокаций. Деформации захватывают окружающие атомы, а величина деформаций зависит от расстояния от дислокации.

Деформационные поля, возникающие вокруг близлежащих дислокаций, могут взаимодействовать друг с другом таким образом, что силы, связанные с различными дислокациями, накладываются друг на друга. Рассмотрим, например, две краевые дислокации одного знака с идентичными плоскостями скольжения, как это показано на рис. 8.5, а. Поля сжимающих и растягивающих деформаций лежат по одну сторону от плоскости скольжения. Взаимодействия деформационных полей, связанных с этими дислокациями, таково, что оно приводит к появлению сил взаимного отталкивания, стремящихся отодвинуть эти дислокации друг от друга. Если же дислокации имеют противоположный знак и ту же плоскость скольжения (как показано на рис. 8.5, б), то при встрече они могут исчезнуть. В последнем случае две дополнительные атомные полуплоскости могут образовать полную плоскость. Взаимодействие возможно как между краевыми и винтовыми дислокациями, так и между дислокациями смешанного типа с различной ориентацией.

Рассмотрение деформационных полей и связанных с ними сил важно для понимания механизма усиления металлов.

Количество дислокаций драматически возрастает в процессе пластических деформаций. Известно, что плотность дислокаций в сильно деформированных металлах может достигать 10^{10} мм⁻². Одним из важнейших источников появления новых дислокаций являются уже существующие дислокации, которые могут размножаться. Поэтому границы зерен, а также внутренние и поверхностные дефекты в виде царапин и надрезов, которые играют роль концентраторов напряжений, могут способствовать образованию дислокации при деформировании металла.

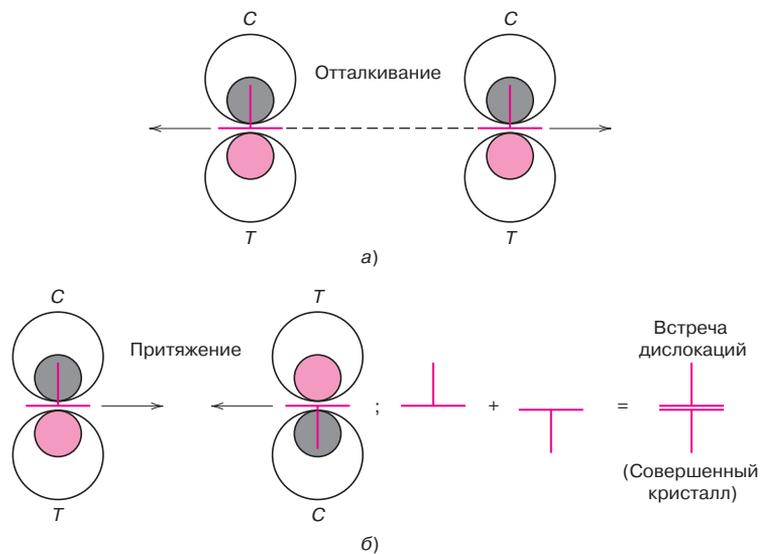


Рис. 8.5. а — две краевые дислокации имеют тот же знак и лежат в одной плоскости скольжения. Вследствие этого между ними возникают силы отталкивания. Буквами С и Т обозначены области сжатия и растяжения, соответственно; б — краевые дислокации противоположных знаков лежат в одной плоскости скольжения, и между ними возникает сила притяжения. При встрече этих дислокаций они исчезают, образуя совершенный кристалл (заимствовано из *H. W. Hayden, W. G. Moffatt, J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, vol. III. Mechanical Behavior, p. 75, 1965, John Wiley & Sons, New York.* С разрешения *John Wiley & Sons Inc.*)

8.5. СИСТЕМА СКОЛЬЖЕНИЯ

Дислокации не могут одинаково легко перемещаться по любым кристаллографическим плоскостям атомов или во всех кристаллографических направлениях. Обычно существуют некоторые предпочтительные плоскости, а в этих плоскостях особые направления, вдоль которых перемещаются дислокации. Такие плоскости называют плоскостями скольжения, а направления, в которых движутся дислокации, направлениями скольжения. Комбинации соответствующих плоскостей и направлений называют **системой скольжения**. Система скольжения зависит от кристаллической структуры металла, и она должна быть такой, чтобы атомные искажения, создаваемые перемещением дислокаций, были минимальными. Для конкретной структуры кристалла плоскость скольжения — это такая плоскость, в которой атомы упакованы наиболее плотно, т. е. планарная плотность максимальна. Направление скольжения также отвечает такому направлению в этой плоскости, в котором атомы упакованы наиболее плотно, т.е. линейная плотность максимальна. Линейные и планарные плотности кристаллографической решетки были обсуждены в разделе 3.15.

Рассмотрим, например, гранецентрированный кристалл, единичная ячейка которого показана на рис. 8.6, *a*. Имеется набор плоскостей — семейство $\{111\}$, в которых атомы упакованы максимально плотно. Плоскости этого типа отмечены на рис. 8.6, *a*. На рис. 8.6, *б* такая плоскость совмещена с плоскостью страницы, так что видно, что все близлежащие атомы касаются друг друга.

Скольжение происходит вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle$ в плоскостях $\{111\}$, как это показано стрелками на рис. 8.6. Таким образом, $\{111\}\langle 110 \rangle$ образуют комбинацию плоскости и направления скольжения, т.е. систему скольжения. Из рис. 8.6, *б* следует, что в данной плоскости скольжения могут существовать несколько возможных направлений скольжения. Число независимых систем скольжения определяется возможными комбинациями плоскостей и направлений скольжения. Например, в гранецентрированной ячейке существует 12 таких систем: четыре плоскости $\{111\}$ и три независимых направления $\langle 110 \rangle$ в каждой такой плоскости.

Возможные системы скольжения для объемно центрированной и гексагональной кристаллических структур приведены в табл. 8.1. В каждой из этих ячеек скольжение возможно в более чем в одном семействе плоскостей (например, для объемно центрированной ячейки это плоскости $\{110\}$, $\{211\}$ и $\{321\}$). Для металлов, обладающих этими двумя кристаллическими структурами, некоторые из систем скольжения часто реализуются только при повышенных температурах.

В металлах с объемно и гране-центрированными кристаллическими ячейками существует довольно большое число систем скольжения (по крайней мере 12). Такие металлы весьма пластичны, поскольку, как правило, в них возможны пластические деформации по различным системам скольжения. Металлы, образующие гексагональные ячейки, обычно обладают ограниченным числом систем скольжения, и поэтому они хрупкие.

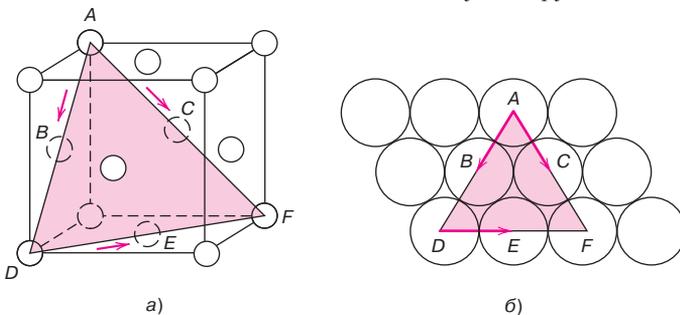


Рис. 8.6. *a* — система скольжения $\{111\}\langle 110 \rangle$ показана для гранецентрированной ячейки; *б* — плоскость $\{111\}$ из рис. (а) и три $\langle 110 \rangle$ направления скольжения в этой плоскости, показанные стрелками, образуют систему скольжения

система скольжения

Таблица 8.1. Системы скольжения для гранецентрированной, объемно центрированной и гексагональной плотноупакованной ячеек металлов

Металлы	Плоскости скольжения	Направления скольжения	Число систем скольжения
Гранецентрированная кубическая ячейка			
Cu, Al, Ni, Ag, Au	{111}	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	12
Объемно центрированная ячейка			
α -Fe, W, Mo	{110}	$\langle \bar{1}11 \rangle$	12
α -Fe, W	{211}	$\langle \bar{1}11 \rangle$	12
α -Fe, K	{321}	$\langle \bar{1}11 \rangle$	24
Гексагональная плотноупакованная ячейка			
Cd, Zn, Mg, Ti, Be	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
Ti, Mg, Zr	{10 $\bar{1}0$ }	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
Ti, Mg	{10 $\bar{1}1$ }	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6

В разделе 5.7 была введена концепция векторов Бургерса, которые были обозначены символом b , для краевой, винтовой и смешанной дислокаций на рис. 5.8, 5.9 и 5.10 соответственно. Что же касается процесса скольжения, то направление вектора Бургерса совпадает с направлением скольжения дислокации, когда его величина равна единичному шагу скольжения (или межмолекулярному расстоянию в этом направлении). Конечно, как величина, так и направление вектора b зависят от структуры кристалла, так что удобно определять вектор Бургерса через длину ребра единичной ячейки (a) и индексы кристаллографического направления. Векторы Бургерса для гранецентрированной, объемно центрированной и гексагональной плотной ячеек записываются следующим образом:

$$\text{гранецентрированная} \quad \mathbf{b} = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle; \quad (8.1a)$$

$$\text{объемно центрированная} \quad \mathbf{b} = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle; \quad (8.1b)$$

$$\text{гексагональная плотноупакованная} \quad \mathbf{b} = \frac{a}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle. \quad (8.1b)$$

Контрольный вопрос 8.1

Какая из перечисленных ниже систем скольжения относится к простой кубической структуре? Почему?

$$\{100\}\langle 110 \rangle$$

$$\{110\}\langle 110 \rangle$$

$$\{100\}\langle 010 \rangle$$

$$\{110\}\langle 111 \rangle$$

Примечание: единичная ячейка простого кубического кристалла показана на рис. 3.42

8.6. СКОЛЬЖЕНИЕ В ЕДИНИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Дальнейшее объяснение явления скольжения удобно дать, рассматривая этот процесс для единичных кристаллов, а затем обобщив рассуждения применительно к поликристаллическим телам. Как говорилось выше, краевые,

винтовые и смешанные дислокации перемещаются в ответ на приложенные сдвиговые напряжения в плоскостях скольжения и вдоль направлений скольжения. В разделе 7.2 подчеркивалось, что даже если к кристаллу приложены сжимающие или растягивающие напряжения, все равно существуют касательные компоненты напряжения, действующие параллельно или перпендикулярно направлениям растяжения (сжатия), как это описывается уравнением (7.46).

Такие напряжения называют **«приведенными» напряжениями сдвига** (*resolved shear stresses*), и их величина зависит не только от приложенных напряжений, но и от ориентации плоскости и направления скольжения.

Пусть φ — это угол между нормалью к плоскости скольжения и направлением действия напряжения, а λ — угол между направлением скольжения и ориентацией приложенного напряжения (рис. 8.7). Тогда можно показать, что приведенное касательное напряжение τ_R вычисляется следующим образом:

$$\tau_R = \sigma \cos \varphi \cos \lambda, \quad (8.2)$$

где σ — приложенное напряжение.

В общем случае $\varphi + \lambda \neq 90^\circ$, поскольку совершенно не обязательно, чтобы оси, по которым происходит растяжение, нормаль к плоскости скольжения и направление скольжения лежали в одной плоскости.

В единичных кристаллах металлов имеется ряд систем скольжения, по котором оно реально может происходить. Величина напряжения, действующего в направлениях сдвига, в общем случае различна, поскольку она зависит от значений углов φ и λ . Однако всегда существует одна система скольжения, ориентированная наиболее благоприятным образом. Ей отвечает максимальное значение приведенного касательного напряжения $\tau_R(\max)$, а именно:

$$\tau_R(\max) = \sigma (\cos \varphi \cos \lambda)_{\max}. \quad (8.3)$$

При создании некоторого растягивающего (или сжимающего) напряжения скольжение в единичном кристалле будет происходить, когда приведенное касательное напряжение достигает некоторого порога, называемого **критическим приведенным напряжением сдвига** τ_{crss} . Эта величина отвечает минимальному значению напряжения сдвига, которое необходимо для начала скольжения; она является свойством материала, которое определяет воз-

**приведенные
напряжения сдвига**

Зависимость
приведенного
касательного
напряжения
от ориентации
приложенного
напряжения по
отношению к плоскости
и направления
скольжения

**критическое
приведенное
напряжение сдвига**

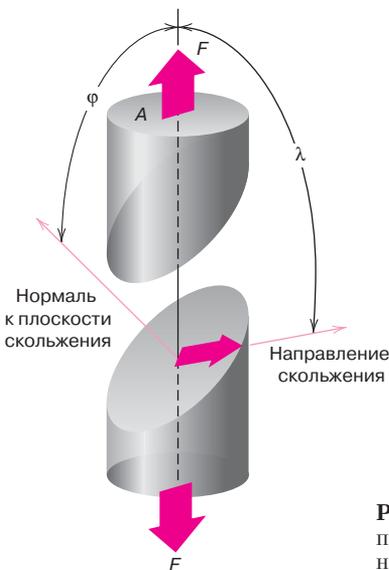


Рис. 8.7. Геометрические соотношения между направлением, по которому происходит растяжение, плоскостью скольжения и направлением скольжения, используемые для расчета приведенного напряжения сдвига

Предел текучести в единичных кристаллах – зависимость от критического значения приведенного напряжения сдвига и наиболее благоприятной ориентации плоскости скольжения

возможность перехода через предел текучести. Переход через предел текучести, или начало пластических деформаций в единичных кристаллах происходит тогда, когда $\tau_R(\max) = \tau_{crss}$, а величина растягивающего напряжения, которое отвечает достижению предела текучести и началу пластических деформаций вычисляется как:

$$\sigma_y = \frac{\tau_{crss}}{(\cos\varphi \cos\lambda)_{\max}}. \quad (8.4)$$

Минимальное напряжение, которое необходимо для начала пластических деформаций в единичных кристаллах, отвечает углам $\varphi = \lambda = 45^\circ$. В этом случае

$$\sigma_y = 2\tau_{crss}. \quad (8.5)$$

Если единичный кристалл подвергается действию напряжения растяжения, то деформация будет происходить так, как показано на рис. 8.8, т. е. скольжение будет осуществляться по ряду эквивалентных плоскостей, которые ориентированы наиболее благоприятным образом по отношению к напряжению растяжения. Скольжение происходит путем возникновения маленьких параллельных друг другу ступенек на поверхности единичного кристалла, образующих круговые сечения, как показано на рис. 8.8.

Каждая появившаяся ступенька обусловлена движением большого числа дислокаций вдоль одной и той же плоскости скольжения. На полированной поверхности единичного кристалла эти ступеньки выглядят как линии, называемые *линиями скольжения*. На рис. 8.9 показан монокристалл цинка, который деформировался в пластической области до такой степени, чтобы линии скольжения стали хорошо заметными.

По мере дальнейшего растяжения единичного кристалла количество линий и ширина ступеней скольжения увеличиваются. Для металлов с гранично центрированными ячейками скольжение может начаться и по второй системе скольжения, которая занимает следующее место по благоприятности ориентации в отношении оси растяжения. Для гранецентрированных кристаллов, у которых количество систем скольжения ограничено, если оси действия напряжения по отношению к большинству благоприятных систем скольжения либо перпендикулярны направлению скольжения ($\lambda = 90^\circ$), либо параллельны плоскости скольжения ($\varphi = 90^\circ$), критическое касательное напряжение равно нулю. В таких экстремальных ситуациях кристалл скорее разрушится, чем в нем разовьются пластические деформации.

Контрольный вопрос 8.2

Объясните различие между приведенным напряжением сдвига и критическим значением приведенного напряжения сдвига.

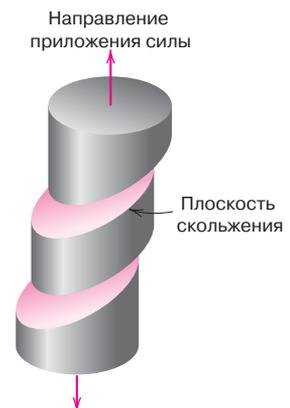


Рис. 8.8. Макроскопическое скольжение в единичном кристалле



Рис. 8.9. Скольжение в единичном кристалле цинка (заимствовано из *C.F. Elam, The Distortion of metal Crystals, Oxford University Press, London, 1935.*)

ЗАДАЧА 8.1. Расчет приведенного касательного напряжения и напряжения, при котором происходит переход к пластическим деформациям

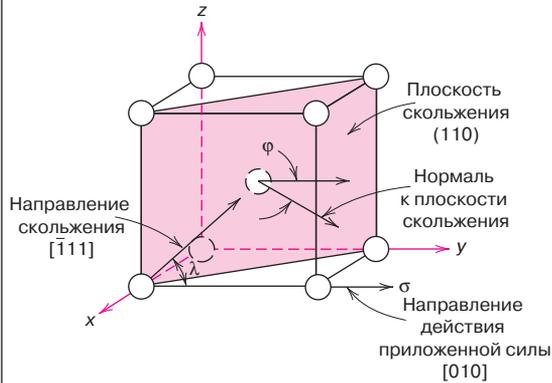
Рассмотрите поведение единичного кристалла железа, образующего объемно-центрированную элементарную ячейку. Растягивающее напряжение приложено в направлении $[010]$.

- а) Рассчитайте приведенное сдвиговое напряжение для плоскости (110) и в направлении $[\bar{1}11]$, если величина приложенного напряжения составляет 52 МПа (7500 *psi*).
- б) Если скольжение происходит по плоскости (110) в направлении $[\bar{1}11]$ и критическое значение приведенного сдвигового напряжения равно 30 МПа (4350 *psi*), определите величину прилагаемого растягивающего напряжения, необходимого для возникновения пластических деформаций.

Решение

а) Элементарная объемно-центрированная ячейка, вместе с направлениями скольжения и плоскости скольжения изображены на рисунке.

Для решения поставленной задачи следует воспользоваться уравнением (8.2). Однако, прежде всего, необходимо определить значения углов ϕ и λ . Согласно приведенному рисунку, ϕ — это угол между нормалью к плоскости скольжения (110) , т. е. направлением $[110]$, и направлением $[010]$, а угол λ — это угол между направлениями $[\bar{1}11]$ и $[010]$. В общем случае

ЗАДАЧА 8.1. (окончание)

угол θ между направлениями 1 и 2, соответственно, для единичной кубической ячейки, представляемыми как $[u_1v_1w_1]$ и $[u_2v_2w_2]$, соответственно, вычисляется как

$$\theta = \arccos \left[\frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{\sqrt{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)}} \right]. \quad (8.6)$$

Для определения угла ϕ примем, что $[u_1v_1w_1] = [110]$ и $[u_2v_2w_2] = [010]$, так что

$$\phi = \arccos \left\{ \frac{(-1)(0) + (1)(1) + (1)(0)}{\sqrt{[(-1)^2 + (1)^2 + (1)^2][0^2 + (1)^2 + (0)^2]}} \right\} = \arccos \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 45^\circ;$$

$$\lambda = \arccos \left\{ \frac{(-1)(0) + (1)(1) + (1)(0)}{\sqrt{[(-1)^2 + (1)^2 + (1)^2][0^2 + (1)^2 + (0)^2]}} \right\} = \arccos \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) = 54,7^\circ.$$

Теперь, в соответствии с уравнением (8.2), находим

$$\begin{aligned} \tau_R &= \sigma \cos \phi \cos \lambda = 52 \cos 45^\circ \cos 47,5^\circ = \\ &= 52 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{6}} \right) = 21,3 \text{ МПа (3060 psi)}. \end{aligned}$$

б) Предел текучести может быть найден по уравнению (8.4). При этом значения углов ϕ и λ были получены выше при решении части задачи (а). находим:

$$\sigma_y = \frac{30}{\cos 45^\circ \cos 54,7^\circ} = 73,4 \text{ МПа (10 600 psi)}.$$

8.7. ПЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ

Направления скольжения в поликристаллических металлах из-за статистического характера кристаллографических ориентаций в многочисленных зернах варьируются при переходе от одного зерна к другому. В пределах каждого зерна движение дислокаций происходит в соответствии с системой скольжения в направлении наиболее благоприятных ориентаций (т. е. по направлению максимального напряжения сдвига). Это хорошо видно на микрофотографии (рис. 8.10) пластически деформированного поликристалла меди. До начала деформации поверхность образца была тщательно отполирована.

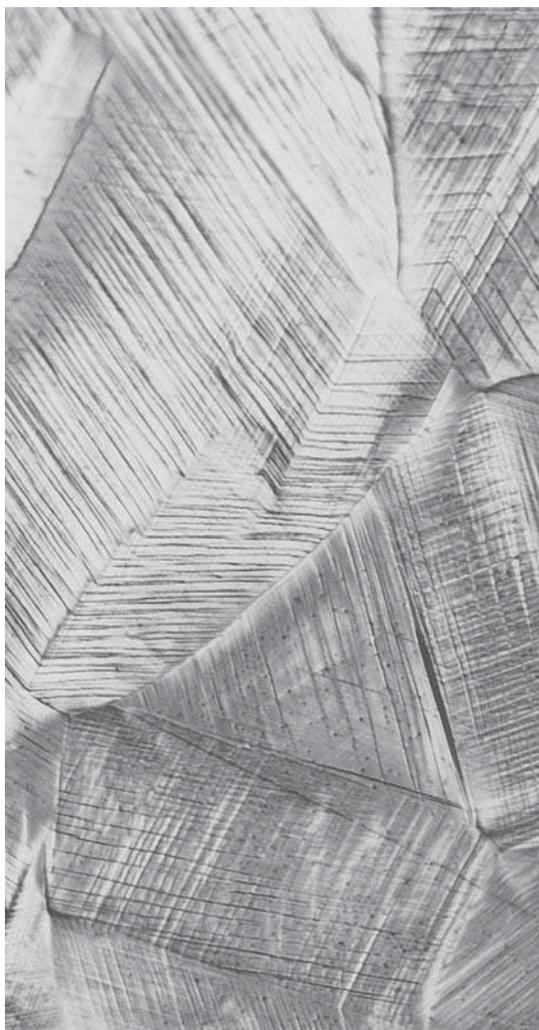


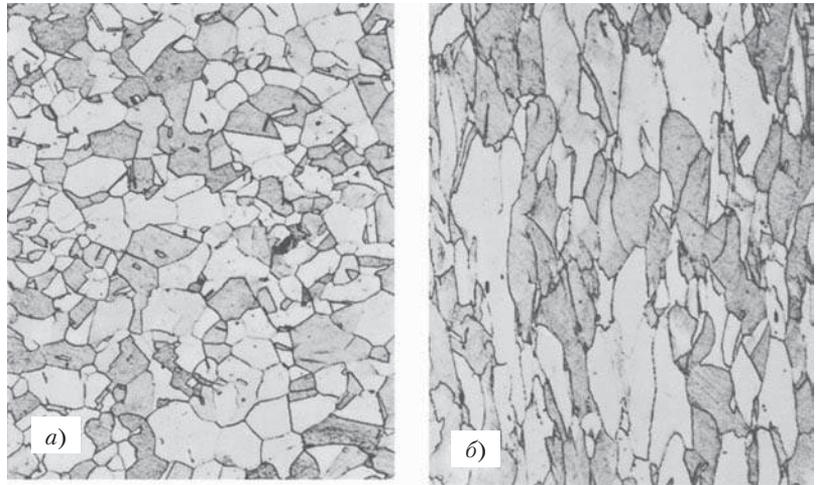
Рис. 8.10. Линии скольжения на поверхности поликристаллического образца меди, которая была предварительно полирована. Увеличение 173 (микрофотография предоставлена *C. Brady, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.*)

Линии скольжения¹ здесь хорошо видны, а две системы скольжения, проявляющиеся в большинстве зерен, обнаруживаются по двум наборам пересекающихся параллельных линий. На вариации ориентации в зернах указывают различия в расположении линий скольжения в различных зернах.

Значительные пластические деформации поликристаллических образцов соответствуют сопоставимым искажениям индивидуальных зерен, обусловленным скольжением. Механическое единство и связь между зернами в процессе деформирования обеспечивается связью между границами зерен, которые обычно не разделяются и не образуют зазоров. Как следствие, каждое индивидуальное зерно несколько поджимается, насколько это позволяют размеры соседних зерен. Характер деформации зерен в результате больших пластических деформаций показан на рис. 8.11. До начала деформации все зерна имели примерно одинаковые размеры во всех направлениях. В данном конкретном рассматриваемом случае зерна вытянулись вдоль направления растяжения.

¹ Наблюдаемые на микрофотографии линии скольжения представляют собой выступы микроскопических размеров, появившиеся как следствие движения дислокаций. Они вполне аналогичны макроскопическим ступенькам, выявленным на поверхности единичного кристалла (рис. 8.8 и 8.9).

Рис. 8.11. Изменение зернистой структуры поликристаллического металла, обусловленные пластической деформацией: *a* — до начала деформации зерна имеют практически одинаковые размеры; *б* — деформирование привело к сильному удлинению зерен (заимствовано из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, vol. 1, Structure, p. 140. 1964, John Wiley & Sons, New York.*)



Прочность поликристаллических металлов выше, чем их единичных кристаллов. Это означает, что для достижения предела текучести в поликристаллических материалах требуются большие напряжения, чем в их монокристаллических аналогах. В значительной степени этот эффект обусловлен геометрическими ограничениями, которые налагаются на зерна при деформировании. Даже если какое-нибудь зерно ориентировано наиболее благоприятным образом для возникновения скольжения по отношению к приложенному напряжению, оно не сможет деформироваться до тех пор, пока соседние и менее благоприятно ориентированные зерна также не достигнут состояния, при котором в них станет возможно скольжение. Таким образом, для начала скольжения требуются более высокие уровни напряжений.

8.8. ДЕФОРМИРОВАНИЕ ПУТЕМ ДВОЙНИКОВАНИЯ

Пластические деформации в некоторых металлических материалах, кроме скольжения, могут осуществляться путем механического образования пар, т. е. с помощью *двойникования*. Понятие о парах было введено в разделе 5.8, где было показано, что сдвиговые силы могут произвести смещение атомов таким образом, что на одной стороне плоскости (границе пар) атомы будут располагаться в виде зеркального отражения позиций атомов на другой стороне этой плоскости. То, как это происходит, показано на рис. 8.12. Здесь светлые кружочки представляют атомы, которые не перемещались, а пунктирные и зачерненные кружочки показывают, соответственно, начальное и конечное положения атомов в области двойникования. Как можно увидеть из этого рисунка, величина смещения в области двойникования (показанной стрелками) прямо пропорциональна расстоянию от плоскости образования пар. Этот процесс происходит в определенной кристаллографической плоскости и в некотором определенном направлении, которое зависит от структуры кристалла. Так, например, для металлов с объемно центрированными ячейками, плоскость и направление двойникования — это (112) и $[111]$, соответственно.

Явления скольжения и двойникования сопоставлены на рис. 8.13 для единичного кристалла, на который воздействуют сдвиговые напряжения. Ступеньки, образующиеся при скольжении, как это описано в разделе 8.6, видны из рис. 8.13, *a*. При двойниковании процесс деформирования происходит гомогенно (рис. 8.13, *б*). Сопоставляемые два явления различаются между собой во многих аспектах. Прежде всего, кристаллографическая ориентация при скольжении над и под плоскостью скольжения остается одной и той же

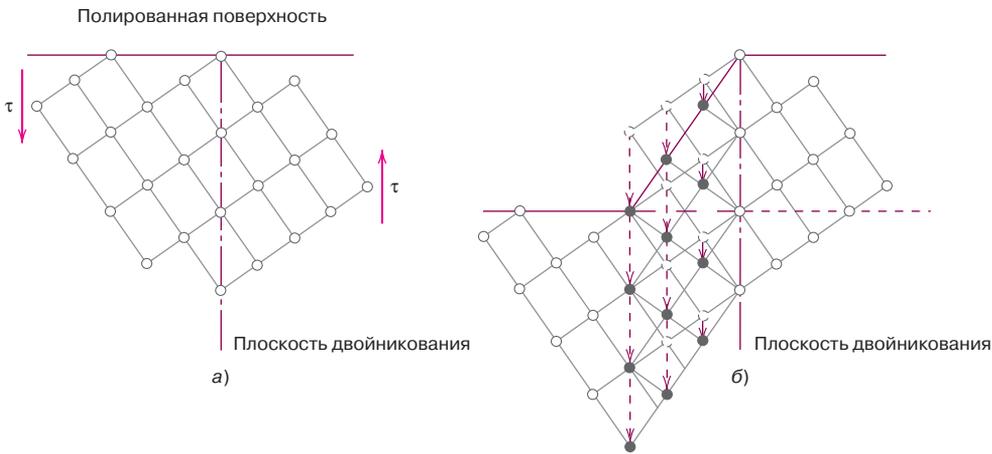


Рис. 8.12. Схема, иллюстрирующая, каким образом происходит двойникование под действием приложенного сдвигового напряжения τ . На рисунке (б) светлые кружочки — атомы, которые не смещались при деформировании, пунктирные и зачерненные кружочки показывают исходные и конечные — после деформирования — положения атомов соответственно (Заимствовано из G.E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 3rd Edition. 1986 McGraw-Hill Company, New York.)

как до, так и после деформирования. При двойниковании же происходит переориентация в направлении, поперечном плоскости, по которой образуются двойники. Кроме того, скольжение осуществляется в отдаленных (в атомных масштабах) областях, в то время как атомное смещение при двойниковании происходит на масштабе, меньшем, чем расстояние между атомами.

Механическое двойникование имеет место в металлах с объемноцентрированной и гексагональной ячейками при низких температурах и высоких скоростях деформирования (при ударном нагружении), т. е. в условиях, когда скольжение вряд ли возможно, поскольку в таких условиях сохраняются лишь незначительное число работающих систем скольжения.

Величина объемных пластических деформаций, обусловленных двойникованием, обычно сравнительно невелика по сравнению с происходящими при скольжении. Однако реальное значение процесса двойникования заключается в том, что он сопровождается кристаллографической переориентацией. Двойникование может привести к возникновению новых систем скольжения, которые оказываются благоприятно расположенными по отношению к оси приложения нагрузки, что делает возможным осуществление скольжения.

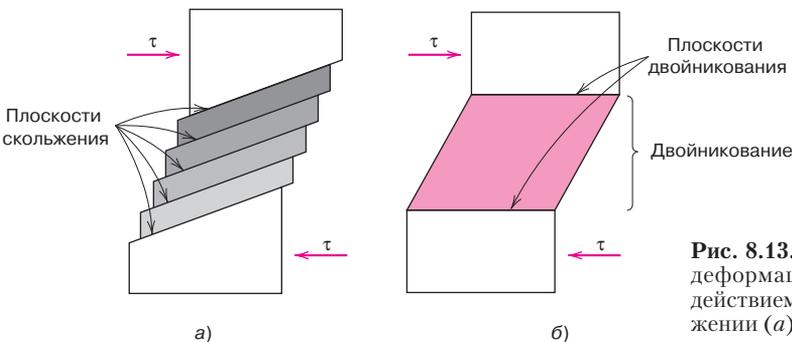


Рис. 8.13. Показано различие механизмов деформации единичного кристалла под действием напряжения сдвига τ при скольжении (а) и при двойниковании (б)

Механизмы упрочнения металлов

Важнейшей задачей металловедов и металлургов является создание высокопрочных материалов, которые бы, тем не менее, сохраняли определенную пластичность. Обычно пластичность приносится в жертву при создании высокопрочных сплавов. В распоряжении инженеров имеются определенные технологические приемы повышения прочности сплавов. Часто выбор того или иного сплава определяется возможностями достижения требуемого уровня механических характеристик, необходимого для конкретных применений.

Для понимания механизмов упрочнения важно установление соответствия между закономерностями движения дислокаций и механическими свойствами материала. Поскольку наблюдаемые макроскопические пластические деформации определяются перемещением большого количества дислокаций, *способность металла к пластическим деформациям зависит от возможности движения дислокаций*. Твердость и прочность (как в пределе текучести, так и при разрушении материала) связаны с тем, насколько легко происходят пластические деформации. Поэтому если создаются препятствия для перемещения дислокаций, то при этом прочность может возрастать, поскольку в этом случае для создания пластических деформаций потребуются большие усилия. И напротив: чем более свободно перемещаются дислокации, тем легче металл может деформироваться и тем более мягким и менее прочным он становится.

Можно следующим образом сформулировать общий принцип упрочнения металла: *чем больше ограничений существует для перемещений дислокаций, тем более твердым и прочным становится материал*.

Ниже будут рассмотрены такие методы упрочнения однофазных металлов, как уменьшение размеров зерен, создание твердых растворов в сплаве и деформационное упрочнение. Деформации и упрочнение многофазных систем происходят более сложным образом, так что для объяснения этих явлений потребовалось бы привлечение концепций, выходящих за рамки задач настоящей главы. Соответствующие технологические приемы, используемые для упрочнения многокомпонентных систем, будут рассмотрены в дальнейшем.

8.9. УПРОЧНЕНИЕ ПУТЕМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЗЕРЕН

Размер зерен, или же их средний диаметр, существенным образом влияет на механические свойства металла. Кристаллографическая ориентация соседних зерен, имеющих общую границу, различна (рис. 8.14).

При пластических деформациях скольжение или перемещение дислокаций должно происходить таким образом, чтобы пересекалась граница зерен, например переходя из зерна *A* в зерно *B* на рис. 8.14. Граница зерен играет роль барьера для перемещения дислокаций по двум причинам:

1. Поскольку кристаллографические ориентации в зернах *A* и *B* различны, дислокация, переходя в зерно *B*, должна изменить направление своего движения; это может оказаться затруднительным из-за несоответствия кристаллографических ориентаций.
2. Отсутствие атомной упорядоченности на границах зерен приводит к разрыву плоскостей скольжения при переходе от одного зерна к другому.

Следует также упомянуть, что в случае больших углов между зернами дислокация вообще не сможет перейти в соседнее зерно. При этом она может повернуть обратно от границы между зернами. В таком случае возникает концентрация напряжений впереди плоскости скольжения, что, в свою очередь, может породить новую дислокацию в соседнем зерне.

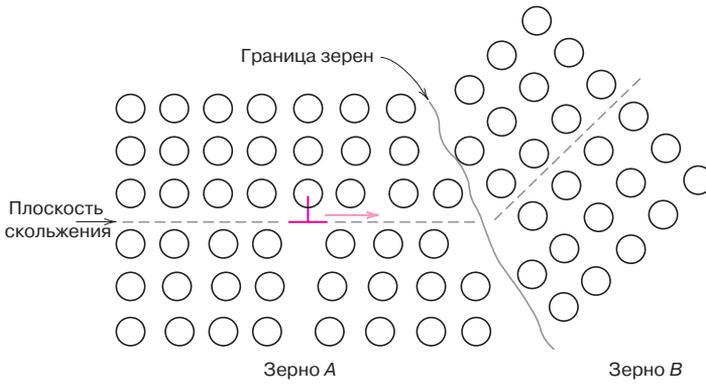


Рис. 8.14. Движение дислокаций, попадающих на общую границу зерен. Показано, каким образом границы зерен играют роль барьеров, препятствующих скольжению. Плоскости скольжения прерываются на границе и изменяют свое направление при переходе через границу (заимствовано из *Van Vlack, A textbook of materials technology, 1st Edition. 1973* Воспроизведено с разрешения *Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ*)

Материал, в котором зерна имеют меньшие размеры, более твердый и прочный, чем материал с крупными зернами, поскольку в мелкозернистом материале общая поверхность зерен, препятствующая распространению дислокаций, больше. Зависимость предела текучести σ_y от размера зерен для многих материалов выражается формулой

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}. \quad (8.7)$$

В этом выражении, называемом уравнением Холла–Петча, d — средний размер зерна, а σ_0 и k_y — константы, индивидуальные для различных материалов. Эта формула справедлива как для очень крупно-, так и мелкозернистых поликристаллических материалов. Рисунок 8.15 демонстрирует применимость этой формулы для бронзы.

Размер зерен можно регулировать, варьируя скорость охлаждения, а также путем создания пластических деформаций после термической обработки, как это описано в разделе 8.14.

Еще раз стоит подчеркнуть, что размер зерен влияет не только на прочность, но и на пластичность многих сплавов.

Небольшой угол между зернами (раздел 5.8) не слишком сильно влияет на процесс скольжения, поскольку в этом случае кристаллографическая ориентация при переходе от одного зерна к другому изменяется незначительно.

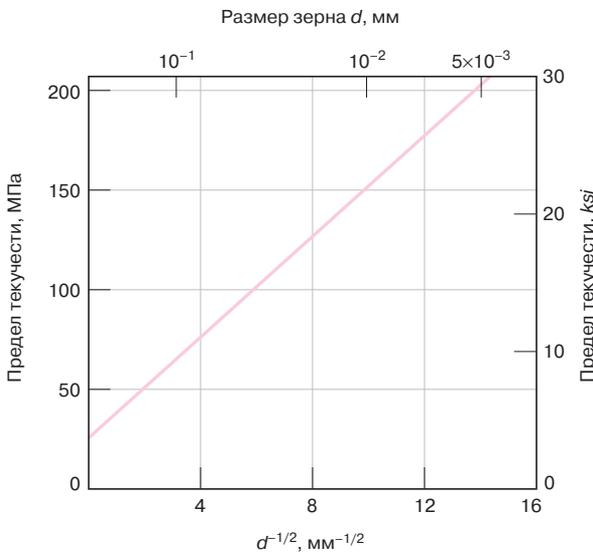


Рис. 8.15. Влияние размера зерен на предел текучести бронзы (состава 70 Cu – 30 Zn). Обратите внимание, что размер зерен увеличивается справа налево (заимствовано из *H. Suzuki, The Relation Between the Structure and Mechanical Properties of Metals, Vol. II. National Physical Laboratory, Symposium № 15, 1965, p. 524*)

Уравнение Холла–Петча — зависимость предела текучести от размера зерен

Однако сдвоенные границы (раздел 5.8) могут заметно блокировать скольжение и способствовать повышению прочности материала. Межфазные границы также являются мощным препятствием на пути распространения дислокаций. Этот фактор особенно существенен для повышения прочности сложных сплавов. Размеры и форма сосуществующих фаз в многофазных сплавах очень сильно влияют на их механические свойства, что будет подробно рассмотрено в разделах 11.7, 11.8 и 15.1.

8.10. УВЕЛИЧЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

увеличение прочности путем образования твердых растворов

Другой способ повышения твердости и прочности металлов состоит во введении замещающих атомов, которые образуют твердые растворы замещения или внедрения. Этот способ называется **увеличением прочности путем образования твердых растворов**. Металлы высокой степени очистки почти всегда гораздо более мягкие и менее прочные, чем сплавы, полученные на основе тех же самых металлов. Увеличение концентрации примесей приводит к заметному росту предела текучести и прочности материала. Это иллюстрируется рис. 8.16, *a* и *б* — введение никеля в медь. Зависимость пластичности сплава от содержания никеля показана на рис. 8.16, *в*.

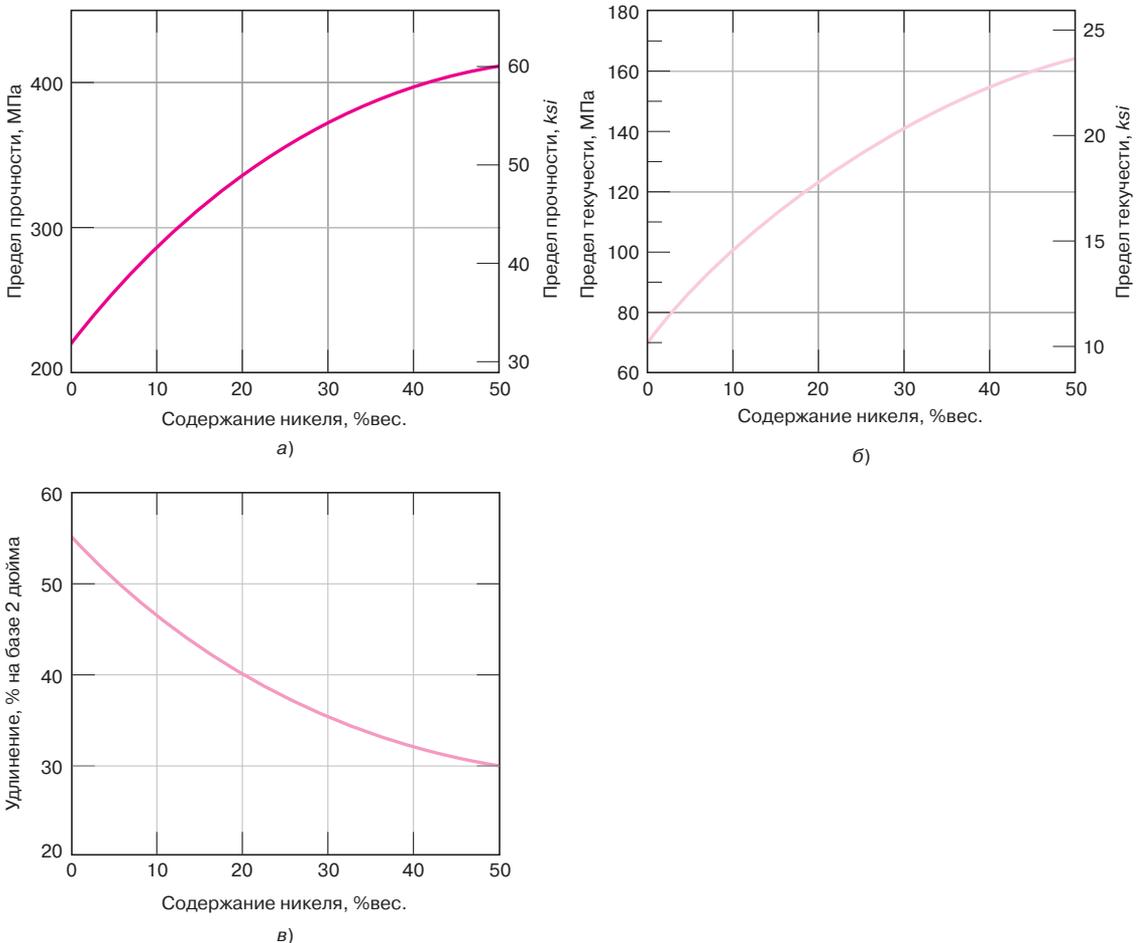


Рис. 8.16. Влияние содержания никеля в меди на прочность (*a*), предел текучести (*б*) и пластичность, выраженную в относительном удлинении (*в*) сплава. Пример, иллюстрирующий повышение прочности при образовании твердых растворов

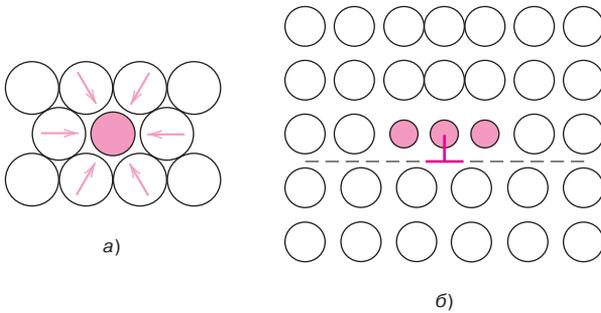


Рис. 8.17. *a* — появление растягивающих напряжений, налагаемых на атомы хозяина, при введении в решетку атома постороннего вещества малого размера; *б* — возможный способ расположения атомов малых размеров относительно краевой дислокации, приводящий к частичному снижению деформаций между парой внедренный атом – дислокация

Сплавы обладают более высокой прочностью, чем чистые металлы, поскольку посторонние атомы, вводимые в кристаллическую решетку, создают деформации соседних связей между атомами хозяина. Взаимодействие между полем деформации решетки и дислокациями приводит, в конечном счете, к затруднениям перемещений дислокаций. Например, если вводимый посторонний атом меньше по размерам, чем атом хозяина, который он замещает, то возникают растягивающие напряжения в окружающей его решетке, как это показано на рис. 8.17, *a*. Соответственно, введение более крупных атомов приводит к возникновению сжимающих напряжений в окружающей его решетке (рис. 8.17, *б*), которые дополняют линии дислокаций, лежащие ниже и выше плоскости скольжения.

Иллюстрация последствий при введении в решетку атома большего размера, чем атом хозяина, представлена на рис. 8.18.

Сопротивление скольжению возрастает тогда, когда в решетке присутствует посторонний атом, поскольку суммарная деформация должна возрастать тогда, когда дислокация высвобождается из решетки. Между деформациями решетки и дислокацией, перемещающейся в процессе пластических деформаций, возникает взаимодействие (рис. 8.17, *б* и 8.18, *б*), так что для инициирования и дальнейшего поддержания пластических деформаций требуются большие напряжения, если сравниваются твердые растворы и чистые металлы. Очевидно, что это приводит к росту предела текучести и прочности.

8.11. ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ

Деформационное упрочнение — это явление, состоящее в том, что в результате пластических деформаций материал становится более твердым и прочным. Иногда этот процесс называют **«холодной обработкой»**, поскольку температура, при которой производится пластическое деформирование, намного ниже температуры плавления. Для большинства металлов деформационное упрочнение осуществляется при комнатной температуре.

**деформационное
упрочнение
холодная обработка**

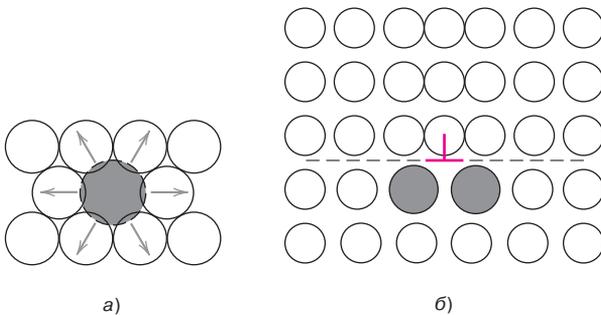


Рис. 8.18. *a* — появление сжимающих напряжений, налагаемых на атомы хозяина, при введении в решетку атома постороннего вещества большего размера; *б* — возможный способ расположения атомов больших размеров относительно краевой дислокации, приводящий к частичному снижению деформаций между парой внедренный атом – дислокация

Относительная
величина холодной
обработки —
зависимость
от изменения сечения
исходного образца

Иногда оказывается удобным выражать степени пластической деформации через относительную величину изменения площади поперечного сечения образца. В этом случае «холодная обработка», выраженная в процентах (%CW), вычисляется как

$$\%CW = \left(\frac{A_0 - A_d}{F_0} \right) \cdot 100, \quad (8.8)$$

где A_0 — исходная площадь поперечного сечения до деформации; A_d — площадь поперечного сечения после деформации.

На рис. 8.19, *a* и *b* показаны результаты воздействия холодной обработки на изменение предела текучести и прочности стали, бронзы и меди. За описанное возрастание предела текучести и прочности приходится расплачиваться потерей пластичности металла, как это показано на рис. 8.18, *в*. Из этого рисунка видно, как уменьшается пластичность (в виде удлинения при разрыве) при возрастании холодной обработки для трех перечисленных выше материалов.

Влияние холодной обработки на деформационные свойства низкоуглеродистой стали показано на рис. 8.20 для трех уровней деформирования.

Эффект деформационного упрочнения был также продемонстрирован на рис. 7.17. Вначале металл, у которого предел текучести составлял величину σ_{y_0} , подвергался пластическим деформациям до точки *D*. Затем напряжение снималось и потом повторно создавалось. В результате достигалось новое значение предела текучести σ_{y_i} . Как видно, в результате проделанной операции металл становился прочнее, поскольку σ_{y_i} больше σ_{y_0} .

Эффект деформационного упрочнения объясняется, исходя из представлений о взаимодействии дислокаций с деформациями, создаваемыми при пластической вытяжке, подобно тому, как обсуждалось в разделе 8.4. Плотность дислокаций в металле увеличивается при пластических деформациях или в процессе холодной обработке вследствие явления размножения дислокаций или образования новых дислокаций, как это описывалось выше. Вследствие этого среднее расстояние между дислокациями уменьшается, и они сближаются. Конечный результат этого процесса состоит в том, что создаются препятствия движению одних дислокаций в присутствии других. По мере возрастания плотности дислокаций степень взаимного сопротивления перемещению дислокаций увеличивается. Поэтому напряжение, которое оказывается необходимым для деформирования металла по мере увеличения интенсивности холодной обработки, возрастает.

Деформационное упрочнение часто используется в реальной производственной практике для повышения механических свойств металлов в ходе технологических операций. Эффект деформационного упрочнения может быть снят путем отжига при высокотемпературной обработке (см. раздел 14.5).

Математическое описание обсуждаемого эффекта основано на использовании уравнения (7.19), связывающего истинные напряжения и деформации. Параметр *n* в этом уравнении называют *показателем деформационного упрочнения*, и он представляет собой меру того, до какой степени деформационное упрочнение может быть эффективным для данного металла: чем больше его значение, тем больше эффект деформационного упрочнения для данной пластической деформации.

Контрольный вопрос 8.3

При осуществлении деформационного упрочнения, будет ли результат измерения твердости с помощью индентора очень близок к тому, который получался до упрочнения? Почему?

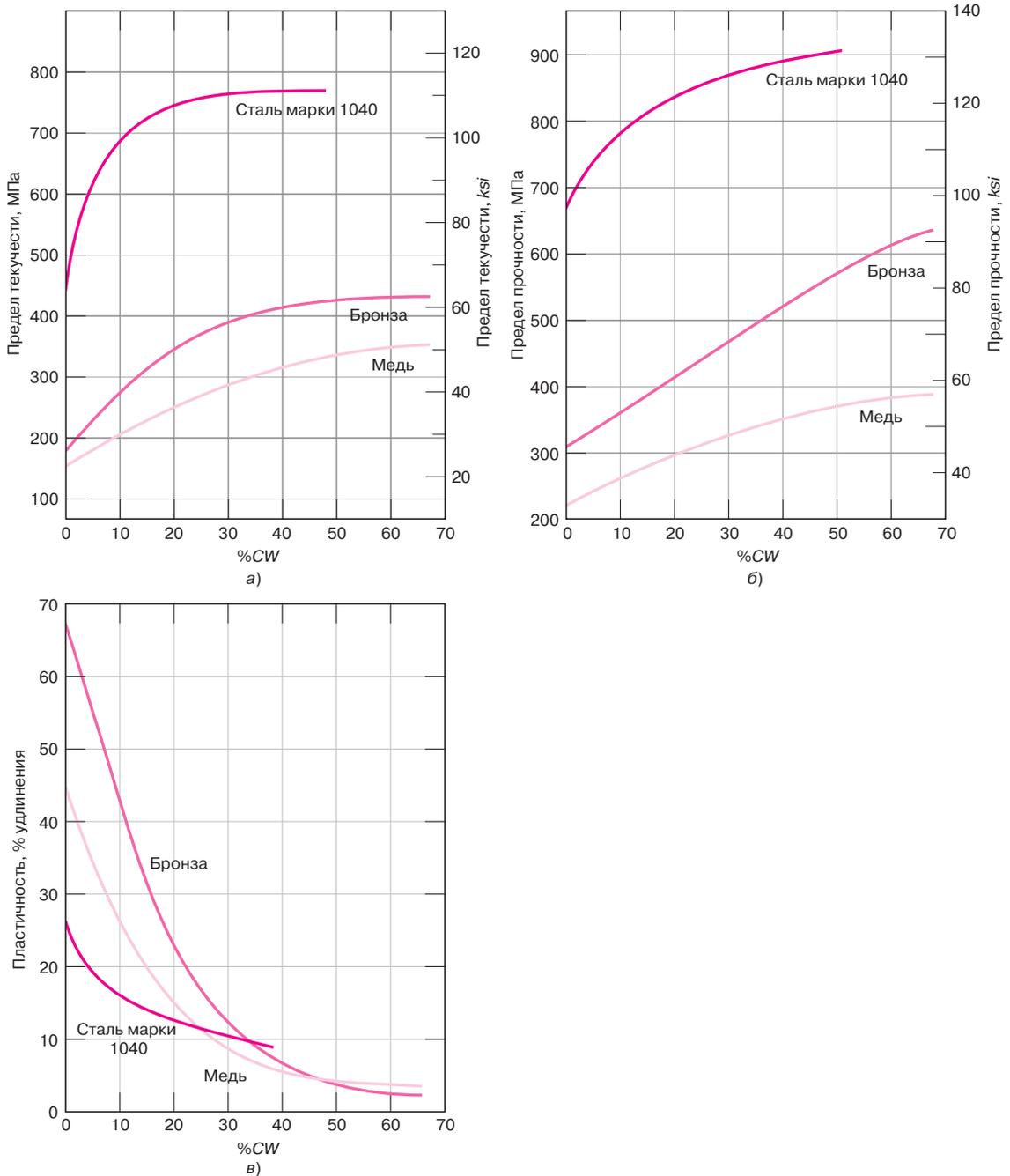
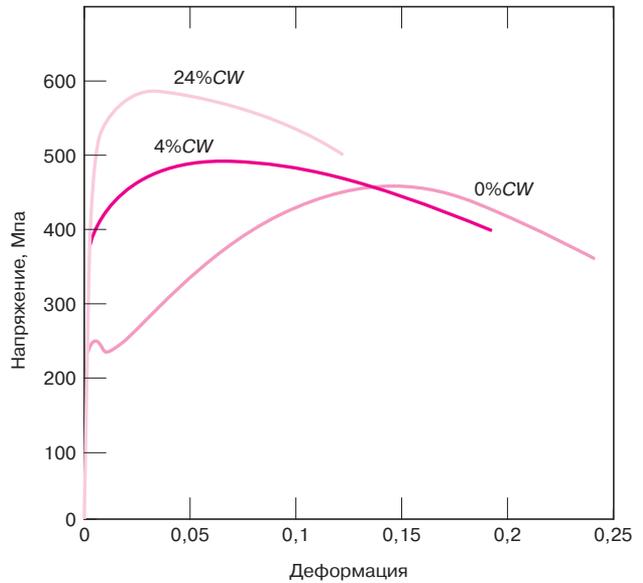


Рис. 8.19. Результаты изменения предела текучести (а), предела прочности (б) и пластичности (в) для стали марки 1040, бронзы и меди (заимствовано из *Metals Handbook: Properties and Selections: Iron and Steel. Vol. 1, 9th Edition.*, B. Bardes (Editor), American Society for Metals, 1978, p. 226, and *Metals Handbook: Properties and Selections: Nonferrous Alloys and Pure Metals. Vol. 2, 9th edition.* H. Baker (Managing Editor), American Society for Metals, 1979, p. 276 and 327)

Контрольный вопрос 8.4

Можно ли ожидать эффекта деформационного упрочнения для кристаллического керамического материала в результате его деформирования при комнатной температуре? Почему?

Рис. 8.20. Деформационные кривые низкоуглеродистой стали при трех значениях показателя %CW: 0, 4 и 24



ЗАДАЧА 8.2. Определение предела прочности и пластичности для образцов меди, подвергнутых холодной обработке.

Рассчитайте, какими будут предел прочности и пластичность (в %EL) цилиндрического образца меди, если он был подвергнут холодной обработке, в результате которой его диаметр уменьшился от 15,2 до 12,2 мм (от 0,60 до 0,40 дюйма).

Решение

Прежде всего следует оценить меру холодной обработки, в результате которой произошло указанное изменение диаметра цилиндрического образца. Для этого воспользуемся уравнением (8.8):

$$\%CW = \frac{\left(\frac{15,2}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{12,2}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{15,2}{2}\right)^2 \pi} \cdot 100 = 35,6\%.$$

Величина предела текучести определяется непосредственно по кривой, приведенной для меди на рис. 8.19, б. Из него получаем, что предел текучести должен быть равен 340 МПа (50 000 psi). Согласно рис. 8.19, в, пластичность при %CW = 35,6% составляет около 7%EL.

Таким образом, суммируя результаты предшествующего обсуждения, можно предложить три возможных способа повышения прочности однофазных металлических сплавов — уменьшение размеров зерен, образование твердых растворов и деформационное упрочнение. Конечно, эти три способа могут использоваться и совместно. Например, сплав, образованный твердым раствором, может быть дополнительно подвергнут деформационному упрочнению.

Следует также заметить, что эффекты, обусловленные измельчением зерен и деформационным упрочнением, могут быть устранены или, по крайней мере, значительно ослаблены, высокотемпературной обработкой (разделы 8.12 и 8.13). Однако такая обработка не влияет на эффект, достигнутый путем образования твердого раствора.

Упругое восстановление, рекристаллизация и рост зерен

Как обсуждалось в предыдущем параграфе настоящей главы, пластические деформации поликристаллического металлического образца при температурах, существенно более низких, чем температура плавления, приводят к микроструктурным преобразованиям, которые влияют на изменения свойств материала. Производимые при такой обработке металла изменения состоят в следующем: 1) изменении формы зерен — раздел 8.7; 2) деформационном упрочнении — раздел 8.11 и 3) увеличении плотности дислокаций — раздел 8.4. Некоторая доля энергии, затрачиваемая при деформировании, сохраняется в материале в виде упругой энергии, связанной с областями растяжения, сжатия и сдвига в областях, окружающих вновь образующиеся дислокации (раздел 8.4). Кроме того, к другим последствиям пластических деформаций относятся изменения электропроводности (раздел 12.8) и коррозионной стойкости.

Рассмотренные изменения свойств металла могут быть возвращены к исходному состоянию, которое существовало до механической обработки, путем термического воздействия (иногда называемого отжигом). Такой возврат свойств к исходному состоянию обусловлен двумя процессами, происходящими при повышенной температуре — *упругим восстановлением* и *рекристаллизацией*, которые могут сопровождаться ростом зерен.

8.12. УПРУГОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

В процессе **упругого восстановления** запасенная часть энергии деформирования высвобождается путем перемещения дислокаций (в отсутствие приложенных внешних напряжений). Этот процесс связан с усиленными движениями атомов при повышенной температуре. При этом вследствие уменьшения запасенной энергии происходит некоторое уменьшение числа дислокаций и изменение их конфигураций (подобно тому, как это показано на рис. 5.13). Как результат упругого восстановления электро- и теплопроводность и некоторые иные свойства материала возвращаются к своим первоначальным значениям, существовавшим до холодной обработки материала.

упругое восстановление

8.13. РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Даже после полного завершения упругого восстановления зерна находятся в повышенном энергетическом состоянии. **Рекристаллизация** представляет собой процесс формирования нового состояния, происходящего в условиях, когда деформации отсутствуют, а зерна имеют примерно одинаковые размеры в разных направлениях. В результате плотность дислокаций снижается, а материал возвращается в энергетическое состояние, в котором он был до начала холодной обработки. Движущей силой, в результате которой происходит образование новой структуры, является разность внутренней энергии между напряженным и ненапряженным состоянием материала. Новые зерна возникают из очень маленьких зародышей, и они растут до тех пор, пока они не поглотят весь родительский материал. Этот процесс связан с диффузией, происходящей на коротких расстояниях. Отдельные стадии рекристаллизации представлены на серии микрофотографий 8.21, *a–z*. Рекристаллизация начинается с образования небольших зерен. Поэтому рекристаллизация может быть использована для получения более мелкозернистой структуры.

рекристаллизация

Механические свойства материала в процессе рекристаллизации возвращаются к тем уровням, которые существовали до начала холодной обработки. Таким образом, металл становится более мягким, менее прочным и еще более пластичным. Разработаны конкретные технологические режимы термической обработки металлов, которые позволяют осуществлять рекри-

сталлизацию с целью достижения требуемых механических характеристик материала (раздел 14.5).

Глубина рекристаллизации зависит как от температуры, так и от продолжительности процесса. Степень (или доля) рекристаллизации увеличивается со временем, как это можно заметить на микрофотографиях, приведенных на рис. 8.21, *a–z*. Более подробная информация относительно зависимости глубины рекристаллизации от продолжительности процесса приведена в конце раздела 11.3.

Влияние температуры на процесс рекристаллизации иллюстрирует рис. 8.22, на котором показаны зависимости предела прочности и пластичности бронзы (при комнатной температуре) от температуры и для постоянной температуры термообработки в течение одного часа. На этих рисунках также схематично представлена структура зерен, соответствующая различным стадиям процесса.

температура рекристаллизации

Поведение того или иного металлического сплава при рекристаллизации иногда характеризуют **температурой рекристаллизации**, температурой, при которой процесс полностью завершается за один час. Так, температура рекристаллизации для бронзы, согласно рис. 8.22, составляет 450 °C (850 °F). Как правило, определенная таким образом температура рекристаллизации лежит между $1/3$ и $1/2$ от температуры плавления металла или сплава. Точное значение этой температуры зависит от нескольких факторов, в частности от интенсивности холодной обработки и чистоты сплава. Увеличение степени холодной обработки приводит к росту скорости рекристаллизации, так что при этом температура рекристаллизации понижается, приближаясь к некоторой постоянной или предельной величине при больших деформациях. Этот эффект показан на рис. 8.23. Именно такое предельное значение минимальной температуры рекристаллизации обычно указывается в литературе.

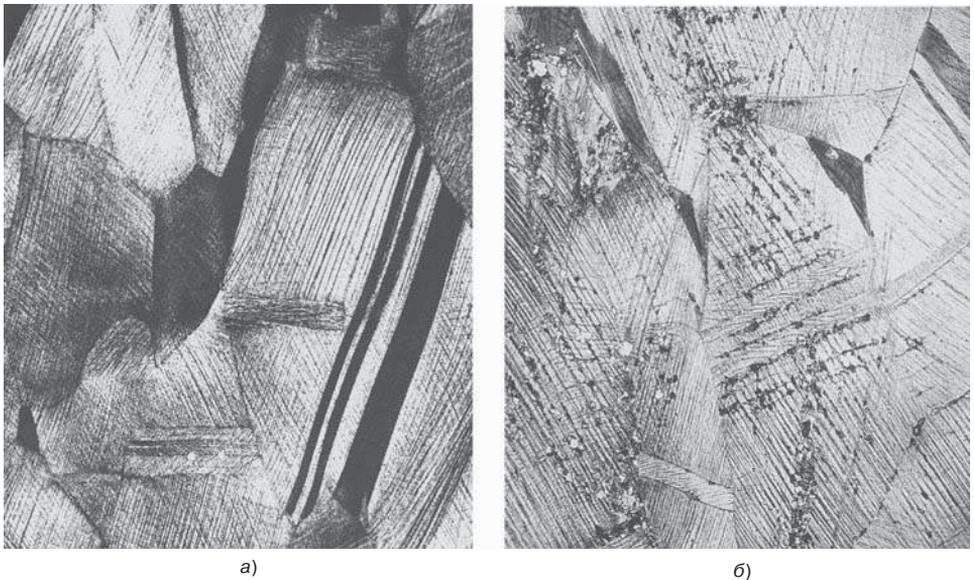


Рис. 8.21. Микрофотографии, показывающие последовательные стадии процесса рекристаллизации и роста зерен бронзы: *a* — структура зерен, полученная в результате холодной обработки при %CW = 33%; *b* — начальная стадия рекристаллизации после отжига в течение 3 с при 580 °C (1075 °F). Очень маленькие зерна — это те, в которых начался процесс рекристаллизации; *в* — частичное замещение зерен, полученных в результате холодной обработки, на рекристаллизованные зерна (4 с при 580 °C); *г* — завершение рекристаллизации (8 с при 580 °C); *д* — рост зерен в течение 15 мин при 580 °C; *е* — рост зерен в течение 10 мин при 700 °C (1290 °F). Увеличение на всех микрофотографиях $\times 75$ (микрофотографии представлены с разрешения J. E. Burke, General Electric Company.)

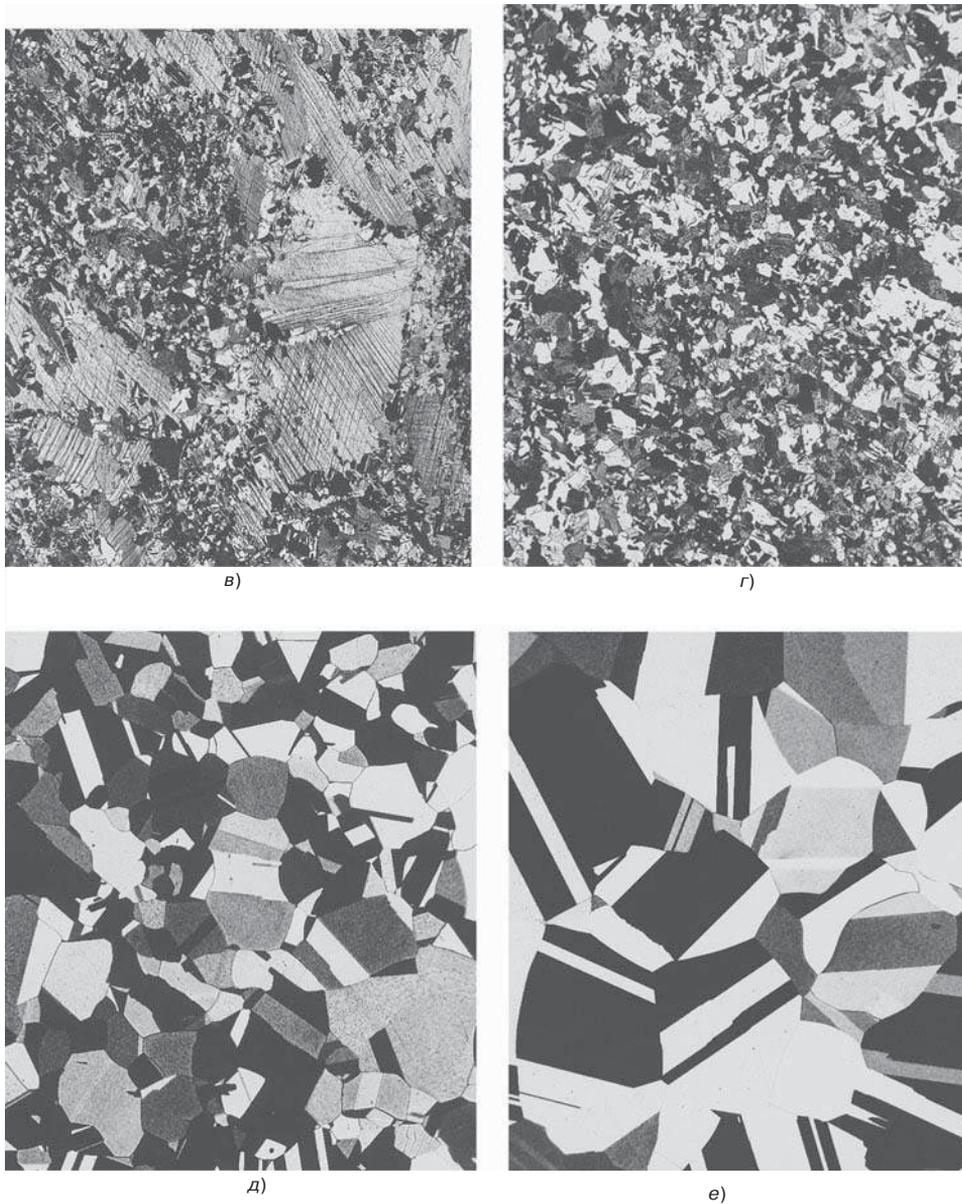


Рис. 8.21
(окончание)

Существует также некоторый минимальный порог интенсивности холодной обработки, ниже которого рекристаллизация вообще не может происходить. Как показано на рис. 8.22, этот порог заключен между значениями 2 и 20%.

Процесс рекристаллизации происходит более быстро в чистых металлах по сравнению со сплавами. При рекристаллизации имеет место перемещение границ зерен, поскольку образуются и растут новые зерна. Считается, что атомы примесей обычно собираются на границах зерен и взаимодействуют с ними таким образом, что это ограничивает подвижность на границе зерен. В результате это приводит к уменьшению скорости рекристаллизации и повышению температуры рекристаллизации. Иногда это проявляется весьма заметным образом. Для чистых металлов обычно выполняется правило: температура рекристаллизации составляет $0,4 T_{\text{п}}$, где $T_{\text{п}}$ — равновесная температура плавления, выраженная в абсолютных единицах. Значения темпера-

Рис. 8.22. Влияние температуры отжига (при длительности процесса термообработки один час) на предел прочности и пластичность бронзы. Также показан характерный вид зерен при различной длительности отжига. Структура зерен при упругом восстановлении и рекристаллизации показана схематично (заимствовано из *G. Sachs, K.R. van Horn, Practical Metallurgy, Applied Metallurgy and Industrial Processing of Ferrous and Nonferrous Metals and Alloys. American Society for Metals, 1940, p. 139*)

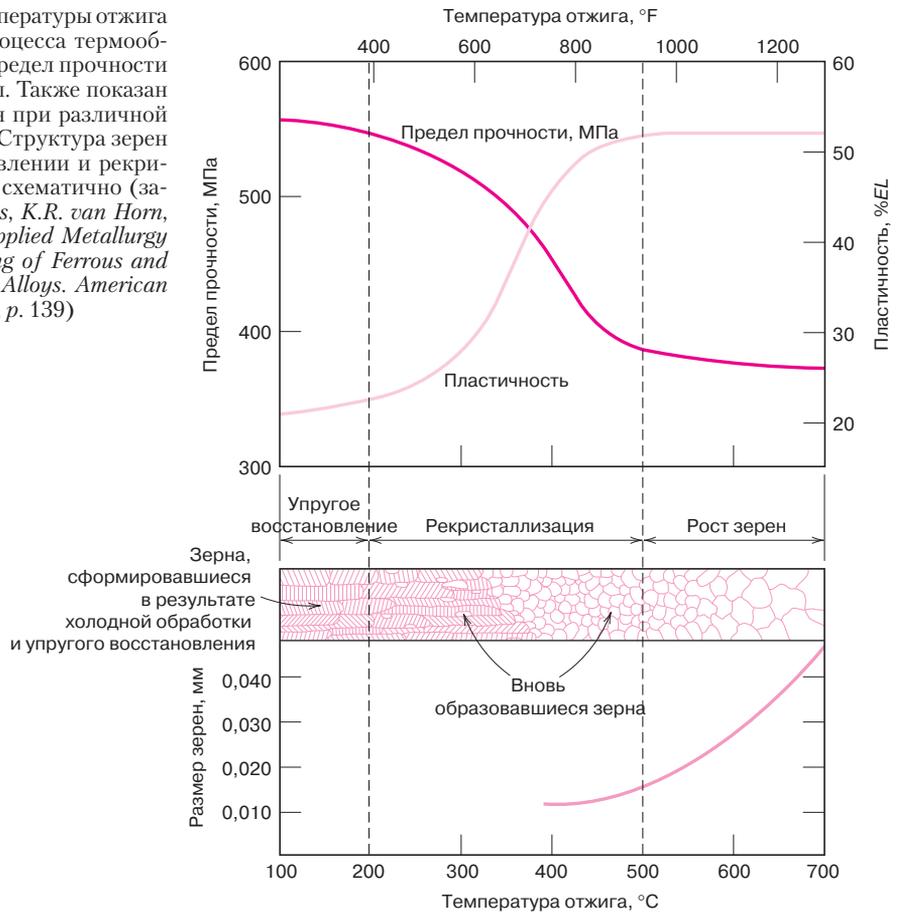
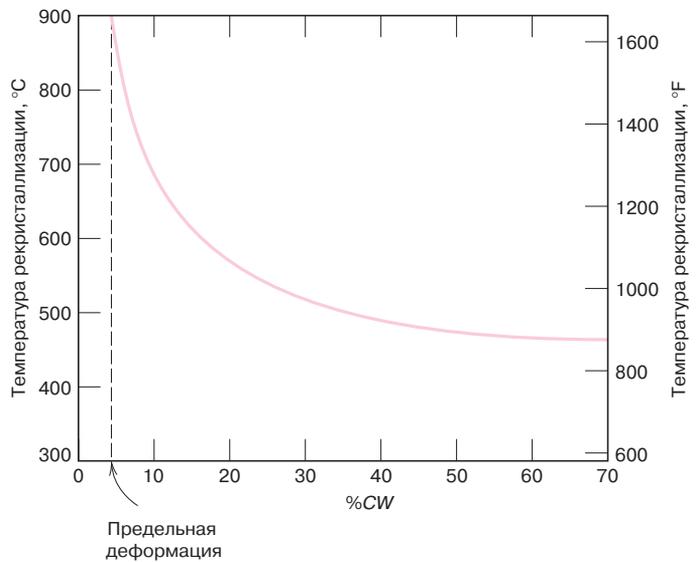


Рис. 8.23. Изменение температуры рекристаллизации в зависимости от интенсивности холодной обработки для железа. При холодной обработке, меньшей примерно 5%CW, рекристаллизация не происходит



тур плавления и рекристаллизации для ряда металлов и сплавов приведены в табл. 8.2.

Обработку металлов методом создания пластических деформаций часто проводят при температурах, превышающих температуру рекристаллизации. Этот процесс, описанный в разделе 14.2, называют *горячей обработкой*. В этом случае материал остается относительно мягким и пластичным, поскольку при горячей обработке не происходит деформационного упрочнения, так что сохраняется возможность больших деформаций.

Контрольный вопрос 8.5

Кратко объясните, почему процесс деформационного упрочнения некоторых металлов (например, свинца или олова) не происходит при их деформировании при комнатной температуре.

Контрольный вопрос 8.6

Может ли процесс рекристаллизации происходить в керамических материалах? Почему да или почему нет?

Таблица 8.2. Температуры рекристаллизации и плавления для ряда металлов и сплавов.

Металл	Температура рекристаллизации		Температура плавления	
	°C	°F	°C	°F
Свинец	-4	25	327	620
Олово	-4	25	232	450
Цинк	10	50	420	788
Алюминий (99,999 %вес.)	80	176	660	1220
Медь (99,999 %вес.)	120	250	1085	1985
Бронза (60 Cu – 40 Zn)	475	887	900	1652
Никель (99,99 %вес.)	370	700	1455	2651
Железо	450	840	1538	2880
Вольфрам	1200	2500	3410	6170

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ 8.1

Процедура определения уменьшения диаметра

Предполагается, что цилиндрический стержень из бронзы, не подвергнутый холодной обработке, с начальным диаметром 6,4 мм (0,4 дюйма) должен быть тем, чтобы уменьшить его поперечное сечение. Необходимо, чтобы предел текучести после вытяжки был не меньше 345 МПа (50 000 psi), а пластичность превышала 20 %EL. Кроме того, конечный диаметр после вытяжки должен составлять 5,1 мм (0,20 дюйма).

Опишите, каким образом может быть достигнут требуемый результат.

Решение

Рассмотрим последовательность операций (в терминах предела текучести и пластичности) холодной вытяжки, при которых диаметр стержня может уменьшиться с 6,4 (ниже обозначается как d_0) до 5,1 мм (ниже – d_f).

ПРИМЕР КОНСТРУИРОВАНИЯ 8.1 (окончание)

Величина %CW рассчитывается по формуле (8.8):

$$\%CW = \frac{\left(\frac{d_0}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{d_i}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{d_0}{2}\right)^2 \pi} \cdot 100 = \frac{\left(\frac{6,4}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{5,1}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{6,4}{2}\right)^2 \pi} \cdot 100 = 36,5 \%CW.$$

Из рис. 8.19, *а* и *б* следует, что после выполнения указанной операции предел текучести оказывается равным 410 МПа (60 000 *psi*), а пластичность 8 %*EL*, соответственно.

Далее, свойства материала можно изменить, сохраняя полученный диаметр, путем рекристаллизации при повышенной температуре. Эта вторичная операция позволит достичь требуемых значений механических характеристик.

Вновь обращаясь к рис. 8.19, *а*, находим, что для достижения заданного предела текучести 345 МПа необходимо, чтобы холодная обработка составляла 20 %CW. При этом из рис. 8.19, *в* следует, что пластичность, превышающая 29 %*EL*, может быть достигнута только если холодная обработка соответствует не более 23 %CW. Поэтому на заключительной стадии обработки деформация должна лежать между 20 %CW и 23 %CW. Примем среднее из этих значений, т. е. 21,5 %CW, и затем найдем конечное значение диаметра исходя из того, что теперь за начальное значение d'_0 следует принять величину, соответствующую конечному значению диаметра на первой стадии вытяжки. Тогда составляем следующее уравнение:

$$21,5\%CW = \frac{\left(\frac{d'_0}{2}\right)^2 \pi - \left(\frac{5,1}{2}\right)^2 \pi}{\left(\frac{d'_0}{2}\right)^2 \pi} \cdot 100.$$

Решая это уравнение относительно d'_0 , получим:

$$d'_0 = 5,8 \text{ мм (0,226 дюйма)}.$$

8.14. РОСТ ЗЕРЕН**рост зерен**

После завершения процесса рекристаллизации зерна, свободные от напряжений, продолжают расти, если металл продолжает выдерживаться при высокой температуре (рис. 8.21, *з-е*). Это явление называется **рост зерен**. Зерна могут увеличиваться в размерах безотносительно упругого восстановления или рекристаллизации. Это явление присуще любым поликристаллическим материалам — металлам, а также керамикам.

Существование дополнительного источника энергии, связанного с границами зерен, обсуждалось в разделе 5.8. По мере увеличения размера зерен общая площадь границ уменьшается, что приводит к соответствующему уменьшению поверхностной энергии. Именно это является движущей силой процесса роста зерен.

Увеличение размера зерен происходит путем миграции материала с их границ. Очевидно, что не все зерна могут увеличиваться в размерах; зерна большего размера растут за счет маленьких зерен, которые при этом сжимаются. Поэтому средний размер зерен увеличивается во времени, и в каждый данный момент времени существует распределение зерен по их размерам. Движение границ представляет собой диффузию атомов, переходящих с одной границы на другую, на короткие расстояния. Направления, в которых происходит рост зерен и диффузия атомов, противоположны друг другу, как это показано на рис. 8.24.

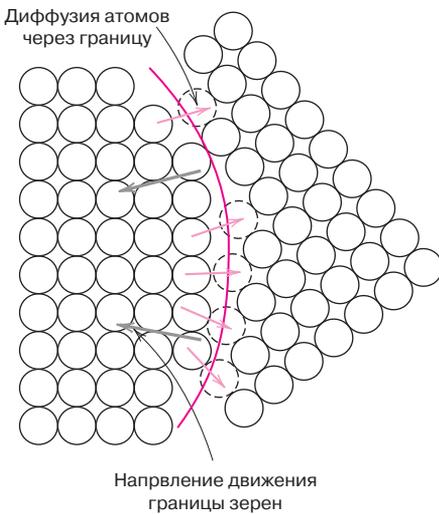


Рис. 8.24. Схема, иллюстрирующая рост зерен, происходящий путем диффузии атомов (заимствовано из *L. Van Vlack, Elements of Materials Science and Engineering, 6th ed. 1989, p. 221.* Воспроизведено с разрешения *Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ.*)

Увеличение диаметра зерен d многих поликристаллических материалов во времени t описывается уравнением вида

$$d^n - d_0^n = Kt, \quad (8.9)$$

Зависимость размера зерен от времени

где d_0 — начальный диаметр зерна в момент времени $t = 0$; K и n — константы, не зависящие от времени. Как правило экспонента n равна или больше 2.

Пример зависимости размера зерен бронзы от времени при различных температурах показан на рис. 8.25 в логарифмических координатах. При низких температурах графики линейны. По мере увеличения температуры процесс роста зерен ускоряется; это отражается в смещении кривых в сторону больших значений диаметра зерна. Этот факт объясняется ускорением диффузии при повышении температуры.

Механические свойства мелкозернистых материалов при низких температурах, как правило, превосходят свойства крупнозернистых материалов, т. е. их прочность и твердость материала выше. Если зернистая структура однофазного сплава такова, что размер зерен превышает желаемый уровень, то уменьшить размер зерен можно пластическим деформированием с последующей термической обработкой (отжигом), как это было описано выше.

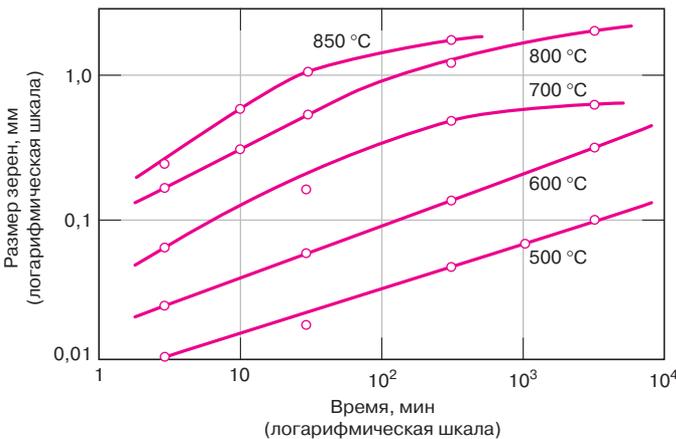


Рис. 8.25. Зависимость размера зерен бронзы от времени при различных температурах в логарифмических координатах. (Заимствовано из *J. E. Burke, «Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals.» Reprinted with permission from Metallurgical Transactions, Vol.180, 1949, публикация The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania.*)

МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Хотя в большинстве случаев керамические материалы разрушаются хрупко и не способны к пластическим деформациям, все же стоит дать краткое описание механизма их деформаций. Пластические деформации в кристаллических и некристаллических керамиках развиваются по-разному, что и будет рассмотрено ниже.

8.15. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КЕРАМИКИ

Развитие пластических деформаций в кристаллических керамиках происходит так же, как и в металлах, т. е. путем перемещения дислокаций. Одной из причин, объясняющих твердость и хрупкость керамик, является трудность скольжения (т. е. движения дислокаций). В кристаллических керамиках, в которых атомы связаны преимущественно ионными силами, имеется очень ограниченное число систем скольжения (кристаллографических плоскостей и направлений в пределах этих плоскостей), пригодных для перемещения дислокаций. Это является следствием электрических зарядов, которые несут ионы. Поскольку одноименно заряженные ионы расположены в непосредственной близости друг от друга, скольжение чрезвычайно затруднено из-за действия сил отталкивания между ионами. Такая проблема не существует в металлах, поскольку все атомы в них электрически нейтральны.

Таким образом, скольжение в керамиках, в которых все связи сильно ковалентны, скольжение ограничено и эти материалы хрупкие по следующим причинам: 1) ковалентные связи относительно сильные; 2) имеется очень ограниченное число систем скольжения; 3) структуры, образуемые дислокациями, имеют сложный характер.

8.16. НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КЕРАМИКИ

Пластические деформации в некристаллических керамиках не могут происходить путем перемещения дислокаций, поскольку атомная структура этих материалов нерегулярна. Такие керамики могут деформироваться пластически по механизму *вязкого течения*, присущему жидкостям. При этом скорость деформации пропорциональна приложенному напряжению. Под действием приложенного внешнего напряжения атомы скользят друг по другу, что осуществляется путем разрушения и восстановления межатомных связей. При этом не существует какого-либо предпочтительного направления, в котором этот механизм может реализоваться, в отличие от механизма движения дислокаций. Характер перемещения при течении на макрокопическом уровне иллюстрирует рис. 8.26.

Характеристическим свойством материала при вязком течении служит величина **вязкости**, которая для некристаллических материалов является мерой сопротивления деформациям. Движение вязких жидкостей возникает вследствие приложения касательных напряжений к одной из двух параллельных плоскостей, между которыми находится жидкость. Вязкость представляет собой отношение касательных напряжений к изменению скорости dv на расстоянии dx в направлении, перпендикулярном этим плоскостям, т. е.

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dx}. \quad (8.10)$$

Это определение вязкости поясняет рис. 8.26.

Единица измерения вязкости – Пуаз (Пз) или Паскаль·с (Па·с). 1 Пуаз равен 1 дин·с/см², а 1 Па·с = 1 Н·с/см². таким образом,

$$10 \text{ Пуаз} = 1 \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

ВЯЗКОСТЬ

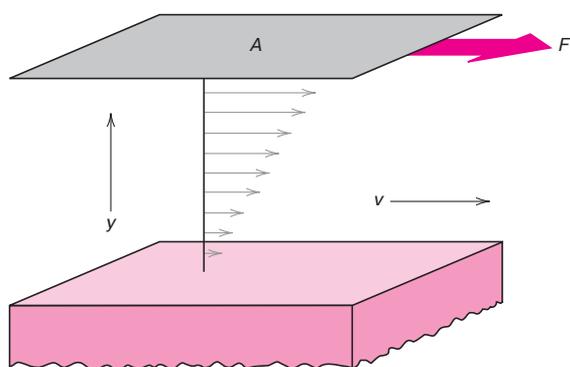


Рис. 8.26. Модель вязкого течения жидкости или текущей стеклообразной среды под действием приложенного напряжения

Вязкость жидкостей относительно невелика. Например, вязкость воды при комнатной температуре равняется 10^{-3} Па·с. Вязкость стекол при комнатной температуре, напротив, исключительно велика, что обусловлено сильными межмолекулярными взаимодействиями. При повышении температуры эти связи ослабевают, и скольжение, или течение, атомов или ионов становится возможным вследствие снижения вязкости. Подробному обсуждению температурной зависимости вязкости жидкостей и стекол посвящен раздел 14.7.

МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И УПРОЧНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Понимание механизмов деформации полимеров необходимо для того, чтобы иметь возможность целенаправленно регулировать механические свойства этих материалов. В этом отношении заслуживает внимание создание моделей деформации двух типов полимеров — частично кристаллических и аморфных. Часто рассматриваются механизмы, обуславливающие жесткость и прочность частично кристаллических полимеров. Упругие и пластические свойства полимеров рассматриваются в последующих разделах книги, а методы упрочнения полимерных материалов подробно обсуждаются в разделе 8.18. Следует также заметить, что эластомеры обладают особыми упругими свойствами, что заслуживает отдельного рассмотрения.

8.17. УПРУГОСТЬ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Многие частично кристаллические полимеры в твердом состоянии обладают сферолитной структурой, как это было описано в разделе 4.12. Кратко это можно сформулировать следующим образом. Каждый сферолит состоит из многочисленных лент, или ламелей, образованных сложенными цепями. Эти ламели расходятся из единого центра. От ламелей отделены области аморфного материала (рис. 4.13). Соседние ламели соединены проходными цепями, которые пересекают эти аморфные области.

Механизм упругих деформаций

Как и в случае других материалов, упругие деформации полимеров происходят при относительно низких уровнях напряжений на деформационной кривой (рис. 7.22). Упругие деформации появляются вследствие растяжения макромолекулярных цепей в аморфных областях в направлении действующей силы. Этот процесс схематично представлен на рис. 8.27 как стадия 1 применительно к двум соседним ламелям, образованным сложенными цепями, и аморфной прослойке между ними. Продолжение деформаций на

стадии 2 происходит путем изменений, происходящих как в аморфных, так и ламелярных областях. Цепи, находящиеся в аморфных областях, продолжают распрямляться и вытягиваться в направлении действия приложенной силы, в то время как цепи, входящие в ламели, изгибаются и растягиваются, преодолевая сопротивление сильных ковалентных связей в пределах ламелярных кристаллитов. Это приводит к незначительному обратимому увеличению толщины ламелярных кристаллитов, как это обозначено на рис. 8.27, в величиной Δt .

Поскольку частично кристаллические полимеры состоят как из кристаллических, так и аморфных областей, они могут рассматриваться в этом смысле как композиционные материалы. Поэтому их модуль упругости может рассматриваться как комбинация модулей упругости аморфных и кристаллических областей.

Механизм пластических деформаций

Переход от упругих к пластическим деформациям начинается на стадии 3, показанной на рис. 8.28. (Обратите внимание, что рис. 8.27, в идентичен рис. 8.28, а.) На этой стадии соседние цепи в ламели скользят друг по другу (рис. 8.28, б.) Это приводит к тому, что ламели наклоняются и складки цепей постепенно ориентируются вдоль направления приложения нагрузки. Движение цепей ограничивается более слабыми вторичными, или вандерваальсовыми силами.

На стадии 4 (рис. 8.28, в) сегменты, входящие в кристаллические блоки, отделяются от ламели вместе с сегментами, относящимися к другой ламели и связанными проходными цепями. На заключительной стадии 5 (рис. 8.28, г) кристаллические блоки и проходные цепи ориентируются вдоль направления вытяжки. Таким образом, при больших растягивающих деформациях происходит переход частично кристаллического полимера в высоко ориентированное состояние. Этот процесс ориентации называется **вытяжкой**, и он служит для улучшения механических свойств полимерных волокон и пленок (подробнее см. в разделе 14.15).

В процессе растяжения при относительно небольших степенях деформации происходит изменение формы сферолита. Однако при больших деформациях структура сферолита полностью распадается. Процессы, показанные на рис. 8.28, до некоторой степени обратимы. Это означает, что если растяжение остановить на некоторой стадии, а затем образец нагреть до температуры, близкой к температуре плавления (т. е. отжечь), то материал сможет рекристаллизоваться и вновь образовать сферолитную структуру. При этом произойдет усадка, и образец почти полностью вернется к своим первоначальным размерам, которые он имел до начала растяжения. Степень, до которой происходит возврат формы и восстановление первоначальной структуры зависят от созданной при растяжении деформации и температуры отжига.

8.18. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Механические свойства частично кристаллических полимеров зависят от ряда факторов. Выше обсуждалось влияние температуры и скорости деформации на деформационные свойства полимеров (раздел 7.13, рис. 7.24). Так, увеличение температуры и снижение скорости деформации приводят к уменьшению модуля упругости, уменьшению и возрастанию пластичности.

Кроме того, на механические свойства (т. е. на модуль упругости и прочность) полимеров влияют некоторые структурные факторы и условия переработки. Возрастание прочности достигается тогда, когда каким-либо

ВЫТЯЖКА

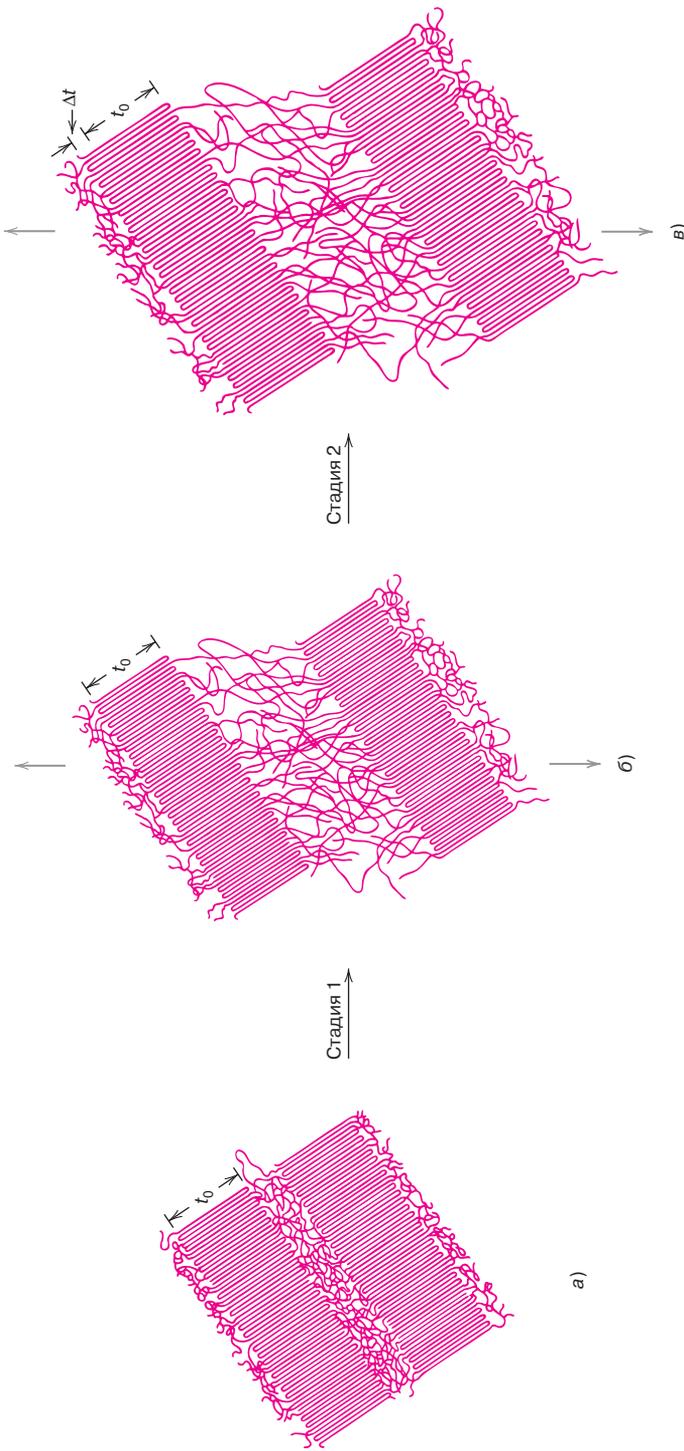


Рис. 8.27. Последовательные стадии развития упругих деформаций в частично кристаллических полимерах: *a* — две соседние ламели и занимающий промежуточный объем между ними аморфный материал до начала деформации; *б* — удлинение проходных цепей между ламелями на первой стадии деформации; *в* — увеличение толщины ламелей (носящее обратимый характер), происходящее вследствие изгибания и растяжения цепей в пределах кристаллических областей (заимствовано из *J. M. Schulz, Polymer Materials Science, 1st Edition, 1974, p. 500, 501*. Воспроизведено с разрешения *Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ*)

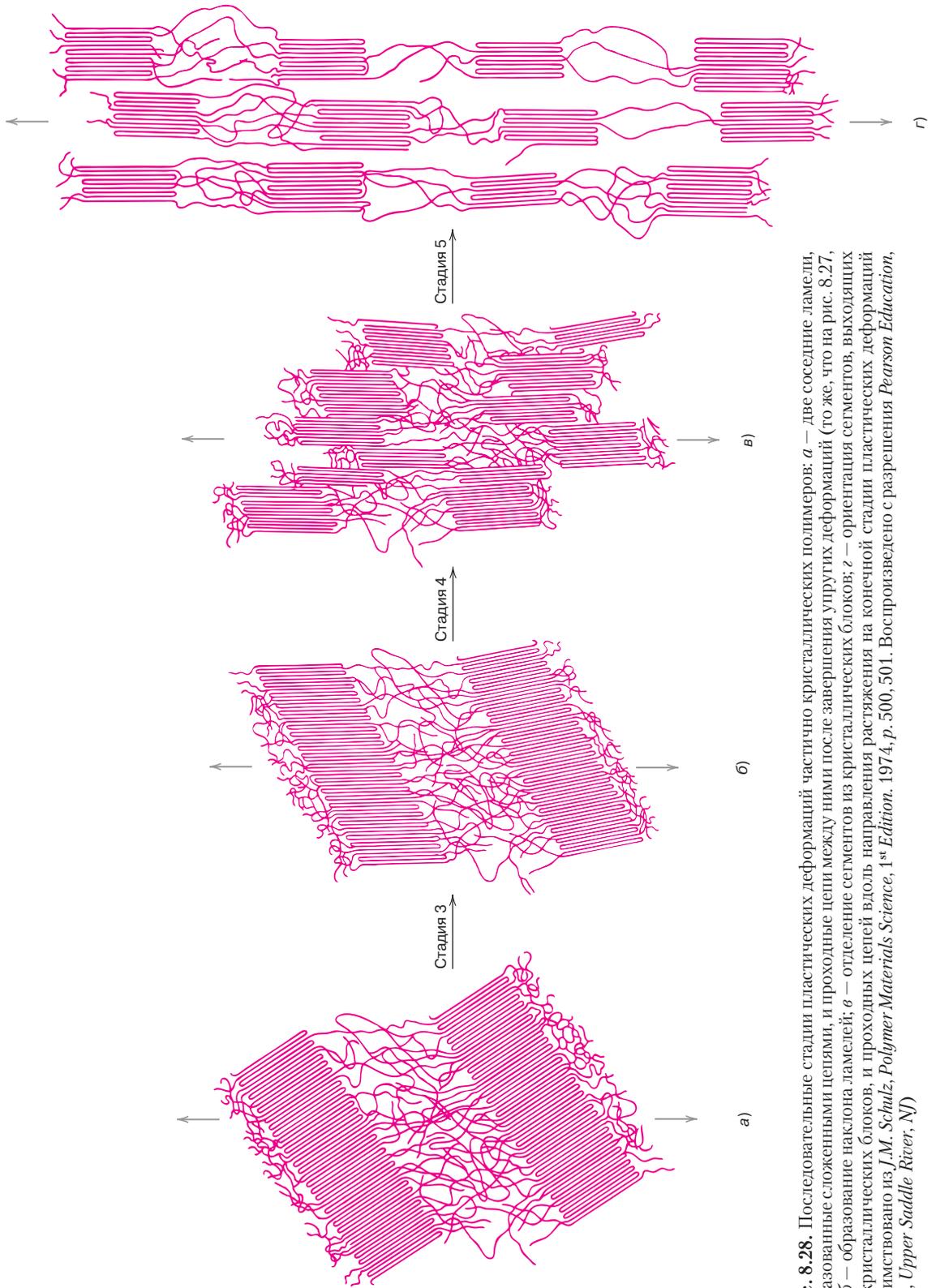


Рис. 8.28. Последовательные стадии пластических деформаций частично кристаллических полимеров: а — две соседние ламели, образованные сложенными цепями, и проходящие цепи между ними после завершения упругих деформаций (то же, что на рис. 8.27, в); б — образование наклона ламели; в — отделение сегментов из кристаллических блоков; г — ориентация сегментов, выходящих из кристаллических блоков, и проходящих цепей вдоль направления растяжения на конечной стадии пластических деформаций (Замствовано из J.M. Schulz, *Polymer Materials Science*, 1st Edition, 1974, p. 500, 501. Воспроизведено с разрешения Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ)

образом ограничиваются процессы, показанные на рис. 8.28. Например, образование большого количества переплетений или возрастание интенсивности межмолекулярных связей препятствуют молекулярным движениям. Следует заметить, что даже вторичные межмолекулярные (вандерваальсовы) связи, хотя они много слабее чем первичные ковалентные связи, все же оказывают существенное влияние на свойства полимера в силу своей многочисленности. Модуль упругости значительно возрастает по мере увеличения прочности межмолекулярных связей и степени распрямления цепей. Таким образом, полимеры, в которых имеются полярные группы, образуют более сильные межмолекулярные связи и, соответственно, у них модуль упругости выше. Ниже будут рассмотрены некоторые структурные и технологические факторы (в частности, роль молекулярного веса, степени кристалличности, предварительной вытяжки и термообработки) на механические свойства полимеров.

Молекулярный вес

Не существует прямой зависимости модуля упругости от молекулярного веса. Тем не менее для многих полимеров было обнаружено, что прочность возрастает по мере увеличения молекулярного веса. Зависимость предела прочности TS от среднечисленного молекулярного веса выражается формулой

$$TS = TS_{\infty} - \frac{A}{\bar{M}_n}, \quad (8.11)$$

где TS_{∞} — предельное значение прочности при растяжении, отвечающее полимеру с бесконечно большим молекулярным весом; A — константа.

Зависимость, описываемая формулой (8.11), объясняется возрастанием числа переплетений макромолекул по мере увеличения \bar{M}_n .

Для некоторых полимеров зависимость предела прочности от среднечисленного молекулярного веса

Степень кристалличности

Для данного полимера изменение степени кристалличности заметно сказывается на механических свойствах, поскольку она влияет на прочность вторичных межмолекулярных связей. В кристаллических областях, в которых соседние цепи плотно упакованы и располагаются упорядоченно параллельно друг относительно друга, возникают интенсивные вторичные межмолекулярные связи между сегментами соседних цепей. В аморфных областях действие этих связей гораздо более слабое, поскольку здесь цепи не параллельны друг другу. Как следствие, модуль упругости частично кристаллических полимеров довольно сильно зависит от степени кристалличности. Так, например, модуль упругости полиэтилена возрастает примерно на порядок при увеличении степени кристалличности от 0,3 до 0,6.

Далее, возрастание степени кристалличности приводит к повышению прочности. При этом наблюдается тенденция к увеличению хрупкости.

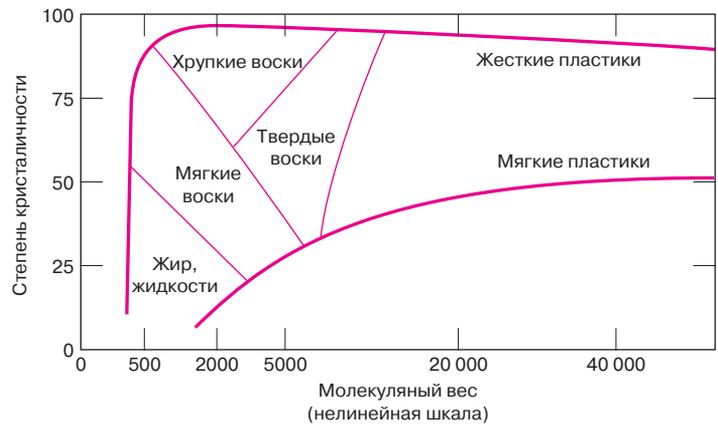
Влияние химических и структурных факторов (разветвленности, стереоизомерии цепи и т. п.) на степень кристалличности обсуждалось в главе 4.

Рисунок 8.29 иллюстрирует влияние как молекулярного веса, так и степени кристалличности на физические свойства полимера.

Предварительная вытяжка

Одним из наиболее важных технологических приемов, используемых в промышленности для повышения механической прочности и модуля упругости полимеров, является предварительное растяжение, называемое вытяжкой (этот прием также описан в разделе 8.17). Этот прием соответствует образованию шейки, схематически показанному на рис. 7.25, и отвечает образованию ориентированной структуры, как это показано на рис. 8.28, з. Если говорить

Рис. 8.29. Влияние степени кристалличности и молекулярной массы на физические характеристики полиэтилена (заимствовано из *R.B. Richards, Polyethylene – Structure, Crystallinity and Properties, J. Appl. Chem., 1, 370, 1951*)



о происходящем при этом изменении свойств, то предварительная вытяжка аналогична процессу деформационного упрочнения в металлах. Описанный прием представляет собой важный метод повышения жесткости и прочности материала, который широко используется в промышленности производства волокон и пленок. При вытяжке молекулярные цепи скользят друг по другу, так что создается высокая степень ориентации. При этом конформации молекулярных цепей оказываются такими, как схематично показано на рис. 8.28, з.

Степень распрямления макромолекул и увеличение жесткости зависят от величины деформации материала при растяжении. Следует также заметить, что свойства ориентированного полимера сильно анизотропны. Модуль упругости и прочность ориентированного полимера гораздо выше в направлении вытяжки по сравнению с поперечным направлением. Модуль упругости сильно растянутого полимера может до трех раз превышать модуль упругости полимера в исходном состоянии. В направлении под углом 45° к оси вытяжки значения модуля упругости минимальны; они могут составлять всего $1/5$ от исходной величины.

Прочность ориентированного материала, измеренная в направлении вытяжки, может увеличиться от 2 до 5 раз по сравнению с прочностью исходного образца. В то же время прочность, измеренная в поперечном направлении, будет составлять от $1/2$ до $1/3$ от прочности неориентированного полимера.

Если аморфный полимер был растянут при повышенной температуре, то его ориентированная структура может сохраниться только в результате резкого охлаждения образца до комнатной температуры. При этом удастся повысить прочность и жесткость полимера, как это описано в предыдущем параграфе. Если же полимер после вытяжки выдержать при повышенной температуре, то молекулярные цепи отрелаксируют и примут статистические конформации, характерные для недеформированного состояния. Как следствие этого вытяжка не окажет никакого влияния на механические свойства материала.

Термическая обработка

Термическая обработка (или отжиг) частично кристаллических полимеров может способствовать увеличению кристалличности, а также размеров и степени совершенства кристаллитов. При этом возможна также модификация сферолитной структуры. Для неориентированного полимера увеличение температуры отжига при сохранении постоянной продолжительности процесса приводит к следующим последствиям: 1) увеличивается модуль упругости; 2) возрастает предел текучести; 3) снижается пластичность. Обратите внимание, что отжиг полимеров приводит к результатам, противоположным

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Усаживающиеся полимерные пленки

Интересным примером термической обработки полимеров является получение термоусаживающихся пленок, используемых для упаковки. Такие пленки обычно изготавливают из поливинилхлорида, полиэтилена или других полиолефинов (например, многослойных чередующихся пленок полиэтилена и полипропилена). Такую пленку пластически деформируют до 20–300% при комнатной температуре для того, чтобы получить предварительно ориентированный материал. Изделие, которое нужно упаковать, заворачивают в такую пленку и сваривают по краям. Затем завернутое изделие нагревают до 100–150 °С, что приводит к усадке на 80–90% от первоначальной деформации. В итоге завернутое изделие оказывается без морщин и складок плотно упакованным в прозрачную пленку. Например, CD-диски и многие другие изделия, которые вы покупаете, упаковывают в термоусаживающуюся пленку.



На фотографии (сверху вниз) показано электрическое соединение, кусок термоусаживающейся пленки и конечный вид конструкции — пленка, обернутая вокруг контакта, которая при нагревании усаживается.

(Фотография *S. Tanner*)

Контрольный вопрос 8.7

Сравнивая указанную ниже пару полимеров, определите

- 1) можно или нет установить, для какого из этих полимеров модуль упругости выше;
- 2) если это возможно, то сопоставьте модули упругости и объясните основания для вашего ответа;
- 3) если это невозможно, объясните, почему это так:
 - синдиотактический полистирол со среднечисловым молекулярным весом, равным 400 000 г/моль;
 - изотактический полистирол со среднечисловым молекулярным весом 650 000 г/моль.

Контрольный вопрос 8.8

Сравнивая указанную ниже пару полимеров, определите

- 1) можно ли или нет установить, для какого из этих полимеров выше прочность при растяжении;
- 2) если это возможно, то укажите, прочность какого из этих полимеров выше и объясните основания для вашего ответа;
- 3) если это невозможно, объясните, почему это так:
 - синдиотактический полистирол со среднечисловым молекулярным весом, равным 600 000 г/моль;
 - изотактический полистирол со среднечисловым молекулярным весом 500 000 г/моль.

тем, которые обычно наблюдаются при отжиге металлов (см. раздел 8.13) — т. е. снижению прочности, размягчению и возрастанию пластичности.

Отжиг ориентированных полимерных волокон приводит к результатам, обратным наблюдаемым для неориентированного полимера, а именно модуль уменьшается с увеличением температуры отжига из-за того, что утрачи-

вается ориентация цепей и снижается степень кристалличности, поскольку кристаллизация была обусловлена деформациями полимера.

8.19. ДЕФОРМАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ

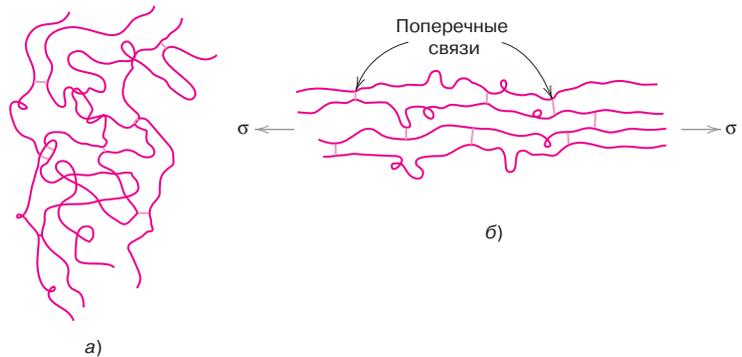
Эластомеры, подоно каучукам, могут выдерживать большие обратимые (высокоэластичные) деформации. Это означает, что такие материалы могут довольно сильно растягиваться и затем упруго возвращаться в исходное состояние. Этот эффект возможен из-за того, что полимерные цепи связаны поперечными связями, благодаря которым макромолекулярные цепи могут вернуться в исходные недеформированные конформации. Высокоэластическое поведение впервые наблюдали для натурального каучука. Однако впоследствии было синтезировано большое количество эластомеров, обладающих разнообразными свойствами. Типичная зависимость напряжения от деформации для эластомеров представлена на рис. 7.22 кривой *C*. Модуль упругости эластомеров мал и изменяется при увеличении деформации, поскольку зависимость напряжения от деформации для этих материалов нелинейна.

Эластомеры в недеформированном состоянии представляют собой аморфные вещества, состоящие из макромолекулярных цепей, связанных поперечными связями. При приложении растягивающего усилия цепи частично разворачиваются, раскручиваются и распрямляются, удлиняясь в направлении действия напряжений. Это явление иллюстрирует рис. 8.30. После снятия внешнего напряжения поведение цепей напоминает пружины, которые возвращаются в свои исходные состояния, а образец в целом принимает исходную форму.

Частично движущая сила, ответственная за упругое восстановление эластомеров, связана с термодинамическим фактором, называемым *энтропией*, которая представляет собой меру беспорядка в системе. Энтропия возрастает с увеличением беспорядка. При растяжении эластомера происходит распрямлении цепей, а система в целом становится более упорядоченной. При возвращении макромолекул в исходные состояния, характеризующиеся образованием перегибов и переплетений, энтропия системы возрастает. Энтропийный механизм упругости приводит к двум интересным явлениям. Во-первых, при растяжении температура деформированного эластомера возрастает. Во-вторых модуль упругости с повышением температуры увеличивается. То есть имеет место зависимость, противоположная наблюдаемой для других материалов (см. рис. 7.8).

Для того, чтобы полимер проявлял свойства эластомера, необходимо выполнение определенных условий, а именно: 1) полимер не должен легко кристаллизоваться, эластомеры представляют собой аморфные материалы, в которых макромолекулы естественным образом изгибаются, образуя клубки; 2) вращение относительно основных связей в макромолекулярной цепи

Рис. 8.30. Схема, иллюстрирующая, каким образом происходит деформирование макромолекул, связанных поперечными связями. *a* — полимер в исходном недеформированном состоянии; *б* — состояние полимера в процессе деформирования под действием приложенных напряжений (заимствовано из *Z.D. Jastrzembski, The Nature and Properties of Engineering Materials, 3rd Edition. 1987 John Wiley & Sons, New York.*)



должно быть относительно свободным с тем, чтобы цепь могла легко реагировать на приложенную нагрузку; 3) большие обратимые деформации эластомеров исключают возможность пластических деформаций. В дополнение к этому в эластомерах должны существовать поперечные связи между макромолекулами, ограничивающие их взаимное перемещение. Поперечные связи действуют как своеобразные якоря, связывающие цепи и предотвращающие их проскальзывание друг относительно друга. Роль таких связей показана на рис. 8.30.

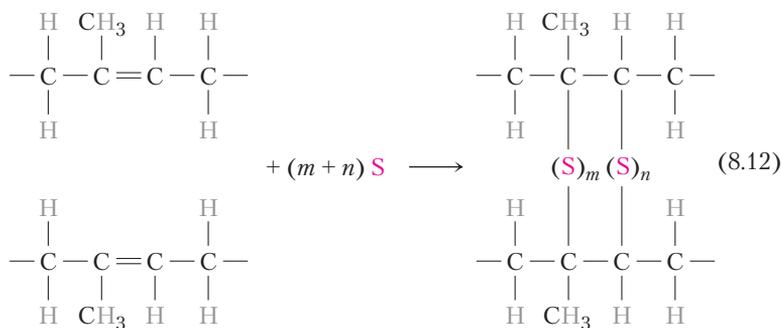
Поперечные связи во многих эластомерах создаются в ходе процесса, называемого вулканизацией, который будет рассмотрен ниже. Наконец, заключительным требованием к полимерам, проявляющим свойства эластомера должно быть то, что 4) они должны находиться выше температуры стеклования (раздел 11.16).

Самая низкая температура, при которой полимеры могут вести себя как эластомеры, лежит в диапазоне между -50 и -90 °C (-60 и -130 °F). При охлаждении ниже температуры стеклования эластомеры становятся хрупкими, так что в этом случае их деформационные свойства описываются кривой A на рис. 7.22.

Вулканизация

Процесс образования поперечных связей в эластомерах называется **вулканизацией**. Он состоит в осуществлении необратимых химических реакций, которые обычно проводятся при повышенных температурах.

В большинстве реакций вулканизации в качестве сшивающего агента используется сера, которую добавляют к нагреваемому эластомеру. Атомы серы связывают соседние цепи, образуя поперечные шивки. Эту реакцию можно представить следующим образом:



Согласно этой схеме образующиеся поперечные связи состоят из m и n атомов серы. В основной полимерной цепи сера реагирует с атомами углерода, которые до вулканизации образовывали двойные связи, но в результате реакции вулканизации они раскрываются и превращаются в одиночные связи.

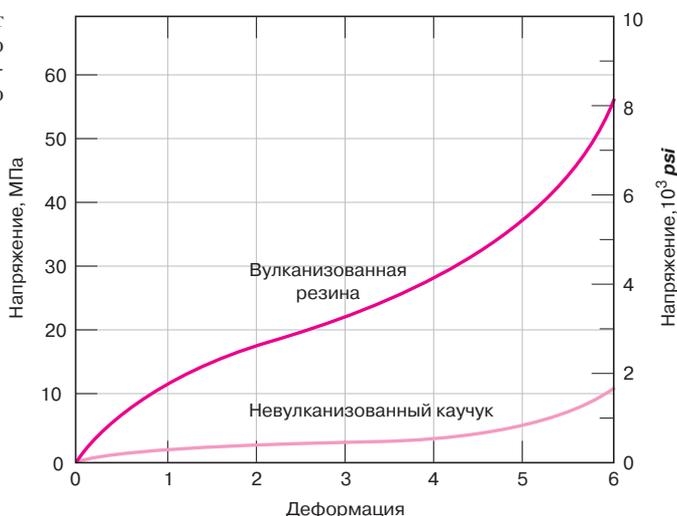
Невулканизованный каучук, который содержит очень небольшое число поперечных связей, представляет собой мягкий и липкий материал, не стойкий к износу. Вулканизация приводит к тому, что такие свойства материала, как упругость, прочность, сопротивление к деструкции под действием кислорода возрастают. Величина модуля упругости прямо пропорциональна плотности поперечных связей.

Деформационные кривые для невулканизованного каучука и вулканизованной резины показаны на рис. 8.31.

Для того чтобы получить резину, способную к большим обратимым деформациям, необходимо создать сравнительно небольшое количество поперечных связей, расположенных достаточно далеко друг от друга вдоль цепи.

вулканизация

Рис. 8.31. Зависимости напряжения от деформации для невулканизованного натурального каучука и вулканизованной резины при деформациях до 690%



Обычно для получения резин добавляют 1–5 частей серы на 100 частей каучука (по весу). Это соответствует образованию одной поперечной связи на каждые 10–20 атомов основной цепи. Увеличение содержания серы приводит к повышению твердости резины и снижению ее деформируемости. Таким образом, поскольку эластомеры всегда связаны сеткой поперечных связей, они принадлежат к классу термореактивных полимеров.

Контрольный вопрос 8.9

Для указанной ниже пары полимеров схематично изобразите зависимость напряжения от деформации на одном и том же рисунке:

- статистический сополимер стирола с бутадиеном со среднечисловым молекулярным весом 100 000 г/моль, у которого степень поперечного сшивания составляла 10%, при 20 °С;
- статистический сополимер стирола с бутадиеном со среднечисловым молекулярным весом 120 000 г/моль, у которого степень поперечного сшивания составляла 15% при –85 °С;

Подсказка: статистический сополимер стирола с бутадиеном проявляет свойства эластомера.

Контрольный вопрос 8.10

Исходя из химического строения фенолформальдегидной смолы (бакелита) объясните, почему этот материал не может быть эластомером. (Молекулярное строение фенолформальдегидной смолы представлено в табл. 4.3.)

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Базовая концепция Системы скольжения

Пластические деформации на микроскопическом уровне связаны с движением дислокаций, происходящим под действием приложенных напряжений. Этот процесс называется скольжением. Скольжение происходит по конкретным кристаллографическим плоскостям и в этих плоскостях только по опре-

деленным направлениям. Система скольжения — это сочетание плоскостей и направлений, по которым происходит скольжение. Реализация процесса скольжения зависит от кристаллографической структуры материала.

Скольжение в единичных кристаллах

Для начала скольжения необходимо достижение критического значения приведенного касательного напряжения. Предел текучести единичного кристалла зависит от величины критического значения приведенного касательного напряжения и ориентации направления скольжения по отношению к оси приложения напряжения.

Пластические деформации в поликристаллических металлах

В поликристаллических металлах скольжение происходит в каждом звене по кристаллографической системе, которая ориентирована наиболее благоприятным образом по отношению к приложенному напряжению. В процессе деформирования зерна изменяют свои размеры таким образом, чтобы сохранялось единство материала.

Деформация двойникованием

В некоторых случаях ограниченные пластические деформации в объемно центрированных и гексагональных плотно упакованных кристаллах могут происходить путем двойникования. Обычно двойникование до некоторой степени важно, если сопутствующая кристаллографическая переориентация способствует осуществлению скольжения.

Описание дислокаций

Упрочнение путем измельчения зерен

Упрочнение путем образования твердых кристаллов

Деформационное упрочнение

Поскольку возможность пластических деформаций в металлах определяется легкостью перемещения дислокаций, ограничения их движения приводит к росту твердости и прочности. Исходя из этих соображений, были предложены три различных способа упрочнения. Границы зерен служат барьерами для перемещения дислокаций. Поэтому измельчение зерен в поликристаллических металлах способствует повышению их твердости и прочности. Образование твердых растворов приводит к повышению прочности, вследствие того, что в таких растворах возникают деформации кристаллической решетки, которые приводят ко взаимодействиям между посторонними атомами и дислокациями. И наконец, если металл пластически деформирован, то увеличивается плотность дислокаций и возрастает интенсивность отталкивания между дислокациями и полем деформаций, обусловленным наличием дислокаций. Повышение твердости при пластических деформациях обуславливает увеличение прочности материала.

Упругое восстановление

Рекристаллизация

Рост зерен

Микроструктура и механические характеристики материала могут быть возвращены к своему исходному состоянию, существовавшему до деформирования. Это осуществляется путем термической обработки, которая приводит к упругому восстановлению исходного состояния, а также рекристаллизации и росту зерен. При упругом восстановлении происходит уменьшение плотности дислокаций и изменение их конфигураций. Рекристаллизация состоит в образовании нового набора кристаллов, свободных от напряжений. При этом материал становится более мягким и пластичным.

Рост зерен состоит в увеличении среднего размера зерен в поликристаллическом материале, осуществляемом путем движения границ зерен.

Кристаллические керамики (механизмы деформаций) Некристаллические керамики (механизмы деформаций)

Любые пластические деформации кристаллических керамик обусловлены перемещением дислокаций. Хрупкость этих материалов в значительной степени объясняется тем, что число возможных систем скольжения ограничено.

Природа пластических деформаций в некристаллических материалах объясняется вязким течением. Сопротивление материала деформированию в этом случае характеризуется величиной вязкости. При комнатной температуре вязкость многих некристаллических керамик исключительно высока.

Деформация частично кристаллических полимеров

В процессе упругой деформации частично кристаллических полимеров, в которых существует кристаллическая структура, под действием приложенных напряжений молекулы в аморфных областях удлиняются в направлении растяжения. Кроме того, молекулы, входящие в кристаллиты, поворачиваются и растягиваются, что приводит к небольшому увеличению толщины кристаллитов.

Описан также механизм пластических деформаций в полимерах со сферолитной структурой. Результат действия растягивающих напряжений может быть разделен на несколько стадий, относящихся к поведению проходных молекул в аморфных областях и сегментов, входящих в кристаллические блоки (которые отделяются от ламелей ленточного типа), которые ориентируются в направлении действия напряжений. Кроме того, при деформировании изменяется форма сферолитов (в области умеренных деформаций). При больших деформациях сферолитная структура полностью разрушается, переходя в высокоориентированную структуру.

Исходная структура сферолитов и их макроскопическая форма могут быть частично восстановлены путем отжига при повышенных температурах, лежащих несколько ниже температуры плавления полимера.

Факторы, влияющие на механические свойства частично кристаллических полимеров

Механические свойства полимерных частично кристаллических материалов зависят от условий их эксплуатации, а также от факторов, характеризующих структуру и технологию переработки. Что касается условий применения изделий из полимеров, то повышение температуры и снижение скорости деформаций приводят к уменьшению модуля упругости и прочности, а также к возрастанию пластичности.

На механические свойства полимеров также влияют другие факторы, такие как молекулярный вес, степень кристалличности, предшествующее деформирование и термическая обработка. Влияние каждого из этих факторов было обсуждено.

Деформация эластомеров

Эластомеры, являющиеся аморфными материалами, сшитыми небольшим количеством поперечных связей, обладают способностью к большим упругим деформациям. При приложении растягивающих напряжений макромолекулярные цепи разворачиваются и раскручиваются. Создание поперечных связей между цепями происходит в процессе вулканизации.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Вулканизация
Вытяжка
Вязкость
Деформационное упрочнение
Критическое значение приведенного напряжения сдвига
Напряжения в решетке
Плотность дислокаций
Приведенное напряжение сдвига

Рекристаллизация
Рост зерен
Система скольжения
Скольжение
Температура рекристаллизации
Упрочнение при образовании твердого раствора
Упругое восстановление
Холодная обработка

ЛИТЕРАТУРА

Hirth, J. P. and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2nd edition, Wiley-Interscience, New York, 1982.
Reprinted by Krieger, Melbourne, FL, 1992.
Hull, D., *Introduction to Dislocations*, 3rd edition, Butterworth-Heinemann, Woburn, UK, 1984.
Kingery, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Chapter 14.
Read, W. T., Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

Richerson, D. W., *Modern Ceramic Engineering*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.
Schultz, J., *Polymer Materials Science*, Prentice Hall PTR, Paramus, NJ, 1974.
Weertman, J. and J. R. Weertman, *Elementary Dislocation Theory*, Macmillan, New York, 1964. Reprinted by Oxford University Press, New York, 1992.

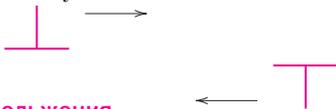
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Базовая концепция

Характеристики дислокаций

8.1. Для того чтобы составить представление о размерах атомных дефектов, рассмотрим образец металла, у которого плотность дислокаций составляет 10^5 мм^{-2} . Предположим, что все эти дислокации, собранные в объеме 1000 мм^3 (1 см^3) смещены таким образом, что они располагаются друг за другом. Какой будет длина (в милях) такой цепочки? Теперь представьте, что плотность дислокаций вследствие холодной обработки возросла до 10^9 мм^{-2} . Какой будет в этом случае длина цепочки последовательно соединенных дислокаций, собранных в объеме 1000 см^3 ?

8.2. Рассмотрите поведение двух краевых дислокаций (см. рисунок) противоположных знаков, плоскости скольжения между которыми находятся друг от друга на расстоянии нескольких атомных размеров. Кратко опишите, каким будет дефект, образующийся при расположении этих двух дислокаций в одну линию.



Системы скольжения

8.3. (а) Сравните планарные плотности — раздел 3.15 — для плоскостей (100), (110) и (111) гра-
нецентрированной решетки.

(б) Сравните планарные плоскости (задача 3.44) для плоскостей (100), (110) и (111) объемно центрированной решетки.

8.4. Одной из систем скольжения для объемно центрированного кристалла является система $\{110\}\langle 111 \rangle$. Подобно тому как это сделано на рис. 8.6, б, изобразите плоскость типа $\{110\}$ для объемно центрированной решетки, представив атомы кружочками. С помощью стрелок, покажите два различных направления скольжения $\{111\}$ в пределах этой плоскости.

8.5. Формулы (8.1а) и (8.1б) представляют собой выражения вектора Бургера для грани- и объемно центрированных кристаллических структур. Они могут быть записаны в виде:

$$\mathbf{b} = \frac{a}{2}(uvw),$$

где a — длина ребра единичной ячейки.

Длина вектора Бургера может быть определена следующим образом:

$$|\mathbf{b}| = \frac{a}{2}(u^2 + v^2 + w^2)^{1/2}. \quad (8.13)$$

Найдите абсолютные значения длины вектора Бургера $|\mathbf{b}|$ для меди и железа.

При решении этой задачи вы можете обратиться к уравнениям (3.1) и (3.3), а также данным табл. 3.1.

Скольжение в единичных кристаллах

8.6. Рассмотрите единичный кристалл металла, ориентированный таким образом, чтобы нормали к плоскости скольжения и направлению скольжения образовывали углы по отношению к оси растяжения, равные 60 и 35° соответственно. Если критическое значение приведенного касательного напряжения составляет 6,2 МПа (900 *psi*), то приведет ли приложение растягивающего напряжения, равного 12 МПа (1750 *psi*) к переходу через предел текучести для этого единичного кристалла? Если нет, то каким в этом случае должна быть величина приложенного напряжения, чтобы достичь предела текучести?

8.7. Рассмотрите единичный кристалл никеля, ориентированный таким образом, чтобы растягивающее напряжение было приложено вдоль направления [001]. Если скольжение происходит по плоскости (111) и в направлении $[\bar{1}01]$ и становится возможным при приложении растягивающего напряжения 13,9 МПа (2020 *psi*), то найдите величину критического приведенного напряжения.

8.8. а) Единичный кристалл металла с объемно центрированной кристаллической ячейкой ориентирован так, что растягивающее напряжение приложено в направлении [100]. Величина этого напряжения составляет 4,0 МПа. Рассчитайте, какими в этом случае будут приведенные касательные напряжения в направлении $[1\bar{1}1]$ на каждой из следующих плоскостей: (110), (011) и $[10\bar{1}]$.

б) Исходя из полученных значений приведенных касательных напряжений, какая(-ие) из систем скольжения ориентирована(-ы) наиболее благоприятно?

8.9. Критическое значение приведенного напряжения для меди составляет 0,48 МПа (70 *psi*). Определите величину максимально возможного предела текучести для единичного кристалла меди в условиях растяжения.

Упрочнение путем уменьшения зерен

8.10. Кратко объясните, почему зерна с малыми углами между ними не эффективны для процесса скольжения по сравнению с зернами с большими углами, образуемыми границами.

8.11. Кратко объясните, почему металлы, в которых кристаллы имеют гексагональную упаковку, как общее правило, более хрупкие по сравнению с металлами, у которых кристаллическая решетка имеет грани- или объемно центрированную структуру.

8.12. а) Исходя из графика, построенного в виде зависимости предела текучести от (диаметра гранул)^{-1/2}, для бронзы состава 70 Cu–30 Zn

(на рис. 8.15), определите значения констант σ_0 и k_y в уравнении (8.7).

б) Найдите, каким будет значение предела текучести для этого сплава при среднем диаметре зерен $2,0 \cdot 10^{-3}$ мм.

8.13. Если принять, что график на рис. 8.15 относится к материалу, не подвергнутому холодной обработке, определите размер зерен для сплава, представленного на рис. 8.19, считая, что в обоих случаях речь идет о материале одного и того же состава.

Деформационное упрочнение

8.14. Два цилиндрических образца из некоего сплава ранее не деформировались. Предполагается, что они будут подвергнуты деформационному упрочнению путем уменьшения диаметра поперечного сечения (предполагается, что сечение останется круглым). Для одного из этих образцов начальное и конечное значения радиусов составляют 15 и 12 мм, соответственно. Второй образец, у которого начальный радиус равнялся 11 мм, должен в результате процесса деформационного упрочнения приобрести ту же твердость, что и первый образец. Найдите, каким должен быть радиус второго образца после операции деформационного упрочнения.

8.15. Пластичность цилиндрического образца меди после холодной обработки составляет 15% *EL*. Если радиус образца после обработки оказался равным 6,4 мм (0,25 дюйма), то определите, каким был радиус этого образца до обработки.

8.16. Для единичных кристаллов ряда металлов экспериментально было установлено, что критическое значение приведенного касательного напряжения τ_{crss} зависит от плотности дислокаций ρ_D следующим образом:

$$\tau_{crss} = \tau_0 + A\sqrt{\rho_D},$$

где τ_0 и A — константы.

Для меди критическое значение приведенного касательного напряжения составляет 0,69 МПа (100 *psi*) при плотности дислокаций 10^4 мм⁻². Известно, что значение τ_0 для меди равно 0,0069 МПа (10 *psi*). Рассчитайте значение τ_{crss} при плотности дислокаций 10^6 мм⁻².

Упругое восстановление

Рекристаллизация

Рост зерен

8.17. Оцените долю материала, подвергшегося рекристаллизации, по микрофотографии на рис. 8.21, в.

8.18. Была измерена зависимость диаметра зерен бронзы от времени при 650 °С. При этом были получены следующие результаты

Время, мин	Диаметр зерен, мм
40	$5,6 \cdot 10^{-2}$
100	$8,0 \cdot 10^{-2}$

а) Каким был первоначальный диаметр зерен?

б) Каким будет диаметр зерен, если выдерживать образец при 650°C в течение 200 мин?

8.19. Диаметр зерен в сильной степени зависит от температуры (т. е. скорость роста зерен резко возрастает с повышением температуры), хотя температура непосредственно не входит в уравнение (8.9).

а) В какой параметр должна входить температура в этом выражении?

б) На основе интуитивных соображений запишите, каким может быть уравнение, описывающее влияние температуры,

8.20. У образца бронзы, не подвергнутого холодной обработке, со средним диаметром зерен 0,01 мм предел текучести составляет 150 МПа ($21\,750\text{ psi}$). Оцените, каким будет предел текучести этого сплава после нагревания при 500°C в течение 1000 с, если известно, что значение параметра σ_0 составляет 25 МПа (3625 psi).

Деформация частично кристаллических полимеров

8.21. Своими словами опишите механизмы, отвечающие за (а) упругие деформации и (б) пластические деформации частично кристаллических полимеров и (в) высокоэластические деформации эластомеров.

Факторы, влияющие на механические свойства частично кристаллических полимеров

8.22. Кратко объясните, как каждый из перечисленных ниже факторов влияет на прочность и предел текучести частично кристаллических полимеров:

- молекулярный вес;
- степень кристалличности;
- деформация при вытяжке;
- отжиг недеформированного материала.

8.23. Ниже приведены значения предела прочности для двух образцов полиметилметакрилата с разными среднечисловыми молекулярными весами:

Предел прочности, МПа	Среднечисловой молекулярный вес, г/мол
50	30 000
150	50 000

Оцените предел прочности для образца со среднечисловым молекулярным весом 40 000.

8.24. Для каждой из перечисленных ниже пар полимеров определите следующее: 1) можно ли определить, какой из полимеров имеет более высокий модуль упругости, или нет; 2) если это возможно, то укажите, модуль упругости какого из полимеров больше и обоснуйте ваш выбор; 3) если это невозможно, то объясните, почему

а) разветвленный атактический поливинилхлорид со средневесовым молекулярным весом 100 000 г/моль и линейный изотактический поливинилхлорид со средневесовым молекулярным весом 75 000 г/моль;

б) статистический сополимер стирола с бутадиеном с 5% поперечных сшивок; и блок-сополимер стирола с бутадиеном с 10% поперечных сшивок;

в) разветвленный полиэтилен со среднечисловым молекулярным весом 100 000 и атактический полипропилен со среднечисловым молекулярным весом 150 000 г/моль.

8.25. Для каждой из перечисленных ниже пар полимеров постройте схематическую зависимость напряжения от деформации на одном и том же рисунке (разделив его на части а, б и в):

а) полиизопрен со среднечисловым молекулярным весом 100 000 г/моль и 10% поперечных сшивок и полиизопрен со среднечисловым молекулярным весом 100 000 г/моль и 20% поперечных сшивок;

б) синдиотактический полипропилен со средневесовым молекулярным весом 100 000 г/моль и атактический полипропилен со средневесовым молекулярным весом 75 000 г/моль;

в) разветвленный полиэтилен со среднечисловым молекулярным весом 90 000 г/моль и плотно сшитый поперечными связями полиэтилен со среднечисловым молекулярным весом 90 000 г/моль.

8.26. Какой из перечисленных ниже полимеров является эластомером, а какой терморезактивным полимером? Обоснуйте ваш выбор:

а) линейный высоко кристаллический полиэтилен;

б) полиизопрен с плотной сеткой поперечных связей, температура стеклования которого составляет 50°C (122°F);

в) линейный частично аморфный поливинилхлорид.

8.27. 15 кг полихлоропрена были вулканизованы с помощью 5,2 кг серы. Какая часть атомов в основной цепи участвует в образовании поперечных связей, если каждая такая связь содержит в среднем 2,5 атома серы?

8.28. Вулканизация полихлоропрена производилась с помощью серы, как это описано уравнением (8.12). Для этого использовали 45,3 %вес.

серы. Какое количество поперечных связей приходится на каждое повторяющееся звено изопрена в цепи, если принять, что в среднем каждая поперечная связь содержит пять атомов серы?

8.29. Запишите уравнение, подобное уравнению (8.12), которое описывало бы процесс вулканизации хлоропренового каучука.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Деформационное упрочнение Рекристаллизация

8.ТР1. Определите, возможно или нет методом холодной обработки получить сталь с минимальным значением твердости по Бринеллю 240 и в то же время сохранить пластичность на уровне 15% *EL*. Обоснуйте ваш ответ.

8.ТР2. Твердость по Бринеллю цилиндрического стального цилиндра после холодной обработки составляет 240.

а) Оцените пластичность этого материала в единицах относительного удлинения.

б) Если образец в процессе обработки оставался цилиндрическим и его исходный радиус был 10 мм (0,40 дюйма), определите его радиус после деформирования.

8.ТР3. Начальный радиус цилиндрического бруска из стали марки 1040 был равен 11,4 мм (0,45 дюйма). Брусок был подвергнут холодной

обработке методом растяжения. При этом круглая форма поперечного сечения оставалась неизменной. Прочность обработанного материала превосходила 825 МПа (120 000 *psi*), а пластичность была не менее 12% *EL*. Диаметр бруска после вытяжки должен быть равен 8,9 мм (0,35 дюйма). Объясните, как можно получить такой результат.

8.ТР4. Необходимо получить цилиндрический стержень из бронзы, у которого минимальное значение предела прочности не должно быть ниже 450 МПа (65 000 *psi*), а пластичность должна быть равна, по крайней мере, 13 %*EL*. Конечный диаметр должен быть равен 12,7 мм (0,5 дюйма). В вашем распоряжении имеется заготовка диаметром 19,0 мм (0,75 дюйма), которая была подвергнута холодной вытяжке на 35%.

Опишите процедуру, с помощью которой вы смогли бы получить материал с заданными выше свойствами. При этом следует принять, что в бронзе образуются трещины при 65% *CW*.

Глава 9. Разрушение



Хрупкий разлом танкера вследствие образования поперечной трещины
(Фотография Neal Boenzi. Воспроизведено с разрешения *The New York Times*)

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ РАЗРУШЕНИЕ?

При проектировании изделия или конструкции перед инженером всегда стоит задача минимизировать возможность разрушения. Поэтому необходимо понимать механику различных видов раз-

рушения — разрыва, усталости или ползучести, и эти знания должны дополнять обычные результаты инженерных расчетов на прочность.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Опишите механизмы распространения трещины при пластичном и хрупком разрушении.
2. Объясните, почему реальная прочность хрупких материалов много ниже, чем предсказываемая теоретическими моделями.
3. Определите, что такое пластичность при разрушении путем (а) краткого качественного описания; (б) аналитического выражения; укажите смысл всех параметров, входящих в это уравнение.
4. Кратко объясните, почему наблюдается значительный разброс значений прочности при разрушении идентичных образцов, изготовленных из керамических материалов.
5. Кратко опишите явление крейзинга (образования микротрещин).
6. Назовите и опишите два метода испытаний на разрушение при ударе.
7. Дайте определение понятия усталости и укажите условия, при которых происходит усталостное разрушение.
8. По графику, представляющему условия усталостного разрушения, определите: (а) время жизни при заданном напряжении и (б) усталостную прочность при выбранном числе циклов.
9. Дайте определение понятию ползучести и укажите условия, при которых наблюдается это явление.
10. Если задана кривая ползучести для некоторого материала, то определите: (а) скорость стационарной ползучести и (б) время до разрушения.

9.1. ВВЕДЕНИЕ

Разрушение изделия из конструкционного материала почти всегда весьма нежелательное явление. Это обусловлено рядом причин: угрозой для человеческих жизней, экономическими потерями, невозможностью дальнейшего использования данного продукта или изделия. Даже если причины разрушения и поведение материала в этих условиях известны, трудно дать гарантии того, что разрушения не произойдет. К числу обычных причин относятся неправильный выбор материала или технологического режима, ошибки при проектировании или использовании изделия. Ответственность инженера состоит в том, чтобы противостоять возможному разрушению, а если все же оно случилось, то принять меры, чтобы подобного не происходило в будущем.

В настоящей главе рассматриваются следующие вопросы: простое разрушение (как хрупкое, так и пластичное), основы механики разрушения, хрупкое разрушение керамики, испытания на ударное разрушение, переход от пластичного к хрупкому разрушению, усталость и ползучесть. Будут обсуждены возможные механизмы разрушения, методы испытаний, а также методы, позволяющие предотвращать или контролировать процесс разрушения.

Контрольный вопрос 9.1

Приведите два примера, в которых возможность разрушения рассматривалась бы как часть задач, возлагаемых на изделие или конструкцию.

РАЗРУШЕНИЕ

9.2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ РАЗРУШЕНИЯ

Простое разрушение — это разделение тела на две или более частей, происходящее при приложении статического (т. е. постоянного или медленно изменяющегося во времени) напряжения при температуре, сравнительно низкой по сравнению с температурой плавления материала. При этом приложенные

напряжения могут быть растягивающими, сжимающими или сдвиговыми. Настоящее обсуждение будет ограничено разрушением, происходящим под действием одноосной растягивающей нагрузки.

Разрушение конструкционных материалов может происходить по одному из двух путей: оно может быть **пластичным** или **хрупким**. Эта классификация основана на том, могут ли в материале создаваться пластические деформации. Для пластических материалов характерны большие пластические деформации, т.е. материал поглощает большую энергию деформирования до наступления разрушения. При хрупком разрушении, напротив, пластические деформации либо отсутствуют, либо они очень малы и поглощения энергии до разрушения не происходит. Деформационные кривые — зависимости напряжения от деформации — для материалов обоих типов были представлены на рис. 7.13.

«Пластичность» и «хрупкость» — это лишь условные термины, а то, каким образом разрушение происходит в действительности, зависит от конкретных обстоятельств. Пластичность можно количественно охарактеризовать относительным удлинением (уравнение (7.11)) или относительным уменьшением поперечного сечения (уравнение (7.12)). Далее, пластичность зависит от температуры, скорости деформации, а также от вида напряженного состояния. Переход обычно пластичного материала к хрупкому разрушению рассматривается в разделе 9.8.

Любой процесс разрушения происходит в два этапа: вначале образуется трещина, и затем она распространяется. Характер разрушения в очень сильной степени зависит от механизма распространения трещины. Для пластичных материалов характерно то, что впереди растущей трещины и вокруг нее развивается область пластических деформаций. При этом процесс распространения трещины происходит относительно медленно. Такие трещины часто характеризуют термином «*стабильные*». В этом случае материал сопротивляется дальнейшему развитию трещины, если только напряжение не увеличивается. Кроме того, визуально наблюдаются крупномасштабные деформации на поверхности разрушения в виде полос кручения и раздира. В случае же хрупкого разрушения, напротив, трещина распространяется очень быстро без каких-либо заметных пластических деформаций. Трещину в этом случае характеризуют как неустойчивую, а развитие трещины после того, как она возникла, происходит самопроизвольно без увеличения приложенного напряжения.

Обычно гораздо предпочтительнее, чтобы разрушение происходило в пластичном режиме. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, хрупкое разрушение происходит неожиданно и катастрофично, без каких-либо предупреждений. Это является следствием самопроизвольного быстрого распространения трещины. В случае же пластического разрушения сам факт пластических деформаций служит предупреждением о приближающемся разрушении. Во-вторых, для разрушения пластически деформируемых материалов требуется затратить большую энергию, поскольку сами эти материалы более жесткие¹.

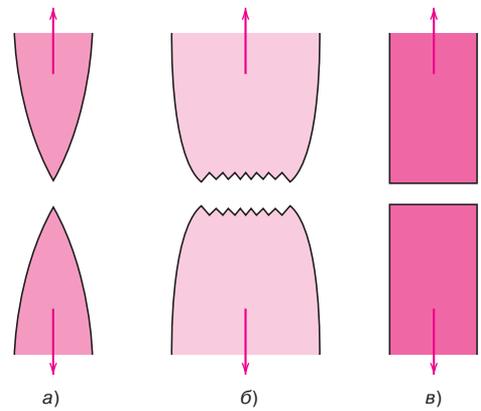
При приложении растягивающего напряжения большинство металлических сплавов ведут себя как пластичные материалы, а керамики разрушаются хрупко; для полимеров возможно разрушение по обоим путям.

9.3. ПЛАСТИЧНОЕ РАЗРУШЕНИЕ

Характер поверхности, по которой произошло пластичное разрушение, имеет свои особенности как на макро-, так и на микроуровне. На рис. 9.1 схематично показаны два профиля, характерные для пластичного разрушения.

¹ Термин «более жесткие» использован для перевода приводимой в английском оригинале характеристики материала как «*tougher*». — *Примеч. перев.*

Рис. 9.1. *a* — исключительно высокая пластичность растягиваемого образца с наблюдаемым сужением шейки вплоть до точки разрыва; *б* — умеренная пластичность с разрушением после некоторого сужения шейки; *в* — хрупкое разрушение



То, что видно на рис. 9.1, *a*, типично для очень мягких материалов, например для чистого золота или свинца при комнатной температуре, а также для других металлов, полимеров и неорганических стекол при повышенных температурах. Все эти очень пластичные материалы при наступлении разрыва образуют суживающуюся шейку, так что уменьшение площади поперечного сечения составляет практически 100%.

Наиболее характерный профиль разрушения для пластичных металлов показан на рис. 9.1, *б*, из которого видно, что образуется лишь умеренно суживающаяся шейка. При этом процесс разрушения обычно осуществляется в несколько стадий (рис. 9.2). Вначале после того, как появляется шейка, возникают небольшие каверны, или микропустоты внутри поперечного сечения, как показано на рис. 9.2, *б*. Затем, по мере развития деформаций, эти микропустоты увеличиваются и сливаются друг с другом так, что образуется эллиптическая трещина с длинной осью, ориентированной перпендикулярно направлению действия напряжения. Трещина продолжает расти в направлении, параллельном своей главной оси путем коалесценции микропустот (рис. 9.2, *в*). И на конечной стадии наступает разрушение вследствие быстрого распространения трещины вокруг наружного периметра шейки (рис. 9.2, *г*) путем сдвиговых деформаций, происходящих под углом 45° по направлению к оси растяжения. Это тот угол, под которым касательные напряжения максимальны.

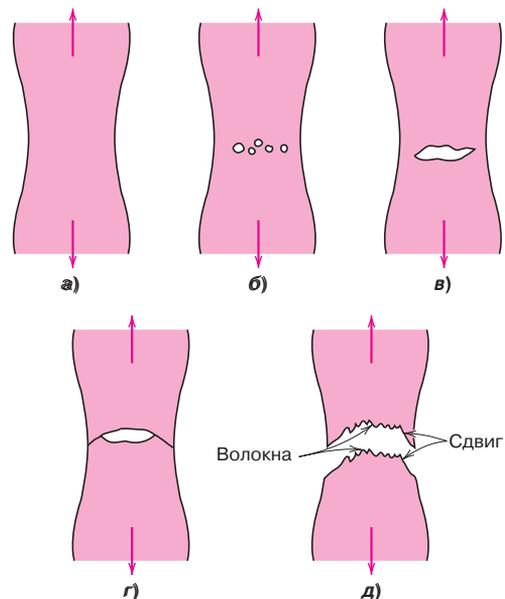


Рис. 9.2. Различные стадии разрушения типа «чаша-и-конус»: *a* — начало образования шейки; *б* — появление небольших каверн; *в* — слияние каверн с образованием трещины; *г* — развитие трещины; *д* — конечная стадия, отвечающая моменту разрушения, при которой разрыв происходит под углом 45° по отношению к направлению растяжения (заимствовано из К.М. Ralls, Т.Н. Courtney, J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 468. 1976, John Wiley & Sons, New York.)

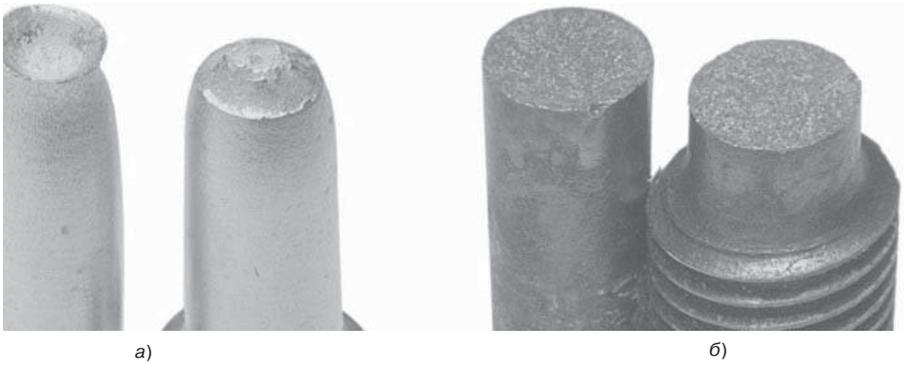


Рис. 9.3. *a* — разрушение типа «чаша–и–конус» при растяжении алюминия; *б* — хрупкое разрушение мягкой стали

Иногда рассмотренная характерная поверхность разрушения обозначается термином «чаша–и–конус», поскольку одна из поверхностей, образовавшихся после разрыва, имеет форму чаши, а вторая — конуса.

В рассматриваемом случае разрушения (рис. 9.3, *a*) центральная область поверхности разрушенного образца имеет нерегулярный и волокнообразный характер, что типично для пластичного разрушения.

Фрактография поверхности разрушения

Многообразная информация о механизме разрушения может быть извлечена из микроскопического исследования поверхности разрыва, при котором обычно используют сканирующий электронный микроскоп. Исследования такого рода называют *фрактографией*. Использование сканирующей электронной микроскопии предпочтительно для таких исследований, поскольку этот метод обеспечивает высокое разрешение и глубину поля наблюдения по сравнению с оптическим микроскопом. Эти особенности метода необходимы для топографического изучения поверхностей разрушения.

Волокнообразная центральная часть области разрушения типа «чаша–и–конус» была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа с большим увеличением. Было установлено (рис. 9.4, *a*), что эта об-

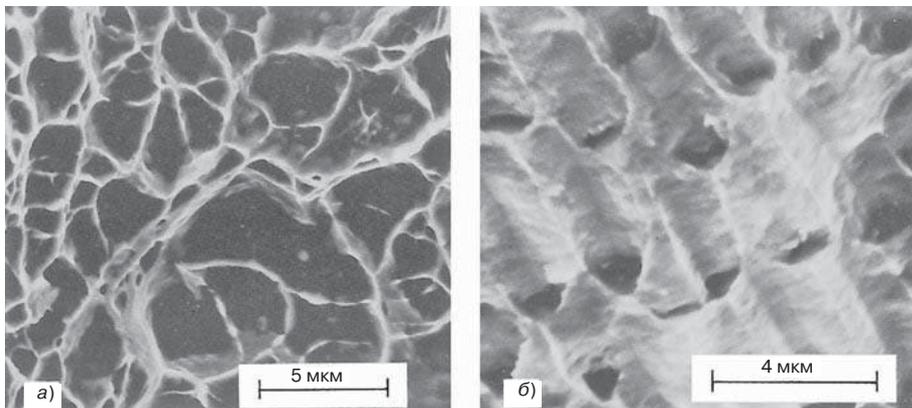


Рис. 9.4. *a* — сканирующая электронная микрофотография, показывающая сферические впадины, характерные для механизма пластичного разрушения под действием растягивающей нагрузки, увеличение $\times 3300$; *б* — сканирующая электронная микрофотография, показывающая впадины параболической формы, которые образуются при пластическом разрушении под действием касательных напряжений, увеличение $\times 5000$ (заимствовано из R.W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd Edition, 1989, John Wiley & Sons, New York.)

ласть состоит из многочисленных сферических впадин. Структура такого типа характерна для поверхностей разлома, образовавшихся при разрушении образцов в условиях одноосного растяжения. Каждая такая впадина — это половина пустой микрополости, которая получилась при разделении тела на части. Такие впадины также видны на поверхностях, идущих под углом 45° к поверхности разлома. Однако в последнем случае эти впадины представляют собой удлиненные образования С-образной формы, как это показано на рис. 9.4, б. Образования параболической формы могут свидетельствовать о разрушении, обусловленном сдвиговыми напряжениями.

Фрактограммы такого типа, как показанные на рис. 9.4, а и б, предоставляют полезную информацию о характере разлома, и, в частности, позволяют судить о характере разрушения, особенностях напряженного состояния и местах зарождения трещин.

9.4. ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ

Хрупкое разрушение происходит в отсутствие заметных деформаций путем быстрого распространения трещины. Направление развития трещины почти строго перпендикулярно направлению приложения нагрузки, а поверхность разрыва в этом случае получается сравнительно гладкой, как показано на рис. 9.1, в.

Характер поверхности разрыва, образующийся при хрупком разрушении, весьма специфичен именно для этого вида разрушения. При этом какие-либо заметные следы пластических деформаций отсутствуют. Так, например, при разрушении образцов из некоторых сталей вблизи центра сечения, по которому произошел разрыв, заметна серия V-образных меток, которые направлены к месту зарождения трещины (рис. 9.5, а). Лишь при хрупком разрушении на поверхности разрыва образуются гребни, которые расходятся от места зарождения трещины подобно вееру (рис. 9.5, б). Довольно часто оба этих типа отметин бывает сложно обнаружить невооруженным глазом. При разрушении очень жестких мелкозернистых металлов вообще отсутствует сколько-нибудь различимая картина излома. Поверхности разрушения аморфных материалов, таких как керамические стекла, выглядят блестящими и гладкими.

Для большинства хрупких кристаллических материалов распространение трещины происходит путем последовательного и повторяющегося разрыва атомных связей вдоль определенных кристаллографических плоскостей (рис. 9.6, а). Такой процесс называется расщеплением («*cleavage*»). О разрушении такого типа говорят как о **трансзернистом** (или *транскристаллитном*), поскольку в этом случае трещина проходит через зерна. На макроскопическом уровне поверхность разрушения может иметь зернистую или фасеточную текстуру (рис. 9.3, б). Такой тип разрушения — расщепление — показан на рис. 9.6, б, полученном в сканирующем электронном микроскопе с большим увеличением.

При разрушении некоторых сплавов трещина походит по границам зерен (рис. 9.7, а). Такой тип разрушения называют **межзернистым**. На рис. 9.7, б представлена микрофотография, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, на которой хорошо видна трехмерная структура поверхности разрушения этого типа. Разрушение описанного типа может происходить как следствие процессов, приводящих к ослаблению или устранению хрупкости в областях между зёрнами.

9.5. ПРИНЦИПЫ МЕХАНИКИ РАЗРУШЕНИЯ

Возможность хрупкого разрушения материалов, обычно демонстрирующих пластическое поведение, как это показано на фотографии, открывающей настоящую главу, ясно показывает необходимость более глубокого понимания

разрушение по зернам
(трансзернистое)

разрушение
между зёрнами
(межзернистое)

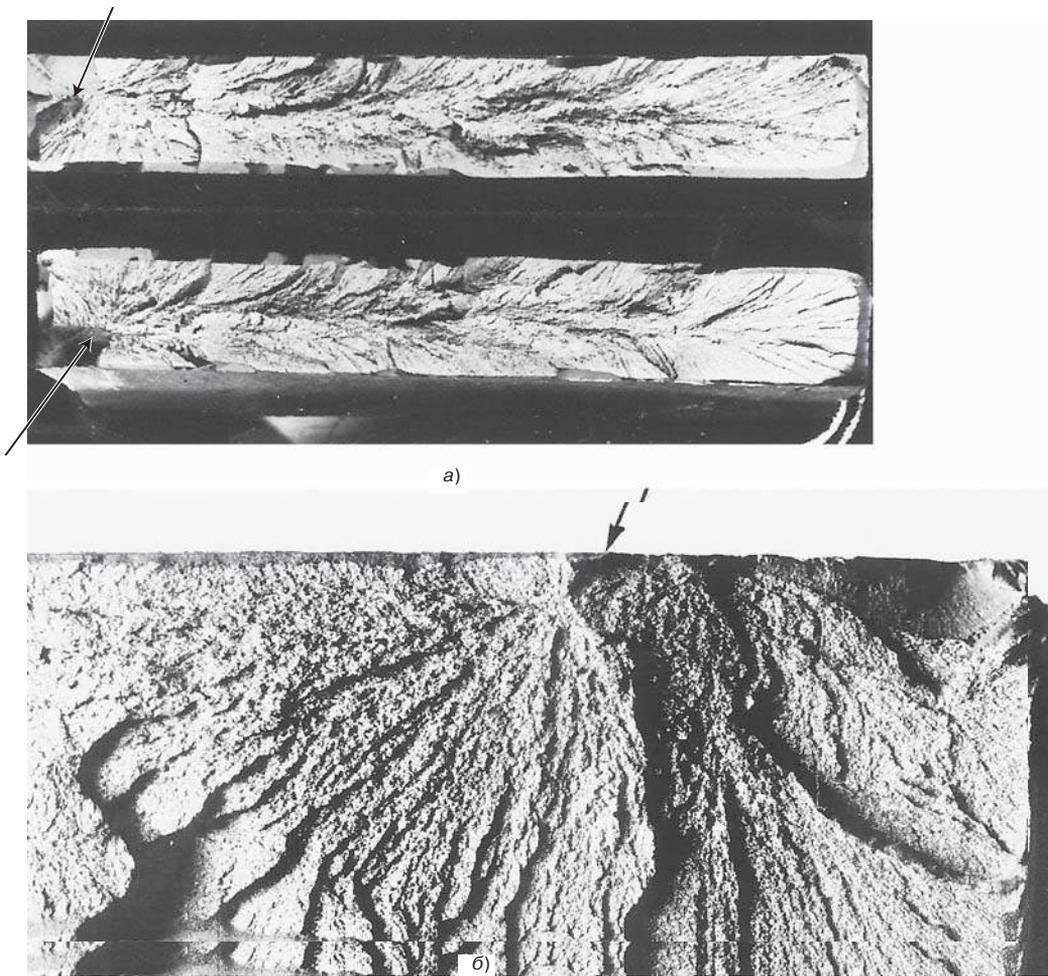


Рис. 9.5. *a* — фотография, демонстрирующая образование V-образных меток, характерных для хрупкого разрушения. Фотография сделана практически в натуральном масштабе; *б* — фотография, показывающая распространение гребней на поверхности при хрупком разрушении, расходящихся как веер от места зарождения трещины. Примерно двукратное увеличение (фотография (*a*)) заимствована из R.W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd Edition. 1989. John Wiley & Sons, New York; фотография получена благодаря любезности Roger Slutter, Leigh University.; фотография (*б*) воспроизведена с разрешения D.J. Wulpi, *Understanding how components fail*, American Society for metals, Materials Park, OH, 1985)

механизма разрушения. Интенсивные исследования, предпринятые за последние десятилетия, привели к развитию представлений о **механике разрушения**. Под этим понимается установление количественных связей между свойствами материала, уровнем действующих напряжений, присутствием трещины в образце и механизмом распространения трещины. Инженеры в настоящее время способны лучше понимать и тем самым противостоять разрушению изделий.

Ниже будут рассмотрены некоторые фундаментальные принципы механики разрушения.

Концентрация напряжений

Измеряемые значения предела прочности, по достижении которого материал разрушается, оказываются существенно меньшими, чем результаты теоретических расчетов, основанных на оценке энергии межатомных связей. Это

механика разрушения

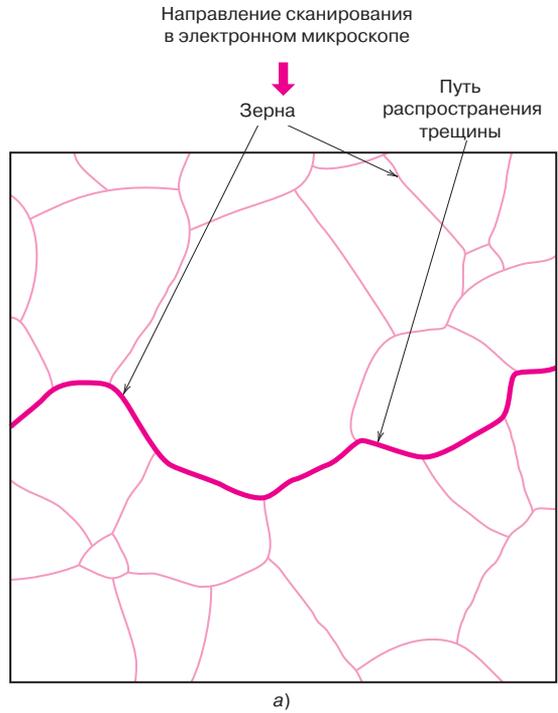
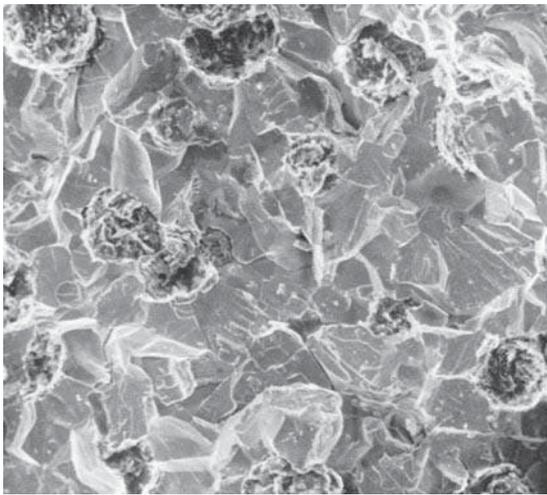


Рис. 9.6. *a* — схематическое изображение поперечного сечения, показывающее, каким образом трещина распространяется, пересекая зерна; *б* — электронномикроскопическое изображение скола серого литейного чугуна, показывающее характер разрушения при прохождении трещины через зерна. Увеличение неизвестно; *б* — заимствован из *B. J. Colangelo, F. A. Eiser, Analysis of Metallurgical Failures, 2nd Edition. 1989, John Wiley & Sons, New York.*

Рис. 9.7. *a* — схематическое изображение поперечного сечения, показывающее, каким образом трещина распространяется по границам зерен (увеличение $\times 50$); *б* — сканирующая электронная микрофотография, демонстрирующая поверхность разрушения при распространении трещины по границам зерен (воспроизведен с разрешения *ASM Handbook. Vol. 12. Fractography, ASM International, Materials Park, OH, 1987*

расхождение объясняют присутствием очень маленьких, микроскопических лагун или трещин, которые всегда существуют при обычных условиях на поверхности или внутри объема материала. Существование этих пустот приводит к падению прочности, потому что приложенное напряжение усиливается или концентрируется на вершинах таких трещин, причем степень концентрации напряжений зависит от ориентации трещины и ее геометрической формы.

Это явление показано на рис. 9.8, где представлен профиль напряжений в поперечном сечении, в котором имеется трещина. Как видно из рисунка, величина локальных напряжений падает по мере удаления от вершины трещины. На достаточно больших расстояниях от трещины напряжения становятся равными номинальному напряжению σ_0 , которое равно приложенной нагрузке, деленной на площадь поперечного сечения, перпендикулярного линии действия этой нагрузки.

Такие трещины благодаря способности усиливать действующие напряжения иногда называют **концентраторами напряжений**.

Если принять, что трещина имеет форму эллипса, образующего пустоту на плоскости, и что эта трещина ориентирована перпендикулярно направлению действия растягивающей нагрузки, то максимальное напряжение σ_m , которое возникает при вершине трещины, может быть вычислено по формуле

$$\sigma_m = 2\sigma_0 (a/\rho_t)^{1/2}. \quad (9.1)$$

где σ_0 — номинальное растягивающее напряжение, ρ_t — радиус кривизны при вершине трещины (рис. 9.8, а); a — это длина поверхности трещины или половина длины трещины.

Для относительно длинных трещин, у которых радиус кривизны мал, фактор $(a/\rho_t)^{1/2}$ может стать очень большим. Это приводит к тому, что величина σ_m оказывается много большей σ_0 .

Иногда отношение σ_m/σ_0 называют *коэффициентом концентрации напряжений* K_t , так что

$$K_t = \sigma_m/\sigma_0 = 2(a/\rho_t)^{1/2}/ \quad (9.2)$$

Коэффициент концентрации напряжений просто является мерой возрастания напряжений при вершине трещины по сравнению с номинальным значением напряжения.

В качестве комментария следует заметить, что причиной концентрации напряжений могут быть не только микроскопические дефекты, но и макроскопические внутренние разрывы сплошности, т. е. пустоты, а также острые углы и надрезы больших размеров.

Эффект концентрации напряжений более существенен для хрупких, чем для пластичных материалов. Если максимальные напряжения превысят предел текучести в пластичных материалах, то возникнут пластические деформации. Это приведет к более равномерному распределению напряжений в окрестностях концентратора напряжений, что будет способствовать снижению максимального напряжения по сравнению с его ожидаемым теоретическим значением. Такое поведение и перераспределение напряжений вокруг трещин и разрывов сплошности не происходит в хрупком материале, так что максимальное напряжение будет отвечать своему теоретическому значению. Величину максимального напряжения σ_c , необходимую для распространения трещины в хрупком материале, можно рассчитать на основе принципов механики разрушения. Это напряжение выражается формулой:

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2}, \quad (9.3)$$

где E — модуль упругости; γ_s — удельная поверхностная энергия; a — половина длины внутренней трещины.

концентратор напряжения

Максимальное
напряжение на
вершине трещины
при действии
растягивающей
нагрузки

Критическое
напряжение,
необходимое для
распространения
трещины в хрупком
материале

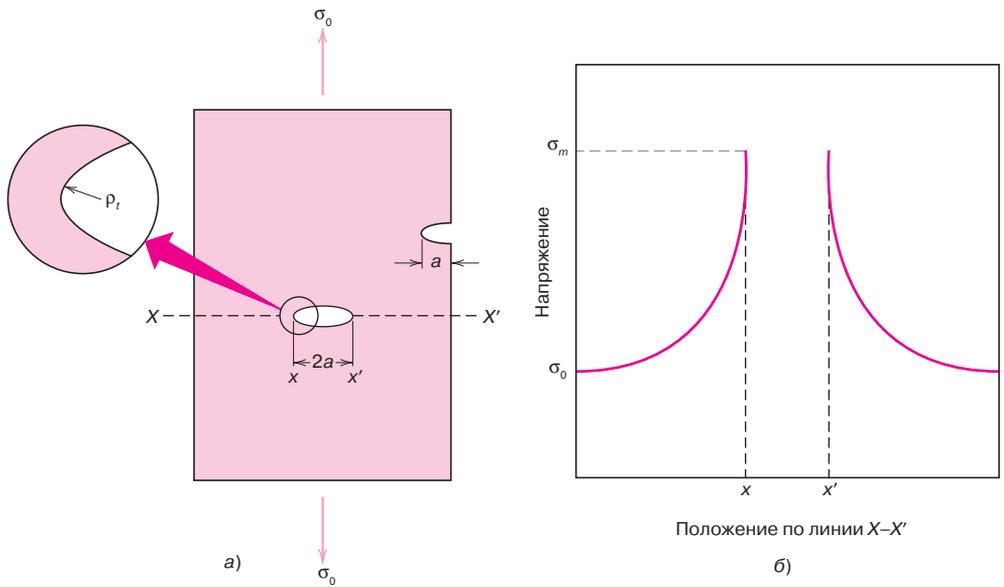


Рис. 9.8. *a* — геометрия поверхности; *b* — схематическое изображение профиля напряжений в сечении $X-X'$ рисунка (*a*), демонстрирующее эффект концентрации напряжений

Во всех хрупких материалах имеется множество трещин и пустот, которые различаются размерами, геометрической формой и ориентацией. Для одной из этих трещин величина растягивающего напряжения в ее вершине превышает величину критического напряжения, что приводит к развитию трещины и в итоге к разрушению.

Можно получить очень маленькие металлические или керамические усы («whiskers»), в которых предположительно нет дефектов. Тогда их прочность приближается к теоретическому пределу.

ЗАДАЧА 9.1. Расчет максимальной длины полости

На относительно большую стеклянную пластину действует растягивающее напряжение величиной 40 МПа. Удельная поверхностная энергия стекла равна 0,3 Дж/м², а модуль упругости составляет 69 ГПа. Определите, какая максимальная длина поверхности пустой полости допустима без разрушения материала.

Решение

Для решения поставленной задачи следует воспользоваться уравнением (9.3). Преобразование этого уравнения для определения величины a при указанных значениях параметров дает:

$$a = \frac{2E\gamma_s}{\pi\sigma^2} = \frac{2(69 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2)(0,3 \text{ Н/м}^2)}{\pi(40 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2)^2} = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 8,2 \text{ мкм}.$$

Вязкость разрушения

Использование принципов механики разрушения позволяет получить следующее выражение, которое определяет зависимость некоего характерного параметра K_c от критического напряжения, при котором может происходить разрастание трещины σ_c и длины трещины a :

$$K_c = Y\sigma_c \sqrt{\pi a}. \quad (9.4)$$

Зависимость вязкости разрушения от критического напряжения и длины трещины

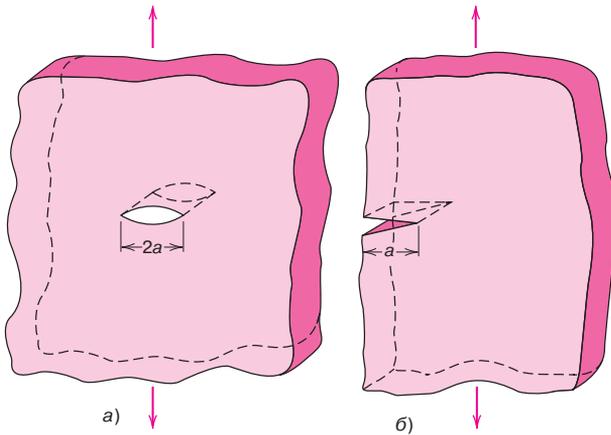


Рис. 9.9. Схематическое представление (а) внутренней трещины в образце неограниченных размеров и (б) краевой трещины в полубесконечной пластине

Параметр K_c , определяемый этим выражением, называется **вязкостью разрушения**¹. Он представляет собой меру сопротивления материала хрупкому разрушению после образования трещины.

Не имеет особого значения то, что этот параметр выражается в довольно необычных единицах — МПа $\sqrt{м}$ или $psi\sqrt{дюйм}$ (или же $ksi\sqrt{дюйм}$). Коэффициент Y — это безразмерный фактор, который зависит как от размеров трещины и образца, так и от их геометрической формы, а также от способа приложения нагрузки.

Если говорить о величине коэффициента Y , то для плоского образца, в котором имеется трещина, много более короткая по сравнению с шириной образца, то величина этого коэффициента оказывается близкой к единице. Так, например, если в пластине неограниченной ширины имеется узкая трещина (рис. 9.9, а), то $Y = 1$, а если в полубесконечной пластине имеется с края образца трещина длиной a (рис. 9.9, б), то $Y \cong 1,1$. Существуют математические выражения для коэффициента Y , вычисленные для множества сочетаний геометрических форм трещины и образца; все эти выражения имеют весьма сложную структуру.

Значения K_c для относительно тонких образцов зависят от толщины образца. Однако если толщина образца много больше, чем размер трещины, значения K_c становятся независимыми от толщины. В этом случае говорят о **плоскостных деформациях**.

Под плоскостными деформациями имеется в виду ситуация, когда нагрузка действует на образец так, как это показано на рис. 9.9, а, т. е. отсутствуют компоненты деформации в направлении, перпендикулярном фронтальной и задней граням образца.

Величина K_c для таких толстых образцов называется **вязкостью разрушения при плоскостных деформациях** и обозначается как K_{Ic} . Эта величина рассчитывается по формуле:

$$K_{Ic} = Y a \sqrt{\pi a}. \quad (9.5)$$

Именно значения K_{Ic} приводятся как характеристика материала для многих случаев. Римская цифра I в выражении для K_{Ic} обозначает, что рассматриваемый случай плоскостных деформаций относится к моде I распространения трещины, показанной на рис. 9.10, а². В материалах, разрушающихся

¹Этим термином в переводе передано английское выражение «*fracture toughness*». — Прим. перев.

²Возможны также два других случая распространения трещины, обозначаемые как мода II и мода III. Они также показаны на рис. 9.10, б и в. Однако все же наиболее часто рассматривается именно мода I.

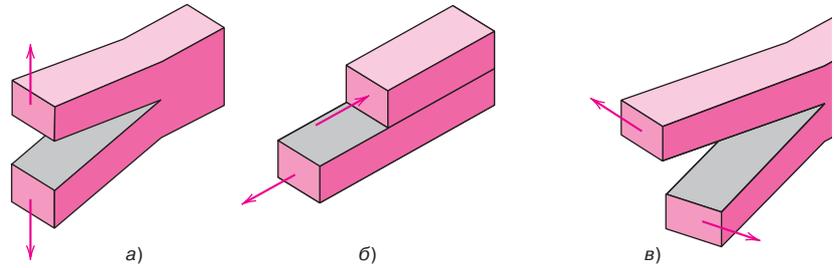
вязкость разрушения

плоскостные деформации

вязкость разрушения при плоскостных деформациях

Расчет вязкости разрушения для моды I распространения поверхности разрушения

Рис. 9.10. Три основных модели распространения трещины: *a* – мода I, отвечающая раскрытию трещины под действием растягивающих усилий; *б* – мода II – сдвиг (скольжение); *в* – мода III – раздир



хрупко, пластические деформации впереди растущей трещины развиваться не могут. Поэтому для них характерны низкие значения K_{Ic} и разрушение происходит в катастрофическом режиме. Для пластичных материалов значения K_{Ic} довольно высокие.

Оценка K_{Ic} особенно полезна для промежуточных ситуаций, что позволяет избежать опасности хрупкого разрушения.

Значения вязкости разрушения при плоскостных деформациях для ряда материалов приведены в табл. 9.1 (и рис. 1.6). Более полные сведения относительно значений K_{Ic} содержатся в табл. Б. 5 приложения Б.

Величина вязкости разрушения при плоскостных деформациях относится к числу фундаментальных свойств материала. Она зависит от многих факторов, например, температуры, скорости деформации, микроструктуры материала. Величина K_{Ic} уменьшается при увеличении скорости деформации и понижении температуры. Далее, увеличение предела текучести, достигаемое путем образования твердого раствора или при деформационном упрочнении, в общем случае, приводит к соответствующему снижению K_{Ic} . Как правило, K_{Ic} возрастает с измельчением зерен, если состав композиции и другие микроструктурные параметры сохраняются неизменными. Для некоторых материалов, включенных в табл. 9.1, приведены значения предела текучести.

Таблица 9.1. Значения предела текучести и вязкости разрушения при плоскостных деформациях для ряда конструкционных материалов

Материал	Предел текучести		K_{Ic}	
	МПа	ksi	МПа $\sqrt{м}$	ksi $\sqrt{дюйм}$
<i>Металлы</i>				
Алюминиевый сплав ^a (7075-T651)	495	72	24	22
Алюминиевый сплав ^a (2024-T3)	345	50	44	40
Сплав на основе титана ^a (Ti-6Al-4V)	810	132	55	50
Сталь (4340 отожженная ^a при 260 °С)	1640	238	50,0	45,8
Сталь (4340 отожженная ^a при 425 °С)	1420	206	87,4	80,0
<i>Керамики</i>				
Цемент	–	–	0,2–1,4	0,18–1,27
Натриевое стекло	–	–	0,7–0,8	0,64–0,73
Оксид алюминия	–	–	2,7–5,0	2,5–4,6
<i>Полимеры</i>				
Полистирол (ПС)	25,0–69,0	3,63–10,0	0,7–1,1	0,64–1,0
Полиметилметакрилат (ПММА)	53,8–73,1	7,8–10,6	0,7–1,6	0,64–1,5
Поликарбонат (ПК)	62,1	9,0	2,2	2,0

^a Воспроизведено с разрешения *Advanced Materials and Processes, ASM International*. 1990.

Для измерений значений K_{Ic} используются несколько экспериментальных методов¹. Предположительно для определения значений K_{Ic} могут использоваться образцы любого размера и формы, если реализуется развитие трещины по моде I, и при этом правильно определен коэффициент Y в уравнении (9.5).

Проектирование, основанное на принципах механики разрушения

В соответствии с уравнениями (9.4) и (9.5) для того, чтобы оценить возможность разрушения тех или иных элементов конструкции, необходимо учесть влияние трех факторов, а именно: вязкости разрушения (K_{Ic}), или вязкости разрушения при плоскостных деформациях (K_{Ic}), приложенное напряжение σ и размер трещины a . При этом, конечно, предполагается, что коэффициент Y известен.

При проектировании того или иного изделия следует, прежде всего, оценить, какой из этих факторов ограничен условиями применения, а какие следует определить при проектировании.

Так, например, выбор материала (т. е. значения K_{Ic} и K_{Ic}) часто определяются такими требованиями, как плотность (где по условиям применения имеются ограничения на вес изделия) и коррозионные характеристики материала в среде, в которой будет применяться изделие. Допустимый размер трещины может ограничиваться, в частности, возможностями измерительной техники. При этом важно понять, что как только ограничения налагаются на два из упомянутых параметра, третий становится строго фиксированным (по уравнениям (9.4) и (9.5)).

Например, примем, что значения K_{Ic} и a определены условиями применения. Тогда расчетное допустимое (или критическое) напряжение σ_c находится по формуле

$$\sigma_c = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{\pi a}}. \quad (9.6)$$

Расчет допустимого напряжения

Если же задан уровень напряжений и известна вязкость разрушения при плоскостных деформациях, то максимально допустимый размер трещины находится как

$$a_c = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma Y} \right)^2. \quad (9.7)$$

Расчет максимально допустимой длины трещины

Для обнаружения и измерений как внутренних, так и поверхностных трещин был предложен ряд методов неразрушающего контроля (МНК)². Эти методы используют для исследования деталей конструкций с целью определения возникновения дефектов или трещин, которые могли бы привести к преждевременному разрушению изделия. Кроме того, МНК используют как контроль качества в производственном процессе.

Как следует из названия, соответствующие методы измерений не должны повредить материал (или конструкцию), который подвергается испытаниям. Некоторые из этих методов могут использоваться только в условиях испытательной лаборатории, другие могут быть приспособлены для работы в полевых условиях.

Некоторые из обычно используемых МНК и их характеристики перечислены в табл. 9.2.

Один из важных примеров использования МНК — это определение возникновения трещин в стенках трубопроводов, расположенных в отдаленных

¹ См., например, стандарт *ASTM E 399* «Стандартный метод измерения пластичности разрушения при плоскостных деформациях для металлических материалов».

² Иногда этот комплекс методов также называют методами неразрушающих оценок материала, или методами неразрушающей инспекции.

областях, как, например, на Аляске. В этом случае прибегают к использованию роботизированного анализатора, который может перемещаться на сравнительно большие расстояния вдоль трубопровода.

Таблица 9.2. Список наиболее часто используемых методов неразрушающего контроля

Метод	Расположение дефекта	Чувствительность к размеру дефекта, мм	Место проведения испытаний
Электронная сканирующая микроскопия	Поверхность	$> 0,001$	Лаборатория
Пенетрация красителя	Поверхность	$0,025-0,25$	Лаборатория/поле
Ультразвук	Под поверхностью	$> 0,050$	Лаборатория/поле
Оптическая микроскопия	Поверхность	$0,1-0,5$	Лаборатория
Визуальные наблюдения	Поверхность	$> 0,1$	Лаборатория/поле
Акустическая эмиссия	Поверхность, под поверхностью	$> 0,1$	Лаборатория/поле
Радиография (рентгеновские лучи, гамма-излучение)	В объеме	$> 2\%$ от толщины образца	Лаборатория/поле

ЗАДАЧА на технологические расчеты 9.1

Рассмотрим тонкостенный сферический сосуд радиуса r с толщиной стенки t (рис. 9.11), который предназначен для использования под давлением.

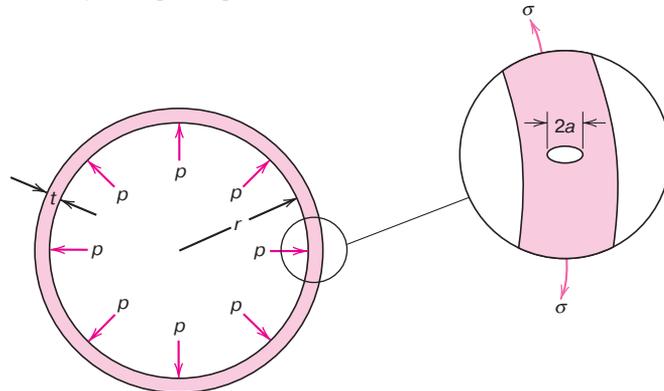


Рис. 9.11. Схематическое изображение поперечного сечения цилиндрического сосуда, работающего под внутренним давлением p . Показана радиальная трещина в стенке длиной $2a$

а) Одним из возможных требований к такому сосуду является то, что материал должен пластически деформироваться до момента разрушения, которому отвечает образование трещины критического размера с ее последующим быстрым распространением. При возникновении пластических деформаций до наступления катастрофического разрушения следует сбросить давление. Поэтому необходимо иметь материал, для которого критическая длина трещины была бы по мере возможности большой.

Исходя из изложенных соображений постройте металлические сплавы, перечисленные в табл. Б.5 приложения Б, в ряд по мере уменьшения критического размера трещины от максимальной к наименьшей.

ЗАДАЧА на технологические расчеты 9.1 (продолжение)

б) Альтернативным требованием к конструкции сосуда, которое часто выдвигается на практике, является условие, которое можно сформулировать так: «образование течи до разрушения». На основе методов механики разрушения это условие можно рассматривать как требование того, чтобы трещина успела прорасти через всю толщину стенки до того момента, как начнется ее быстрый рост (рис. 9.11). Если трещина прошла через всю толщину стенки до наступления катастрофического разрушения сосуда, то это даст возможность обнаружить течь до разрушения. В таком случае за критическую длину трещины (т. е. половину ее полной внутренней длины) a_c следует принять толщину стенки t . Допущение о том, что $a_c = t$, а не $t/2$, означает, что течь через стенку появится до опасного разрыва стенки под действием высокого давления.

Исходя из изложенных соображений, постройте металлические сплавы, перечисленные в табл. Б.5 приложения Б, в ряд по мере увеличения максимального допустимого давления.

Для сферического сосуда окружные напряжения σ зависят от внутреннего давления p , радиуса r и толщины стенки t . Эта зависимость выражается формулой:

$$\sigma = pr/2t \quad (9.8)$$

В обеих поставленных выше задачах примите, что выполняется условие плоскостных деформаций.

Решение

а) Если задачей является удовлетворения первого из рассмотренных требований, то это означает, что окружные напряжения в стенке должны быть меньше, чем предел текучести материала. Подставляя значение σ_y вместо σ в уравнение (9.5) и вводя некоторый коэффициент запаса N , получим уравнение:

$$K_{Ic} = Y \left(\frac{\sigma_y}{N} \right) \sqrt{\pi a_c}, \quad (9.9)$$

где a_c — критическая длина трещины.

Решая записанное уравнение относительно a_c , получим следующее выражение:

$$a_c = \frac{N^2}{Y^2 \pi} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2. \quad (9.10)$$

Таким образом, критическая длина трещины пропорциональна квадрату отношения K_{Ic} к пределу текучести, и именно по этой величине следует ранжировать металлические сплавы, рассматриваемые в табл. Б.5. Результаты такого ранжирования представлены в табл. 9.3. Из нее следует, что для среднеуглеродистой стали (1040) значение указанного отношения максимально, и поэтому именно она в наибольшей мере подходит для решения поставленной задачи.

б) Как говорилось выше, критерий достижения течи до разрыва материала удовлетворяется тогда, когда половина длины растущей трещины становится равной толщине стенки сосуда, т. е. $a = t$. Подставляя условие $a = t$ в уравнение (9.5), получаем

$$K_{Ic} = Y \sigma \sqrt{\pi t}. \quad (9.11)$$

И тогда из уравнения (9.8) следует, что

$$t = pr/2\sigma. \quad (9.12)$$

ЗАДАЧА на технологические расчеты 9.1 (окончание)

Напряжение, входящее в это уравнение, заменяется на предел текучести, поскольку сосуд должен быть спроектирован таким образом, чтобы приложенное изнутри давление не вызвало текучести материала. Подставляя уравнение (9.12) в уравнение (9.1), после некоторых преобразований получаем следующее выражение для давления:

$$p = \frac{2}{Y^2 \pi r} \left(\frac{K_{Ic}^2}{\sigma_y} \right). \quad (9.13)$$

Поэтому для некоторого сферического сосуда с радиусом r максимальное допустимое давление, удовлетворяющее требованию появления течи до катастрофического разрушения, пропорционально фактору (K_{Ic}^2/σ_y) .

В соответствии с этим критерием в табл. 9.4 представлен ряд материалов, из которого видно, что наиболее пригодной оказалась среднеуглеродистая сталь, которая выдерживает максимальное давление.

Таким образом, из 11 металлических сплавов, представленных в табл. Б. 5, среднеуглеродистая сталь наилучшим образом удовлетворяет обоим прочностным критериям. По этой причине многие аппараты, работающие под давлением, изготавливают из этого материала, если, конечно, не принимать во внимание температурный фактор и возможность коррозии.

Таблица 9.3. Ряд различных металлических сплавов по мере убывания критической длины трещины (по критерию текучести) для тонкостенного сферического сосуда, работающего под давлением

Материал	$(K_{Ic}/\sigma_y)^2$, мм
Среднеуглеродистая сталь (1040)	43,1
Магниевый сплав AZ31B	19,6
Алюминий 2024 (T3)	16,3
Титановый сплав Ti-5-Al-2,5Sn	6,6
Сталь 4140 (отожженная при 482 °C)	5,3
Сталь 4340 (отожженная при 425 °C)	3,8
Титановый сплав Ti-6Al-4V	3,7
Нержавеющая сталь 17-7PH	3,4
Алюминий 7075 (T651)	2,4
Сталь 4140 (отожженная при 370 °C)	1,6
Сталь 4340 (отожженная при 260 °C)	0,93

Таблица 9.4. Ряд различных металлических сплавов, расположенных в порядке убывания максимального давления, которое выдерживает изготовленный из них тонкостенный сферический сосуд (исходя из критерия появления течи до наступления разрушения сосуда)

Материал	(K_{Ic}^2/σ_y) , МПа·м
Среднеуглеродистая сталь (1040)	11,2
Сталь 4140 (отожженная при 482 °C)	6,1
Титановый сплав Ti-5Al-2,5Sn	5,8
Алюминий 2024 (T3)	5,6
Сталь 4340 (отожженная при 425 °C)	5,4
Нержавеющая сталь 17-7PH	4,4
Магниевый сплав AZ31B	3,9
Титановый сплав Ti-6Al-4V	3,3
Сталь 4140 (отожженная при 370 °C)	2,4
Сталь 4340 (отожженная при 260 °C)	1,5
Алюминий 7075 (T651)	1,2

9.6. ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ КЕРАМИК

При приложении растягивающих нагрузок как кристаллические, так и аморфные керамики при комнатной температуре почти всегда разрушаются без каких-либо пластических деформаций. Механизм хрупкого разрушения и принципы механики этого явления, рассмотренные в настоящей главе, полностью приложимы к этой группе материалов.

Следует заметить, что концентраторами напряжений в хрупких керамиках могут быть поверхностные или объемные микротрещины, внутренние поры, углы зерен — дефекты, которые в принципе невозможно исключить или проконтролировать. Например, даже следы влаги и атмосферных загрязнений могут инициировать возникновение поверхностных трещин в недавно растянутом стеклянном волокне. Такие трещины решающим образом влияют на прочность. Кроме того, при плоскостном деформировании вязкость разрушения керамических материалов намного ниже, чем у металлов. Обычно она составляет величины, не превышающие $10 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ ($9 \text{ ksi}\sqrt{\text{дюйм}}$). Значения K_{Ic} для некоторых керамических материалов приведены в табл. 9.1 и в табл. Б. 5 приложения Б.

При определенных обстоятельствах разрушение керамических материалов может происходить путем медленного распространения трещины, когда действуют статические напряжения и правая часть в формуле (9.5) меньше, чем K_{Ic} . Это явление называют *статической усталостью* или *запаздывающим разрушением*. Использование термина «усталость» в этом случае не вполне точно, поскольку в рассматриваемом случае разрушение может происходить и в отсутствии циклических нагрузок (проблемы усталости металлов также будут обсуждаться в этой главе).

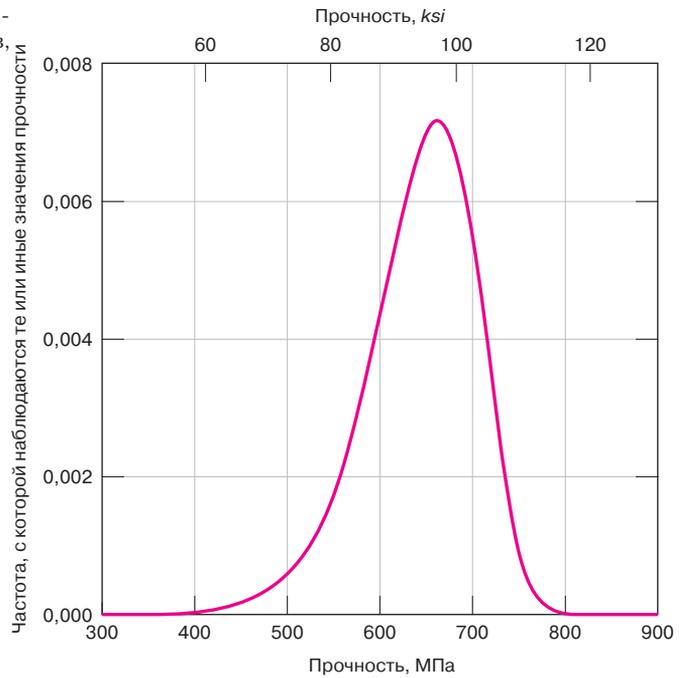
Наблюдения показали, что разрушение этого типа наиболее чувствительно к условиям окружающей среды, особенно если в последней присутствует влага. Вполне возможно, что в рассматриваемом случае в вершине трещины происходят коррозионные процессы, инициируемые действием напряжений. Совместное действие приложенных растягивающих напряжений и атмосферной влаги у вершины трещины вызывают разрыв ионных связей. Это приводит к тому, что трещины становятся более острыми и удлиняются до тех пор, пока какая-нибудь трещина не вырастет до размера, при котором начинается ее быстрое распространение в соответствии с уравнением (9.3).

Продолжительность нагружения до наступления момента разрушения снижается по мере роста приложенного напряжения. Поэтому если приводятся значения прочности при статической усталости, то необходимо оговаривать время действия нагрузки, требуемое для разрушения. Особенно чувствительны к такому типу разрушения силикатные стекла. Однако и другие керамические материалы, такие как фарфор, портландцемент, керамики с высоким содержанием оксида алюминия, титанат бария и нитрид кремния, могут разрушаться по такому же механизму.

При измерении прочности многочисленных образцов керамик наблюдается особенно значительный разброс данных. Пример распределения значений прочности показан на рис. 9.12 для нитрида кремния. Это явление может объясняться зависимостью предела прочности от вероятности существования лакун, которые могут инициировать развитие трещин. Вероятность такого явления в очень сильной степени меняется от образца к образцу того же самого материала и зависит от технологии изготовления образцов и их последующей обработки. Размер образцов или их объем также в сильной степени влияют на прочность: чем больше образец, тем выше вероятность существования в нем опасных лакун и тем ниже его прочность.

При измерении прочности в условиях сжатия не существует концентраторов напряжения, обусловленных существованием лакун. По этой причине прочность хрупких керамик, измеренная при сжатии, всегда намного выше, чем при растяжении (обычно примерно в 10 раз). Поэтому керамики целесо-

Рис. 9.12. Частотное распределение наблюдаемых значений прочности образцов, изготовленных из нитрида кремния



образно использовать в условиях, когда действуют сжимающие напряжения. Кроме того, предел прочности хрупких керамик может быть значительно повышен при наличии на поверхности остаточных сжимающих напряжений. Один из способов достижения такого результата состоит в термической обработке (см. раздел 14.7).

Для оценки риска разрушения конкретного материала были разработаны статистические теории, которые используются совместно с известными экспериментальными данными. Однако обсуждение этого вопроса выходит за рамки задач настоящей книги. Тем не менее следует заметить, что из-за огромного разброса измеряемых значений прочности керамик средние значения и коэффициенты запаса, обсуждавшиеся в разделах 7.19 и 7.20, обычно не используют при проектировании изделий из керамических материалов.

Фрактография керамик

Иногда бывает необходимо получить информацию о причинах разрушения изделий из керамики с тем, чтобы можно было принять меры, предотвращающие подобные случаи в будущем. При анализе разрушения обычно обращается особое внимание на расположение, характер и источник лакун, инициирующих развитие трещин. Для такого анализа одним из эффективных методов является исследование пути распространения трещины, а также изучение поверхности разрушения. Часто удается провести такие исследования, используя простое и достаточно недорогое оборудование, например, увеличительное стекло или стереобинокулярный оптический микроскоп с небольшим увеличением. Для получения больших увеличений следует использовать сканирующий электронный микроскоп.

После стадии зарождения в процессе распространения трещины происходит увеличение скорости ее движения вплоть до достижения критической (или конечной) скорости. Для стекла такая скорость составляет примерно $1/2$ скорости звука. После достижения критической скорости трещина может ветвиться (или возникают бифуркации). Этот процесс многократно повторяется до тех пор, пока не появится семейство ветвящихся трещин.

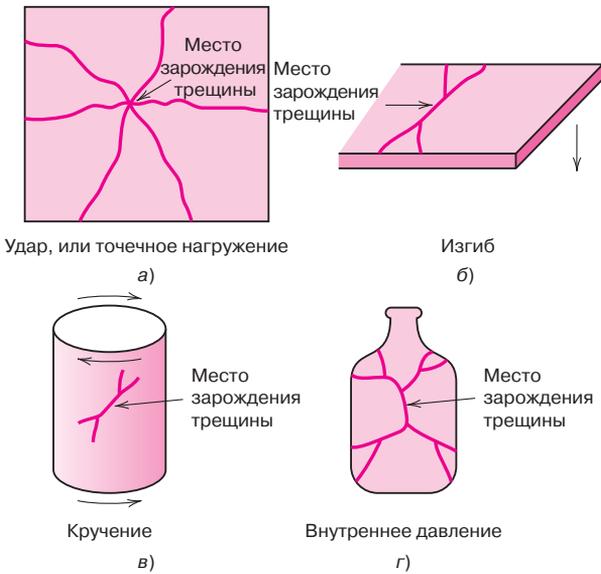


Рис. 9.13. Схематическое представление зарождения и развития трещин в хрупких керамических материалах, возникающих в результате: а — удара (точечного контакта); б — изгиба; в — кручения; г — внутреннего давления (заимствовано из *D.W. Richardson, Modern Ceramic Engineering, 2nd Edition. Marcel Dekker, Inc., New York, 1992*. Воспроизведено по *Modern Ceramic Engineering, 2nd Edition, p. 681* с разрешения *Marcel Dekker, Inc.*

Типичная конфигурация трещин для четырех обычных схем нагружения представлена на рис. 9.13.

Трещина из места ее зарождения часто возвращается обратно к точке, где разветвленные трещины сходятся или сливаются вместе. Величина ускорения при распространении трещин возрастает с увеличением уровня действующего напряжения: соответственно увеличивается и степень разветвлений. Из опыта известно, что когда большой камень попадает в оконное стекло (и возможно, разбивает его), образуется большое число ветвящихся трещин (т. е. появляется большее число мелких трещин и большее число осколков, если стекло разбивается) по сравнению с точечным ударом.

По мере распространения трещины она взаимодействует с микроструктурой материала так, что возникают упругие волны. Это взаимодействие явным образом видно на поверхности разлома. Таким образом, картина разлома предоставляет важную информацию о том, где зародилась трещина, а также об источнике — дефекте, вызвавшем появление этой трещины. В дополнение к этому можно дать оценку напряжений, действовавших в момент разрушения. Оценка этих напряжений показывает, был ли керамический материал изначально слабым, или же величина напряжений, приведших к разрушению при эксплуатации изделия, превысила заданный уровень.

Некоторые микроскопические особенности, обычно обнаруживаемые на поверхности разлома изделий из керамики, показаны на схеме, представленной на рис. 9.14, а также на микрофотографиях рис. 9.15.

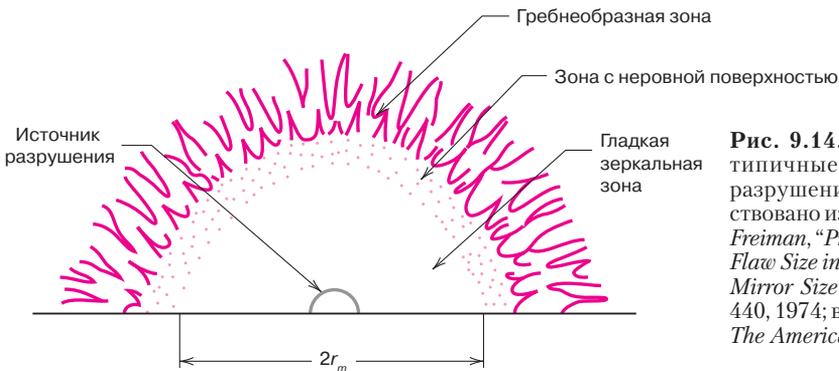


Рис. 9.14. Схема, иллюстрирующая типичные особенности поверхности разрушения хрупких керамик (заимствовано из *J.J. Mecholsky, R.W. Rice, S.W. Freiman, "Prediction of Fracture Energy and Flaw Size in Glasses from Measurements of Mirror Size", J. Am. Ceram. Soc., 57 (10), 440, 1974*; воспроизведено с разрешения *The American Ceramic.*)

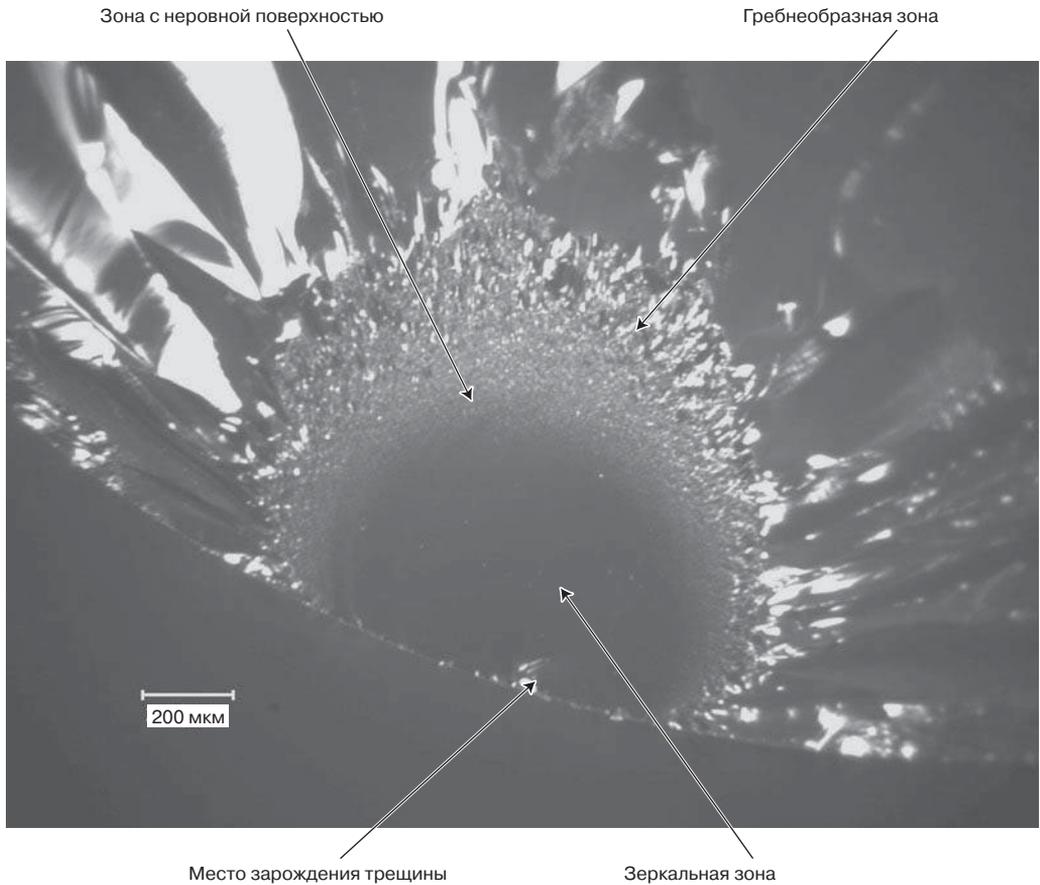


Рис. 9.15. Микрофотография поверхности разлома 6-миллиметрового стержня из плавного стекла, разрушенного в условиях испытаний на четырехточечный изгиб. Видны все зоны, характерные для хрупкого разрушения керамики, т. е. место, где зародилась трещина, гладкая зеркальная зона, область с неровной поверхностью и зона, в которой образовались выступающие гребни. Увеличение $\times 500$. (Воспроизведено благодаря любезности *George Quinn, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.*)

Поверхность разлома, сформировавшаяся на начальной стадии распространения трещины, обычно плоская и гладкая, и, соответственно, называется *зеркальной* областью (рис. 9.14). Эта область, образующаяся при разрушении стекол, исключительно гладкая и прекрасно отражает свет. Однако при разломе поликристаллических керамик эта область получается несколько более шероховатой и имеет гранульную текстуру. Место зарождения трещины находится строго посередине, а наружная граница зеркальной области практически круглая.

По достижении критической скорости растущая трещина начинает ветвиться, и поверхность трещины изменяется в разных направлениях. Это сопровождается увеличением шероховатости ее поверхности на микроскопическом уровне, что выражается в появлении двух характерных особенностей поверхности разлома — *зоны с неровной поверхностью* и *гребешков*, показанных на рис. 9.14 и 9.15. Шероховатая матовая поверхность образует кольцевую область, лежащую сразу же за зеркальной зоной. Она часто не слишком ясно различима в поликристаллических керамических изделиях. И сразу же за этой зоной образуется область с еще более неровной текстурой. Наблюдаемые в этой области неровности имеют вид выступающих гребешков. Они представляют собой выступы или полосы, отходящие от источника образования

трещины в направлении ее роста. Более того, они пересекаются вблизи этой точки, что может служить указанием на место, в котором возникает разрыв.

Информация на качественном уровне относительно величины напряжений, приведших к разрушению, может быть извлечена из измерений радиуса зеркальной зоны (r_m на рис. 9.14). Этот радиус зависит от величины ускорения при движении вновь образовавшейся трещины. Чем больше ускорение, тем меньше радиус зеркальной зоны. При этом ускорение возрастает с увеличением уровня действующего напряжения. Таким образом, при увеличении величины разрушающего напряжения радиус зеркальной зоны уменьшается. Эксперименты показали, что эта зависимость выражается формулой

$$\sigma_f \propto \frac{1}{r_m^{0.5}}, \quad (9.14)$$

где σ_f — уровень напряжений, действующих в момент разрушения материала.

В процессе разрушения также возбуждаются упругие (звуковые) волны, и точка (локус) пересечения этих волн с распространяющейся трещиной приводит к появлению характерных особенностей структуры поверхности, называемых *линиями Валнера*. Эти линии имеют дугообразную форму, и они характеризуют распределение напряжений в сечении разлома и направление распространения трещины.

9.7. РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Предел прочности полимерных материалов невелик по сравнению с прочностью металлов и керамик. Как правило, термореактивные полимеры (в которых имеется густая сетка поперечных связей) разрушаются хрупко. Проще говоря, процесс разрушения происходит таким образом, что трещина образуется в области, в которой имеет место концентрация напряжений (т. е. царапины, надрезы и полости). Как и в случае металлов (раздел 9.5) напряжения возрастают в вершине трещины, что приводит к ее распространению и, в конечном счете, к разрушению. При этом в момент разрушения образца ковалентные связи в сетке или в структуре поперечных сшивок разрываются.

Разрушение термопластичных полимеров возможно как по пластичному, так и по хрупкому механизму, причем для многих полимеров может наблюдаться переход от хрупкого к пластичному разрушению. Хрупкому разрушению способствуют такие факторы, как понижение температуры и увеличение скорости деформации, а также наличие острых надрезов, увеличение толщины образца и любая модификация химической структуры полимера, которая приводит к увеличению температуры стеклования (T_g — см. раздел 11.17). Стеклообразные полимеры разрушаются хрупко при температуре ниже температуры стеклования. Однако при повышении температуры в области перехода через температуру стеклования они становятся пластичными, и до момента разрушения деформируются с развитием пластических деформаций. Такое поведение полимерных материалов хорошо видно из характерной зависимости напряжения от деформации, представленной на рис. 7.24 для полиметилметакрилата. При 4 °С этот полимер разрушается хрупко, но при температурах выше 60 °С он становится очень пластичным.

Еще одним эффектом, часто наблюдаемым до момента разрушения термопластичных полимеров, является *крейзинг*. Он возникает в областях с локализованным развитием пластических деформаций, которые приводят к образованию множества соединяющихся между собой микропор (рис. 9.16, а). Между микропорами образуются фибриллярные мостики, а макромолекулярные цепи ориентируются так, как показано на рис. 9.16, б.

Если действующие напряжения достаточно велики, то мостики растягиваются и разрушаются, что приводит к росту и слиянию микропор. Как следствие этого, начинает образовываться трещина, (рис. 9.16, б).

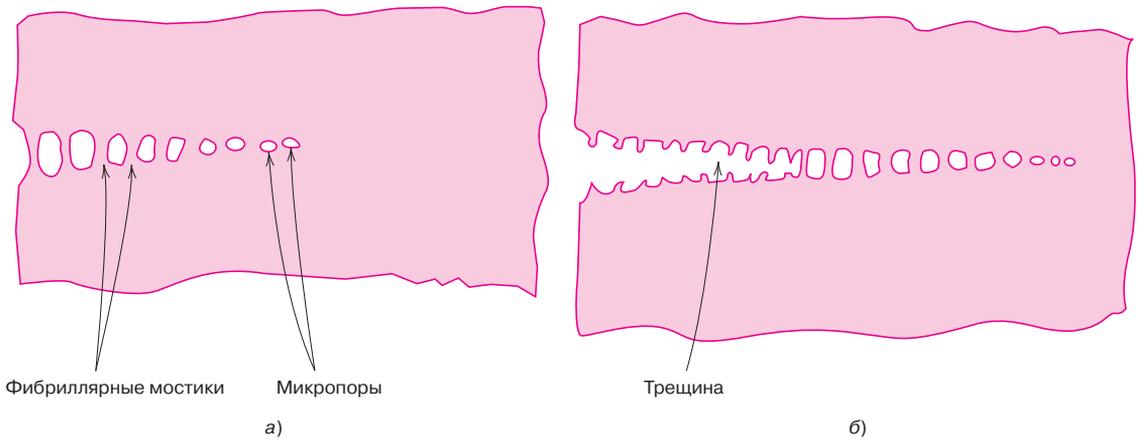


Рис. 9.16. Схематическое изображение (а) крейзов с образующимися микропустотами и мостиками и (б) трещины, появляющейся в результате развития крейзов (заимствовано из *J.W.S. Hearle, Polymers and Their Properties, Vol. 1. Fundamentals of Structure and Mechanism. Ellis Horwood, Ltd, Chichister, West Sussex, England, 1982*)

Крейз отличается от трещины тем, что он может нести нагрузку, действующую в поперечном направлении. Кроме того, процесс роста крейзов до образования трещины связан с поглощением энергии, что существенно увеличивает вязкость разрушения материала. В стеклообразных материалах развитие трещины лишь в малой степени сопровождается образованием микротрещин, что и является причиной низких значений вязкости разрушения. Крейзы образуются в областях, в которых действуют высокие напряжения из-за наличия царапин или микропустот, а также гетерогенности молекулярных структур. Кроме того, они растут перпендикулярно направлению действия растягивающих напряжений. Типичный масштаб размеров крейзов — 5 мкм или даже меньше. На рис. 9.17 показана микрофотография области, в которой образовались крейзы.

Общие принципы механики разрушения, изложенные в разделе 9.5, применимы также к хрупкому и квазихрупкому разрушению полимеров, а со-

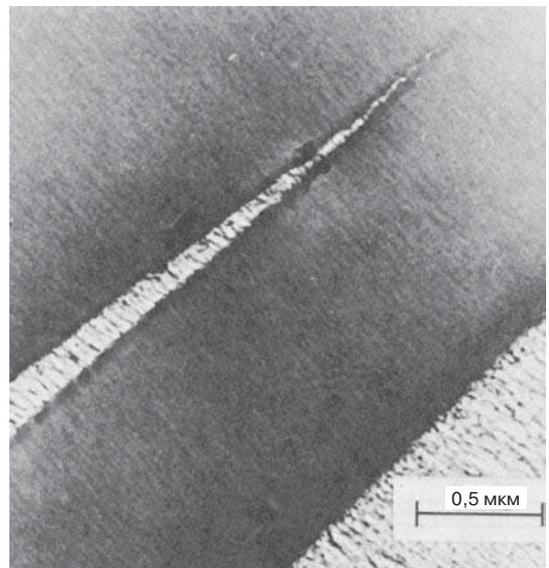


Рис. 9.17. Микрофотография области, в которой образовались крейзы при растяжении образца из полифениленоксида (заимствовано из *R.P. Kambour, R.E. Robertson, «The Mechanical Properties of Plastics» in Polymer Science. A Materials Science Handbook, A.D. Jenkins, Editor, воспроизведено с разрешения Elsevier Science Publishers*)

противление этих материалов к разрушению при образовании трещин может быть выражено величиной вязкости разрушения при плоскостной деформации. Значения K_{Ic} зависят от характеристик полимера — его молекулярного веса, степени кристалличности, а также от температуры, скорости деформации и природы окружающей среды.

Характерные значения K_{Ic} для ряда полимеров представлены в табл. 9.1, а также в табл. Б.5 приложения Б.

9.8. РАЗРУШЕНИЕ ПРИ УДАРЕ

Еще задолго до того, как были разработаны принципы механики разрушения, широко использовались экспериментальные методы оценки стойкости материалов к разрушению путем использования испытаний на удар. Однако было ясно, что результаты лабораторных испытаний на разрушение при ударных нагрузках не могут быть экстраполированы на реальные ситуации разрушения. Так, например, при определенных обстоятельствах металлы, которые обычно рассматривались как пластичные материалы, неожиданно разрушались практически без пластических деформаций.

Условия испытаний на удар подбирались таким образом, чтобы воспроизвести наиболее жесткие ситуации, которые должны были отразить потенциальные возможности материала противостоять разрушению, а именно (1) деформирование при сравнительно низких температурах, (2) высокоскоростное нагружение (т. е. при высоких скоростях деформации), (3) трехосное напряженное состояние (которое создавалось при испытаниях образцов с надрезом).

Техника испытаний на удар

Разработаны два стандартных метода¹ испытаний на удар — **по Шарпи** и **по Изоду**, а для характеристики свойств материала используется понятие об **энергии разрушения**. Иногда говорят об *ударной вязкости образцов с надрезом*. В США наиболее широко используется метод испытаний образцов с надрезом по Шарпи (метод *CVN*). В обоих методах для испытаний берется брусок с квадратным поперечным сечением, на котором делается V-образный надрез (рис. 9.18, *а*). Прибор для испытаний на удар схематично показан на рис. 9.19, *б*. Удар осуществляется с помощью маятникового молота, на котором закреплен определенный груз. Во взведенном состоянии маятник поднят на строго фиксированную высоту h , после высвобождения молот падает, и заостренная кромка ударника бьет по испытываемому образцу. В том месте, где сделан надрез, играющий роль концентратора напряжений при высокоскоростном ударе, образец разрушается. Далее маятник продолжает свое движение и поднимается до высоты h' , которая меньше h . Поглощение энергии при ударе рассчитывается по разности между h и h' .

Различие между испытаниями по Шарпи и по Изоду состоит в способе закрепления образца, как это показано на рис. 9.18, *б*. Кроме того, существуют различия в способе приложения нагрузки. На результаты испытаний также влияют такие факторы как размеры и форма образца, равно как и конфигурация надреза и его глубина.

Как определение вязкости разрушения при плоскостных деформациях, так и результаты испытаний на удар позволяют оценить прочностные свойства материала. При этом первый из названных методов дает количественную оценку (посредством величины K_{Ic}). Результаты испытаний на удар следует рассматривать как дающие более качественные характеристики материала, вряд ли они могут использоваться при проектировании изделий. Определе-

**испытания по Шарпи,
по Изоду
энергия разрушения**

¹ Согласно стандарту *ASTM E 23* «Стандартный метод испытаний образцов с надрезом для металлических материалов».

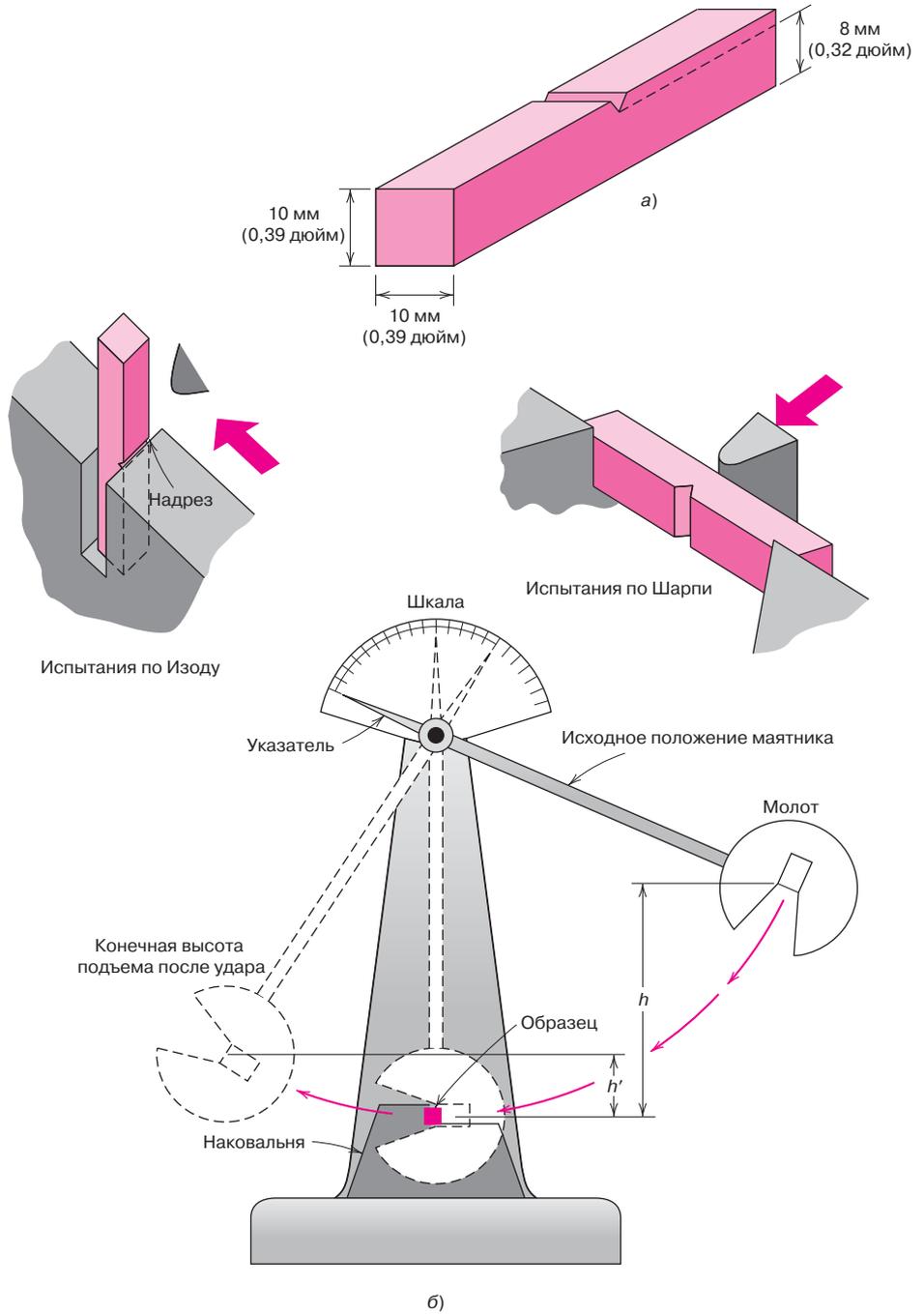


Рис. 9.18. а — образец, используемый при испытаниях на удар по Шарпи и по Изоду; б — схема, показывающая принцип действия приборов, используемых для испытаний на удар. Молот фиксируется на высоте h и затем наносит удар по образцу. Энергия, затрачиваемая на разрушение образца, оценивается по разности между h и h' , где h' — высота, на которую поднимается маятник после удара. На рисунке показаны способы крепления образца в обоих методах испытаний (рисунок (б) воспроизведен из *H.W. Hayden, W.G. Moffatt, J. Wullf, The Structure and Properties of Materials, Vol. III. Mechanical Behavior, p. 13, 1965, John Wiley & Sons, New York.*)

ние энергии разрушения представляет интерес, прежде всего, для сравнения материалов, и в этом смысле абсолютные значения измеряемых характеристик не имеют никакого значения.

Попытки установления соответствия между вязкостью разрушения при плоскостных деформациях и показателями *CVN* имели очень ограниченный успех. Однако измерения вязкости разрушения при плоскостном нагружении не столь просто осуществить как оценку энергии разрушения при ударе, да и стоимость оборудования и образцов при этом существенно выше.

Переход от пластичного к хрупкому разрушению

Одной из первичных задач испытаний по Шарпи и по Изоду является определение того, происходит или нет **переход от пластичного к хрупкому разрушению** при понижении температуры, а также определение области температур, в которой такой переход происходит. О существовании перехода от пластичного к хрупкому разрушению судят по изменению величины энергии разрушения. Типичный пример температурной зависимости энергии разрушения показан кривой *A* на рис. 9.19. При высоких температурах показатель *CVN* принимает большие значения, что коррелирует с пластичной модой разрушения материала. По мере понижения температуры энергия разрушения довольно резко снижается в относительно узком температурном диапазоне. При низких температурах энергия разрушения постоянна, но мала, что отражает хрупкий характер разрушения.

Для характеристики моды разрушения и оценке температуры перехода от пластичного к хрупкому механизму разрушения может также использоваться анализ поверхности разлома. При пластичном разрушении поверхность получается фибриллярной или тусклой (или отражающей сдвиговой характер разрушения). Это видно на рис. 9.20 для образца стали, разрушенного при 79 °С. Поверхность разлома образца после хрупкого разрушения, напротив, получается блестящей, как в случае расщепления. Это видно на рис. 9.20 для образца, разрушенного при -59 °С. Выше температуры перехода наблюдаются поверхности разлома смешанного типа (фотографии на рис. 9.20, относящиеся к температурам -12 С, 4 С, 16 С и 24 °С).

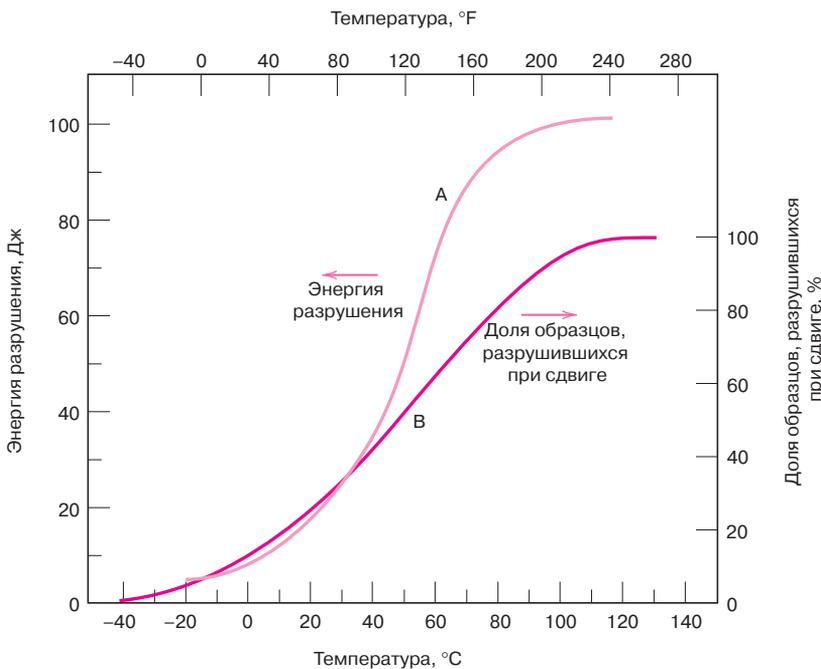
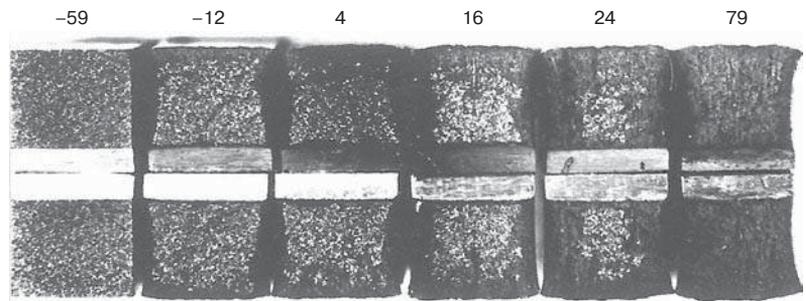


Рис. 9.19. Температурная зависимость энергии ударного разрушения по Шарпи, измеренная на образцах с надрезом (кривая *A*). Показана также доля образцов, разрушившихся при сдвиге (кривая *B*). Материал — сталь A283 (заимствовано из *Welding Journal*, воспроизведено с разрешения *American Welding Society*)

от пластичного
к хрупкому
разрушению

Рис. 9.20. Фотографии поверхностей разлома, получающихся при разрушении стали А36 по методу Шарпи на образцах с надрезом при различных температурах (в °С) (заимствовано из *R.W. Hertzberg, Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, 3rd Edition. Fig. 9.6, p. 329. 1989 John Wiley & Sons, New York.*)



Иногда для оценки температуры перехода от пластичного к хрупкому разрушению используют результаты измерений доли образцов, разрушающихся при сдвиге в зависимости от температуры.

Область перехода от пластичной к хрупкой моде разрушения (подобного показанному на рис. 9.19) существует для многих сплавов. Тем не менее довольно затруднительно указать какую-либо одну температуру, при которой происходит этот переход. Для этого не существует каких-либо ясных критериев, так что за температуру перехода можно условно принять ту, при которой энергия разрушения равна некоторой величине, например 20 Дж (15 фут-фунт), или же температуру, при которой некоторым образом характеризуется поверхность разрушения: например, доля поверхности, занятая фибриллизированным материалом, составляет 50%. Дело усложняется еще и тем, что разные критерии дают различные значения температуры перехода. Возможно, наиболее консервативная оценка температуры перехода может быть дана исходя из условия, чтобы вся поверхность разлома представляла собой фибриллизированный материал. Если исходить из этого условия, то температура перехода для стали, экспериментальные данные для которой представлены на рис. 9.19, составляет 110 °С (230 °F).

Детали, изготовленные из материалов, у которых происходит переход от пластичного к хрупкому разрушению, могут использоваться только при температурах, превышающих температуру перехода, что позволяет избежать опасности хрупкого катастрофического разрушения. Классическим примером разрушения такого рода могут служить случаи, имевшие место во время Второй мировой войны, когда транспортные суда, находящиеся вне поля боя, внезапно и практически мгновенно ломались пополам. Дело было в том, что они были изготовлены из стали, которая — согласно испытаниям, выполнявшимся при комнатной температуре, — была вполне пластичной. Однако при относительно низкой температуре — при 4 °С (40 °F) — сталь теряла пластичность, поскольку такая температура лежит очень близко к температуре перехода используемой стали. Любое разрушение начинается в точках, в которых концентрация напряжений максимальна, возможно, вблизи острых углов или дефектов производства. В дальнейшем трещина распространялась по поперечному сечению судна.

В дополнении к представленному на рис. 9.19 случаю перехода от пластичного к хрупкому разрушению возможны еще две общие ситуации, схематично представленные верхней и нижней кривыми на рис. 9.21.

Верхняя кривая, представленная на этом рисунке, отвечает низкопрочным металлам с гранцентрированной решеткой (некоторые сплавы алюминия и меди) и большинству металлов с гексагональной плотноупакованной решеткой. У этих металлов переход от пластической моды разрушения к хрупкой вообще отсутствует, и они остаются пластичными при понижении температуры, чему отвечают высокие значения энергии разрушения. Энергия разрушения также мало чувствительна к изменению температуры для высокопрочных материалов (например, высокопрочных сталей и сплавов

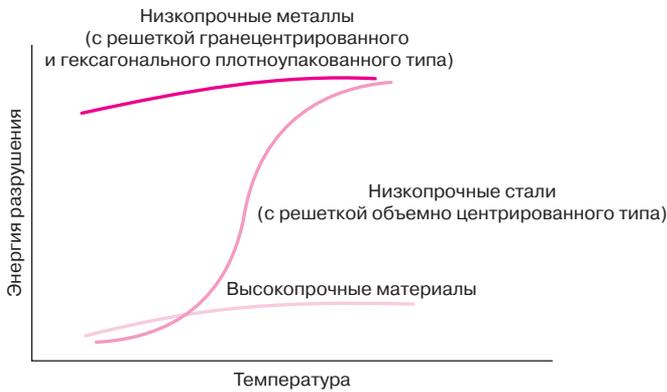


Рис. 9.21. Схематичное представление температурной зависимости энергии разрушения для материалов различных типов

на основе титана) — нижняя кривая на рис. 9.21. Однако все эти материалы разрушаются хрупко во всем диапазоне температур, чему отвечают низкие значения энергии разрушения. Типичная кривая температурной зависимости энергии разрушения, демонстрирующая существование перехода от пластичного к хрупкому разрушению, представлена средней кривой на рис. 9.21. Как уже отмечалось, такой характер поведения типичен для низкопрочных сталей, у которых образуется объемно центрированная кристаллическая решетка.

Температура перехода в низкопрочных сталях зависит как от состава сплава, так и от его микроструктуры. Например, уменьшение среднего размера зерен приводит к понижению температуры перехода. Соответственно, измельчение зерен способствует не только упрочнению стали (раздел 8.9), но и повышению энергии разрушения. Если же увеличивать содержание углерода в стали, то это не только повышает прочность стали, но и повышает температуру перехода, определенную по CVN , как показано на рис. 9.22.

Измерения стойкости к удару по Шарпи и по Изоду применяют также для оценки ударной вязкости пластмасс. Как и металлы, полимеры могут разрушаться по пластичной или хрупкой моде в зависимости от условий нанесения удара, температуры, размера образца, скорости деформации и способа нагружения, как это обсуждалось в предыдущем разделе. Как частично кристаллические, так и аморфные полимеры разрушаются хрупко в области

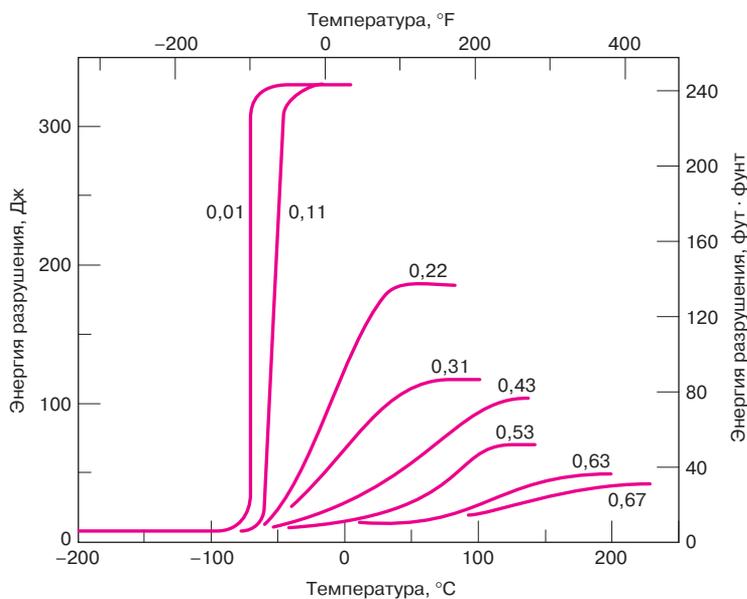


Рис. 9.22. Влияние содержания углерода (указано у кривых) в стали на положение температурной зависимости энергии разрушения, определенной по методу Шарпи для образцов с надрезом (воспроизведено с разрешения *ASM International, Metals Park, OH, 44073-9989, USA; J.A. Reinbolt, W.K. Harris Jr. «Effects of Alloying Elements in Notch Toughness of Pearlite Steels», Transactions of ASM, Vol. 43, 1951*)

низких температур, и при этом значения энергии разрушения очень низкие. Однако при повышении температуры происходит переход к пластичному разрушению, подобно тому, как это показано на рис. 9.19 для стали. Конечно, при еще более высоких температурах энергия разрушения падает, поскольку полимеры начинают размягчаться. Обычно следует измерять два значения энергии разрушения: при комнатной температуре и при низкой температуре, поскольку температура перехода от пластичного к хрупкому разрушению лежит ниже комнатной температуры.

Для большинства керамик также существует температура перехода от пластичного к хрупкому разрушению, но этот переход происходит при повышенных температурах, обычно превышающих 1000 °С (1850 °F).

УСТАЛОСТЬ

Усталость

Усталость — это одна из форм разрушения, которое происходит в материале, подвергаемом динамическому, или переменному нагружению. Такая ситуация имеет место в мостах, самолетах и деталях машин. Разрушение при динамическом воздействии происходит при напряжениях, уровень которых существенно ниже, чем предел прочности или предел текучести, измеренных при статических нагрузках. Термин «усталость» в этом случае используется, потому что разрушение происходит после длительного воздействия переменных напряжений или при циклическом деформировании. Изучение усталости особенно важно, потому что это самый часто встречающийся механизм разрушения металлов, на долю которого на практике приходится примерно 90% от всех случаев разрушения металлов, полимеров и керамик (за исключением стекол). Кроме того, усталостное разрушение происходит катастрофически и неожиданно, быстро и без предупреждений.

Усталостное разрушение выглядит подобно хрупкому разлому, даже если обычно сталь характеризовалась как пластичный материал. При этом пластические деформации, если вообще происходят, очень малы. Процесс усталостного разрушения развивается путем зарождения и распространения трещины, причем обычно разлом происходит в направлении, перпендикулярном приложенному растягивающему напряжению.

9.9. ЦИКЛИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ

Приложенные напряжения могут быть аксиальными (растягивающими или сжимающими), изгибными или крутящими. Изменение любых из этих напряжений во времени может происходить тремя способами. Один из них — это напряжения, регулярно изменяющиеся периодически по синусоиде, как показано на рис. 9.23, а. При этом колебания могут быть симметричными относительно среднего нулевого значения, и меняться, например от максимального растягивающего σ_{\max} до минимального сжимающего σ_{\min} напряжения с одинаковой амплитудой. Такой случай называют *симметричным циклом*. Другой случай, называемый *смещенным циклом*, показан на рис. 9.23, б. Здесь максимум и минимум несимметричны относительно нулевой линии. И, наконец, напряжения могут изменяться случайным образом, как по амплитуде, так и по частоте (рис. 9.23, в).

На рис. 9.23, б также обозначены различные параметры, используемые для характеристики изменяющихся напряжений. Это среднее значение напряжения σ_m , определяемое как среднеарифметическая величина между максимальным и минимальным напряжением в цикле:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2}. \quad (9.15)$$

Среднее значение напряжения — зависимость от уровня максимального и минимального напряжений

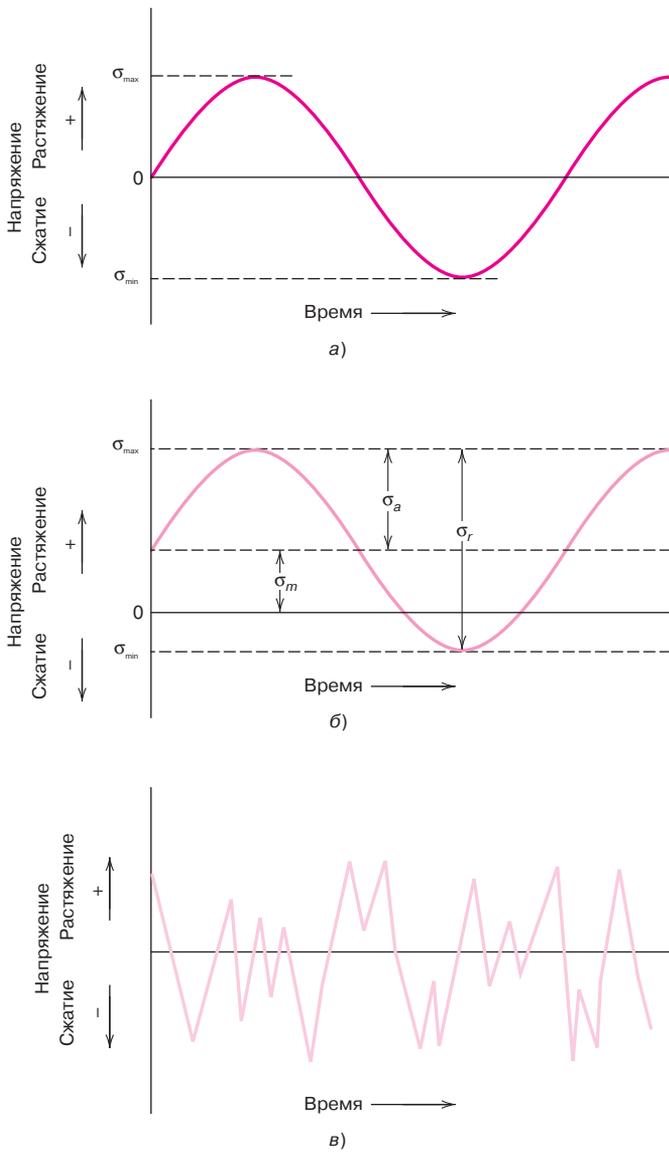


Рис. 9.23. Изменения напряжений во времени, приводящие к усталостному разрушению: а — симметричный цикл, при котором напряжения меняются от максимального положительного значения (растяжение) до равного ему минимального отрицательного значения (сжатие); б — смещенный цикл, при котором максимальное и минимальное напряжения несимметричны относительно нулевой линии; на рисунке показаны также средние значения напряжения σ_m и диапазон изменения напряжений σ_r ; в — циклическое нагружение со случайными изменениями напряжений

Диапазон изменения напряжений σ_r при циклической нагрузке представляет собой разность между максимальным σ_{max} и минимальным σ_{min} напряжениями:

$$\sigma_r = \sigma_{max} - \sigma_{min}. \tag{9.16}$$

Расчет диапазона напряжений при циклической нагрузке

Амплитуда напряжений при циклической нагрузке σ_a представляет собой половину диапазона напряжений, а именно:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_r}{2} = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2}. \tag{9.17}$$

Амплитуда напряжений при циклической нагрузке

Наконец, еще одним параметром, характеризующим циклические напряжения, служит отношение максимального и минимального напряжений R :

$$R = \sigma_{max} / \sigma_{min}. \tag{9.18}$$

Отношение напряжений

При всех этих расчетах условно принимается, что растягивающие напряжения положительные, а сжимающие — отрицательные. Тогда, например, при симметричном цикле $R = -1$.

Контрольный вопрос 9.2

Представьте графически, как должно изменяться напряжение при циклическом нагружении, чтобы R равнялось $+1$

Контрольный вопрос 9.3

Основываясь на уравнениях (9.17) и (9.18), покажите, что увеличение значения параметра R приводит к уменьшению амплитуды напряжения σ_a .

9.10. S-N - ДИАГРАММА

Как и в отношении других механических характеристик материалов, количественная оценка усталостного разрушения может быть дана на основе лабораторных модельных испытаний¹. Аппаратура для таких испытаний должна быть спроектирована таким образом, чтобы как можно ближе воспроизвести реальные условия работы материала (по уровню действующих напряжений, частоте колебаний, продолжительности, характеру изменения напряжений и т. д.). Схематическое изображение такой аппаратуры, которая позволяет осуществлять периодический изгиб при вращении образца, представлено на рис. 9.24. Приборы такого типа обычно используют для испытаний на усталостное разрушение.

Растягивающие и сжимающие нагрузки накладываются на образец при его одновременном вращении и изгибе. Испытания такого рода также часто проводятся при наложении переменных нагрузок в цикле растяжение–сжатие.

Описанные испытания проводят, подвергая образец действию знакопеременного напряжения, амплитуда которого σ_{\max} достаточно велика; обычно она составляет примерно $2/3$ от предела прочности, полученного при статических испытаниях. Эксперимент состоит в том, что измеряется количество циклов, которое выдерживает материал до разрушения. Затем эксперимент повторяют с другими образцами, постепенно уменьшая нагрузку по сравнению с максимальной. Результаты испытаний представляют в виде зависимости напряжения S от логарифма числа циклов до разрушения N при этом напряжении. В качестве напряжения S обычно принимают величину амплитуды (σ_a в уравнении 9.17), но это может быть и максимальное напряжение σ_{\max} и даже минимальное напряжение σ_{\min} .

Эксперименты показывают, что могут наблюдаться S - N -диаграммы двух различных типов (рис. 9.25). Как показывают представленные данные, чем выше напряжение S , тем меньше число циклов N выдерживает образец до разрушения. Для некоторых сплавов на основе железа и титана, S - N -диаграммы выходят на горизонтальную прямую при больших значениях N (рис. 9.25, а). Эта горизонталь отвечает предельному уровню напряжений, называемому **пределом выносливости** (или иногда называемым *пределом усталости*). При напряжениях ниже этого предела усталостное разрушение вообще не происходит. Этот предел отвечает такому максимальному напряжению, ниже которого материал может выдержать неограниченно большое

предел выносливости

¹ Согласно стандарту *ASTM E 466* «Стандартный метод проведения испытаний металлических материалов на усталостное разрушение с помощью экспериментов на растяжение с постоянной амплитудой деформации», а также стандарту *ASTM E 468* «Стандартный метод представления результатов испытаний металлических материалов на усталостное разрушение, полученных при растяжении с постоянной амплитудой деформации».

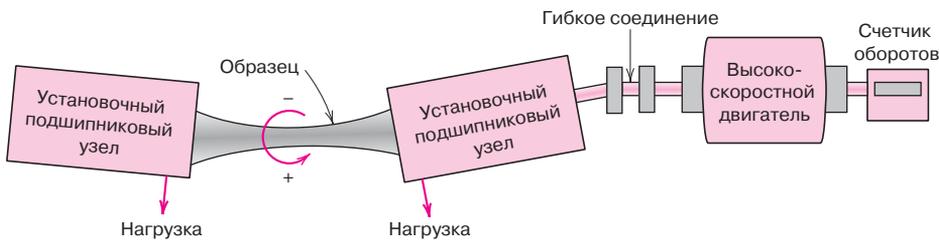


Рис. 9.24. Схема прибора для испытаний на усталостное разрушение в условиях вращения с периодическим изгибом (заимствовано из *Keyser «Materials Science in Engineering» 4th Edition*. 1986, p. 88, воспроизведено с разрешения *Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ*)

число циклов при периодических деформациях, не разрушаясь. Для многих сталей предел выносливости составляет от 35 до 60% от предела прочности.

Для большинства сплавов на основе цветных металлов (например, алюминия, меди, магния) такого предела не существует. Это означает, что S – N -диаграмма неограниченно спадает при возрастании числа циклов (рис. 9.25, б). В этом случае следует ожидать, что усталостное разрушение, в конечном счете, произойдет при любой величине приложенного напряжения. Для таких материалов вводится специальное понятие о **прочности при испытаниях на усталость**, под которой подразумевают уровень напряжений, которые материал может выдержать при некотором достаточно большом числе циклов, например, 10^7 циклов. Методика определения прочности при испытаниях на усталость также показана на рис. 9.25, б.

усталостная прочность

Еще один важный параметр, характеризующий сопротивление материала разрушению при переменных нагрузках, это **долговечность** (или время до разрушения). Она характеризуется числом циклов, которое данный материал может выдержать при том или ином уровне нагрузки. Определение долговечности также показано на рис. 9.25, б.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ

К сожалению, всегда существует значительный разброс данных испытаний на долговечность, т. е. колебания получаемых значений N для серии образцов, испытываемых при одном и том же уровне напряжений. Этот разброс данных испытаний может привести к существенной неопределенности при проектировании изделий, если решающим фактором оказывается прочность при усталостных испытаниях или долговечность.

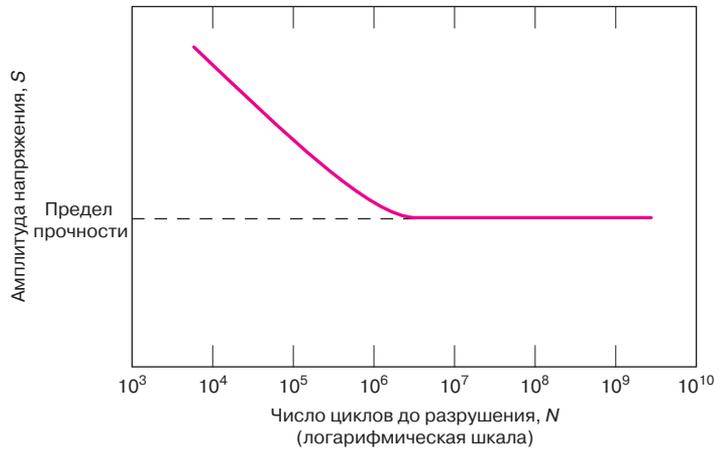
Наблюдаемый разброс данных, получаемых при испытаниях образцов, является следствием чувствительности результатов испытаний при оценке усталости к количеству образцов и материальным параметрам, которые практически невозможно проконтролировать. К числу таких параметров относятся условия приготовления образцов, качество поверхности, колебания в ходе металлургического процесса, точность установки образцов при испытаниях в приборе, среднее значение напряжений и частота колебаний.

S – N -диаграммы, подобные показанным на рис. 9.25, представляют «наилучшую аппроксимацию» экспериментальных данных, поскольку они проводятся через усредненные массивы точек. Довольно трудно воспринять, что приблизительно половина испытанных образцов на самом деле разрушаются при уровне напряжений, лежащем примерно на 25% ниже построенной усредненной кривой (как это следует из статистических соображений).

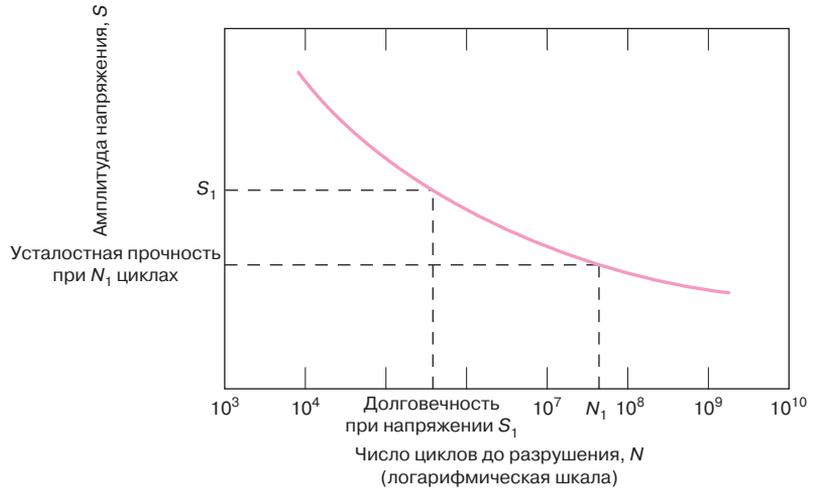
Для более точного понимания понятий о прочности при усталостных испытаниях и о долговечности в терминах вероятности были использованы различные методы статистики. Одним из способов представления экспериментальных данных при таком подходе является представление S – N -диаграмм, отвечающих различным уровням вероятности (рис. 9.26).

Серия кривых, отвечающая различным значениям P соответствует S – N -диаграмме для постоянных значений вероятности разрушения. Напри-

Рис. 9.25. Связь между амплитудой напряжения S и количеством циклов N , которые образец выдерживает до разрушения при этом напряжении: a — для материалов, у которых существует предел выносливости; b — для материалов, у которых такого предела не существует

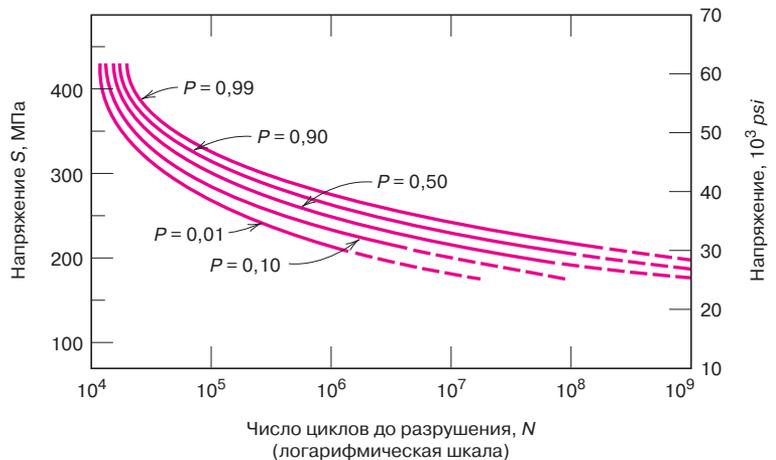


а)



б)

Рис. 9.26. $S-N$ диаграммы при различных уровнях вероятности разрушения, построенные для алюминиевого сплава 7075-T6. Символ P означает вероятность разрушения (заимствовано из *G.M. Sinclair and T.J. Dolan, Trans.ASME, 75, 1953, p. 867*. Воспроизведено с разрешения *American Society of Mechanical Engineers*)



мер, если напряжение равно 200 МПа (30 000 *psi*), то можно полагать, что через 10^6 циклов разрушится 1% образцов, а через $2 \cdot 10^7$ циклов разрушится 50% образцов. Не следует забывать, что *S-N*-диаграммы, приводимые в литературе, относятся к средним значениям, если иное специально не оговорено.

Усталостное разрушение, согласно данным, представленным на рис. 9.25, *a* и *б*, можно представить состоящим из двух областей. Первая из них отвечает сравнительно высоким нагрузкам, и в этом случае в каждом цикле возникают не только упругие, но и пластические деформации. Соответственно, долговечность материала здесь невелика. Эта область характеризуется *малоцикловым* разрушением, происходящим при числе циклов от 10^4 до 10^5 . При более низких нагрузках, когда деформации полностью упругие, ожидаются гораздо большие значения долговечности. Это область *многоцикловых* деформаций, поскольку здесь разрушение происходит только после очень большого числа циклов деформаций, во всяком случае большем, чем 10^5 циклов.

9.11. УСТАЛОСТНОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полимерные материалы могут разрушаться вследствие усталости при циклическом деформировании. Как и в случае металлов, разрушение полимеров наступает при напряжениях, много меньших, чем предел текучести. Усталостные испытания полимеров не столь дорогостоящи по сравнению с металлами. Результаты испытаний для обоих материалов представляются одинаковым образом, а получаемые зависимости подобны. Диаграммы усталостного разрушения для нескольких обычных полимеров представлены на рис. 9.27 в виде зависимости напряжения от числа циклов (в логарифмической шкале). В некоторых случаях наблюдается предел выносливости. Как и следовало ожидать, обе характеристики — и предел выносливости, и усталостный предел прочности — для полимеров много ниже, чем для металлов.

Усталостное разрушение полимеров много более чувствительно к частоте, при которой происходит деформирование, чем это наблюдается для металлов. Циклическое нагружение полимеров при высоких частотах и/или больших нагрузках может приводить к локальным перегревам. Поэтому причиной разрушения может стать скорее размягчение материала, нежели процессы, типичные для усталости.

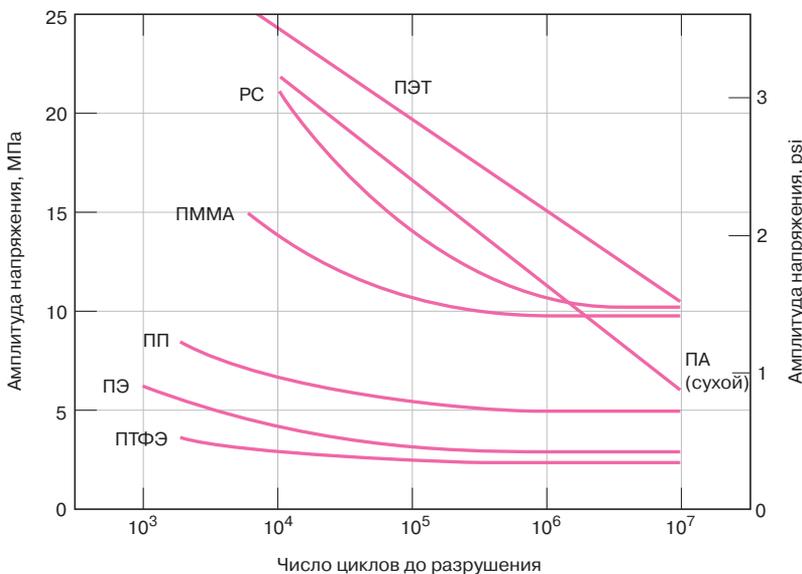


Рис. 9.27. Диаграммы усталостного разрушения (зависимости напряжения от числа циклов до разрушения) для полиэтилентерефталата (ПЭТ), полиамида (ПА), полистирола (ПС), полиметилметакрилата (ПММА), полипропилена (ПП), полиэтилена (ПЭ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Частота, при которой проводились испытания, 30 Гц (заимствовано из *M.N. Riddell «A Guide to Better Testing of Plastics»*. *Plast. Eng.* Vol. 30 No. 4, p. 78, 1974.)

9.12. ИНИЦИИРОВАНИЕ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТРЕЩИНЫ

Процесс усталостного разрушения можно разделить на три различных этапа: (1) инициирование образования трещины, когда небольшая трещина образуется в местах наибольшей концентрации напряжения; (2) распространение трещины, когда увеличение трещины происходит постепенно ступенями, соответствующими каждому циклу деформирования; (3) конечная стадия, которая состоит в очень быстром развитии трещины, достигшей критической длины, и завершается разрывом образца.

Трещины, которые в итоге приводят к усталостному разрушению, почти всегда возникают (или зарождаются) на изделии в некоторой точке, в которой концентрация напряжений максимальна. Это может происходить в местах, где имеются царапины, острые переходы, шпонки, волокна, вмятины или что-то подобное. Кроме того, циклическое деформирование может привести к микроскопическим поверхностным разрывам, обусловленным скольжением дислокаций, что также может служить местом концентрации напряжений и, следовательно, инициировать образование трещины.

Область поверхности разрыва, которая образуется в процессе распространения трещины, характеризуется отметками двух типов, которые называют *выступами* и *бороздками*. Эти метки соответствуют положению вершины растущей трещины в различные моменты времени. Они образуют концентрические дуги вокруг места (или мест) зарождения трещины. Часто эти дуги замыкаются в полные окружности или образуют полуокружности. Выступы (также часто называемые «зубцами грейфера» — *clamshell marks*) имеют макроскопические размеры (рис. 9.28) и могут наблюдаться невооруженным глазом. Такие метки возникают в изделиях, в которых стадия распространения трещин прерывалась на некоторое время, например в случае, когда испытания проводились только в течение рабочих часов и прерывались на ночь. Каждый выступ представляет период времени, в течение которого трещина росла.

Однако бороздки, появляющиеся на поверхностях разлома, имеют микроскопические размеры. Их удобно исследовать с помощью электронного микроскопа (просвечивающего или сканирующего). На рис. 9.29 показана

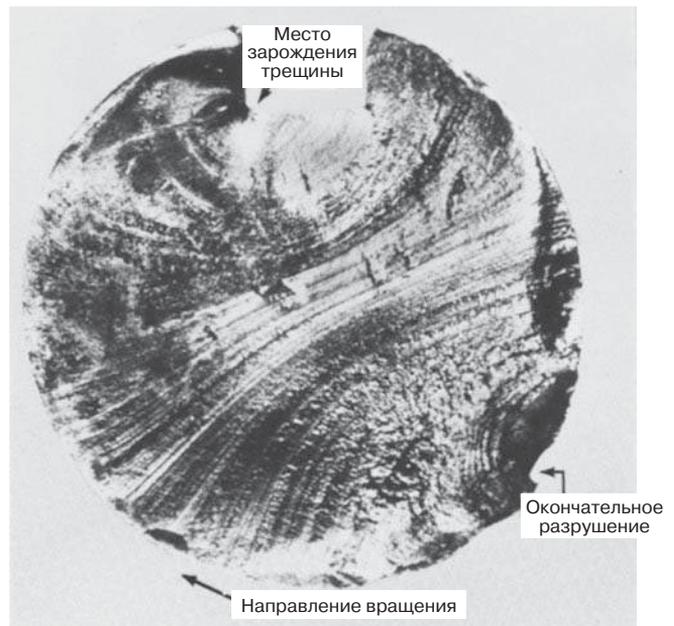


Рис. 9.28. Поверхность разлома, образовавшаяся при усталостном разрушении вращающегося стального вала. На фотографии видны кольцевые выступы (воспроизведено с разрешения *D.J. Wulpi, Understanding How Components fail. American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985*)



Рис. 9.29. Электронная микрофотография, полученная «на просвет», на которой видны бороздки, образовавшиеся при усталостном разрушении алюминия. Увеличение не известно (заимствовано из V.J. Colangelo and F.A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, New York.)

электронная фрактограмма, на которой ясно видны поверхностные метки такого типа. Предполагается, что каждая такая метка представляет собой шаг, на который распространяется растущая трещина в каждом цикле нагружения. Ширина такой бороздки зависит от напряжения и увеличивается с его возрастанием.

Следует заметить, что хотя выступы и впадины, образующиеся на поверхностях разлома при усталостном разрушении, выглядят сходным образом, их природа различна. Они также различаются по размерам. Так, между двумя соседними выступами помещаются тысячи бороздок.

Причина усталостного разрушения часто может быть выявлена из исследования поверхности разлома. Присутствие выступов и бороздок на этой поверхности свидетельствует, что разрушение наступило вследствие усталости. Тем не менее отсутствие этих характерных отметин еще не исключает усталость как возможную причину разрушения.

Еще одно заключительное замечание, касающееся поверхности разлома при усталостном разрушении: выступы и бороздки не появляются в той области, в которой разрушение происходило быстро. Более того, быстрое разрушение может происходить либо хрупко, либо сопровождаться пластическими деформациями. На поверхности разлома можно обнаружить свидетельства пластических деформаций, которые отсутствуют при хрупком разломе. Такая область разрыва показана на фотографии, представленной на рис. 9.30.

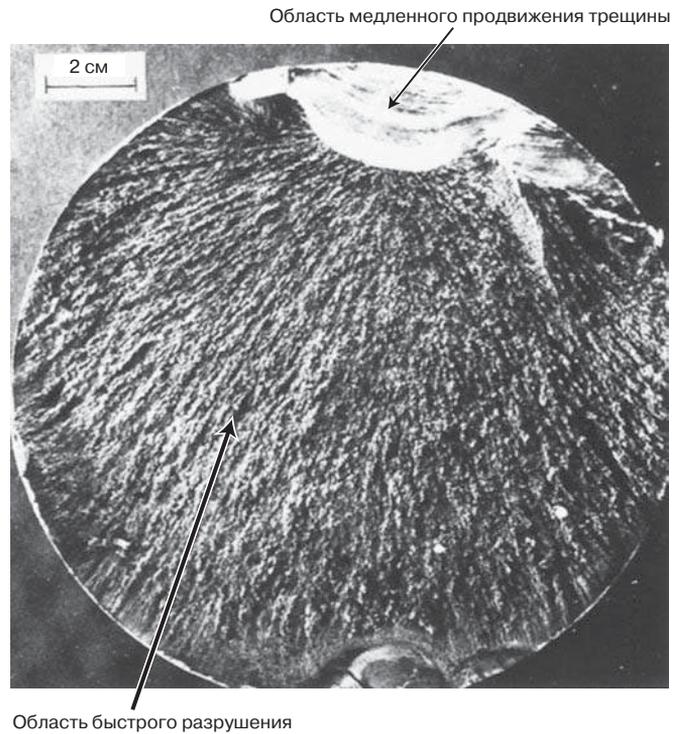
Контрольный вопрос 9.4

Поверхности разлома некоторых сталей при усталостном разрушении имеют блестящую кристаллическую или зернистую поверхность. Специалисты объясняют это тем, что в процессе эксплуатации металл закристаллизовался. Выскажите критические соображения относительно этого объяснения.

9.13. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ

Как говорилось в разделе 9.10, усталостное разрушение конструкционных материалов очень чувствительно к воздействию различных факторов. К числу таких факторов относятся уровень средних напряжений, геометрическая форма изделия, качество поверхности, особенности металлургического про-

Рис. 9.30. Поверхность разлома при усталостном разрушении. Трещина возникла справа сверху на поверхности. Гладкая поверхность в правом верхнем углу отражает процесс медленного роста трещины. Быстрое разрушение привело к появлению шероховатой фибриллизованной поверхности, занимающей большую часть поверхности. Увеличение $\times 0,5$ (воспроизведено с разрешения *Metals Handbook: Fractography and Atlas of Fractographs. Vol. 9th Edition. H.E. Boyer (Editor) American Society for Metals, 1974.*)



песса получения материала, а также воздействие окружающей среды. В настоящем разделе предлагается обсуждение этих факторов, а также рассматриваются способы, с помощью которых можно повысить сопротивление усталостному разрушению элементов конструкций.

Среднее напряжение

Зависимость долговечности от амплитуды напряжения представляется $S-N$ диаграммами. Такие данные относятся к постоянному среднему напряжению σ_m , причем часто речь идет о симметричном цикле, когда $\sigma_m = 0$. Однако уровень среднего напряжения влияет на долговечность. Роль среднего напряжения можно отразить серией $S-N$ диаграмм, каждая из которых относится к своему среднему напряжению. Такие диаграммы схематично представлены на рис. 9.31.

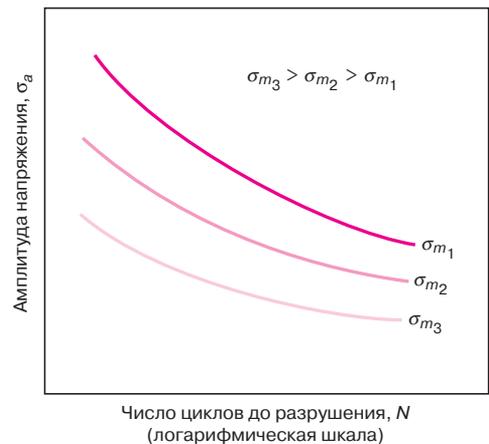


Рис. 9.31. Демонстрация характера влияния среднего напряжения σ_m на положение $S-N$ диаграмм при усталостном разрушении

Качество поверхности

Во многих реальных ситуациях максимальное напряжение действует на поверхности изделия. Соответственно, в большинстве случаев трещины, приводящие в итоге к усталостному разрушению, зарождаются на поверхности, в тех местах, где концентрация напряжений максимальна. Поэтому было установлено, что долговечность особенно чувствительна к качеству обработки и конфигурации поверхности.

На долговечность влияют многочисленные факторы, и их регулирование может привести к улучшению характеристик материала. Это, в частности, включает правильное проектирование изделия и обработку поверхности.

Проектирование изделия

Правильный выбор конструкции изделия оказывает существенное влияние на долговечность. Любые надрезы и резкие изменения геометрической формы могут играть роль концентраторов напряжений, способствующих инициированию образования трещины. К числу таких конструктивных особенностей относятся канавки, отверстия, шпонки, нарезки и т. п. Чем более резким сделан переход (т. е. чем меньше радиус кривизны перехода), тем большим оказывается концентрация напряжений. Вероятность усталостного разрушения может быть уменьшена путем исключения (везде, где это возможно) таких структурных особенностей, или же модификацией конструкции с тем, чтобы резкие изменения контура изделия были исключены, например, использованием галтелей с большим радиусом кривизны в тех местах, в которых измеряется диаметр вращающегося вала (рис. 9.32).

Обработка поверхности

При механической обработке детали на ее поверхности остаются мелкие царапины и желобки, которые неизбежно появляются под действием режущего инструмента. Эти поверхностные дефекты отрицательно влияют на долговечность изделия. Было установлено, что правильная окончательная обработка поверхности, например, путем полировки, позволяет значительно увеличить долговечность.

Один из эффективных методов увеличения долговечности состоит в создании остаточных сжимающих напряжений в тонком поверхностном слое. Тогда растягивающие напряжения, действующие на поверхности, оказываются частично компенсированными и уменьшены по абсолютной величине остаточными сжимающими напряжениями. Суммарный конечный эффект будет состоять в том, что вероятность образования трещин и тем самым опасность усталостного разрушения будут понижены.

Остаточные сжимающие напряжения обычно создаются в пластичных металлах механически, путем локализованных пластических деформаций тонкого наружного слоя. В промышленной технологии соответствующий процесс называется *поверхностным наклепом*. Он осуществляется следующим образом: маленькими твердыми шариками с диаметрами в пределах от 0,1 до 1,0 мм с большой скоростью обстреливают обрабатываемую поверхность. В результате возникают сжимающие деформации, распространяю-

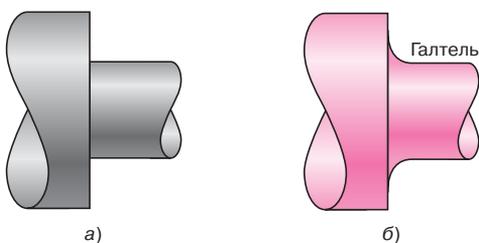
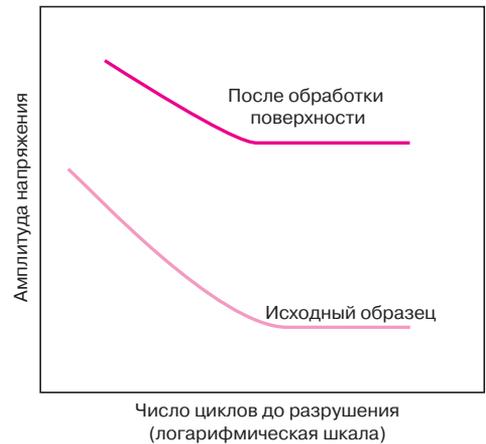


Рис. 9.32. Пример того, как конструкция влияет на концентрацию напряжений: *a* — плохая конструкция — острые углы перехода; *b* — правильная конструкция — долговечность увеличена путем использования скругленной галтели в месте, где происходит резкое изменение диаметра вала

Рис. 9.33. Схематичное представление влияния поверхностного наклепа на положение $S-N$ диаграмм при усталостном разрушении стали



щиеся на глубину от $1/4$ до $1/2$ диаметра шарика. Влияние поверхностного наклепа на долговечность стали схематично показана на рис. 9.33.

Еще одним приемом, способствующим увеличению как поверхностной твердости, так и долговечности изделия является **упрочнение поверхности**. Оно осуществляется методом карбонизации или азотирования. При этом деталь помещается в атмосферу, обогащенную углеродом или азотом при повышенной температуре. Вследствие атомной диффузии поверхность (или «оболочка») изделия оказывается обогащенной углеродом или азотом, поступающими из газовой фазы. Толщина такой оболочки составляет обычно около 1 мм, и она более твердая по сравнению с остальным материалом (влияние содержания углерода на твердость сплавов Fe–C показана на рис. 11.30, а).

Повышение долговечности в этом случае достигается вследствие увеличения твердости наружного слоя поверхности, а также создания желательных остаточных сжимающих напряжений, которые появляются в процессе карбонизации или азотирования.

Слой, обогащенный углеродом, на поверхности шестерни хорошо виден на фотографии, открывающей главу 6, в виде темной наружной оболочки на срезе изделия.

Повышение твердости поверхностного слоя показано также на микрофотографии, представленной на рис. 9.34. Темные вытянутые пустоты на этой фотографии — это результаты определения микротвердости методом Кнупа. Как видно, размеры отпечатка в верхнем упрочненном слое, меньше, чем в объеме материала, что отражает повышенную твердость наружного слоя.

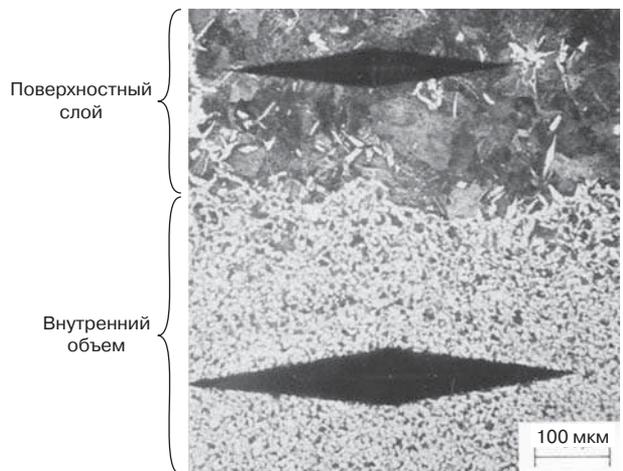


Рис. 9.34. Микрофотография, на которой показан внутренний объем (в нижней части) и поверхностный слой (сверху) упрочненного стального изделия. Поверхностный слой обладает более высокой твердостью, о чем свидетельствует меньший отпечаток, оставленный индентором при измерении микротвердости. Увеличение $\times 100$ (заимствовано из R. W. Herzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*. 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York.)

9.14. ВЛИЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Внешние факторы также влияют на долговечность материалов. Ниже будет дан краткий обзор роли двух основных факторов, связанных с влиянием окружающей среды — термической усталостью и коррозией.

Под **термической усталостью** обычно имеют в виду результат действия напряжений, вызванных повышенной температурой. При этом вовсе не обязательно, чтобы присутствовали иные напряжения от внешнего источника. Происхождение температурных напряжений связано с пространственными ограничениями деформации детали, препятствующими тепловому расширению. Величина температурных напряжений определяется разностью температур ΔT и зависит от коэффициента термического расширения α_l и модуля упругости E материала.

Температурные напряжения вычисляются по формуле

$$\sigma = \alpha_l E \Delta T. \quad (9.19)$$

(Вопрос о тепловом расширении и температурных напряжениях подробно обсуждается в разделах 17.3 и 17.5.)

Конечно, температурные напряжения не появляются, если ограничения деформации отсутствуют. Поэтому вполне очевидный способ избежать возникновения температурных напряжений состоит в том, чтобы исключить, или, по крайней мере, понизить ограничения для деформации детали, т. е. позволить ей свободно изменять свои размеры при колебаниях температуры, или же подбирать материалы с подходящими физическими характеристиками.

Усталостное разрушение может произойти в результате совместного воздействия циклических напряжений и химической атаки со стороны окружающей среды. Такой тип разрушения называют **коррозионной усталостью**. Коррозионное воздействие внешней среды играет огромную роль и может привести к резкому сокращению долговечности изделия. Этот фактор может оказаться очень существенным даже при комнатной температуре. В результате химического взаимодействия внешних реагентов и материала могут образоваться локальные углубления, которые играют роль концентраторов напряжения, и поэтому на них зарождаются трещины. Кроме того, скорость распространения трещин также возрастает в результате коррозии материала. Тип циклических нагрузок влияет на коррозионную усталость. Например, снижение амплитуды деформаций приводит к удлинению периода, в течение которого трещина остается раскрытой и контактирует с окружающей средой, что в итоге способствует снижению долговечности.

Известны несколько подходов, которые направлены на снижение коррозионной усталости. Так, можно снизить скорость коррозии с помощью технических приемов, описанных в главе 16, например, покрывая поверхность защитным слоем, выбирая материал, более стойкий к коррозии, и снижая коррозионную активность окружающей среды. Можно, конечно, минимизировать вероятность коррозионного разрушения с помощью приемов, описанных выше, — снижая уровень приложенных растягивающих напряжений и создавая остаточные сжимающие напряжения на поверхности изделия.

ПОЛЗУЧЕСТЬ

Материалы часто используются для изготовления деталей, работающих при высоких температурах под воздействием статической механической нагрузки (например, роторы турбин в реактивных двигателях, генераторы пара, на которые действуют центробежные напряжения, или паровые линии, работающие под высоким давлением). Деформации, которые развиваются в таких условиях, обозначают термином **ползучесть**. Под этим понимаются разви-

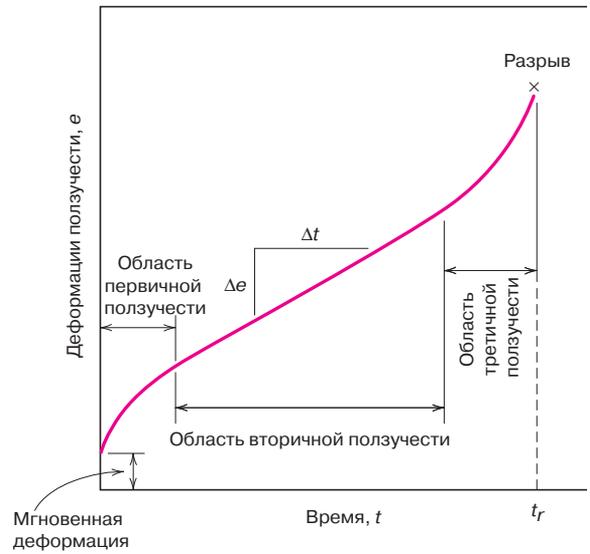
термическая усталость

Температурные напряжения — зависимость от коэффициента теплового расширения модуля упругости и перепада температур

коррозионная усталость

ползучесть

Рис. 9.35. Типичная кривая ползучести (зависимость деформации от времени), получаемая при постоянном напряжении и постоянной температуре. Минимальная скорость ползучести $\Delta\epsilon/\Delta t$ определяется углом наклона кривой в области вторичной ползучести. Время до разрушения t_r — это последняя точка на кривой ползучести



вающиеся во времени и сохраняющиеся в материале деформации, которые создаются при приложении постоянного напряжения. Как правило, ползучесть — это нежелательное явление, и оно часто лимитирует срок службы изделия, т. е. его долговечность.

Хотя ползучесть свойственна всем материалам, для металлов она становится важным фактором лишь при повышенных температурах, обычно превышающих $0,4T_m$ (где T_m — абсолютная температура плавления).

9.15. ОБОБЩЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛЗУЧЕСТИ

Типичные испытания на ползучесть¹ заключаются в том, что образец подвергается действию постоянной нагрузки или напряжения при поддержании постоянной температуры. Измеряются деформации, которые представляются как функция от затраченного времени. В большинстве случаев применяют постоянную нагрузку, что дает информацию, важную для инженерных приложений. Испытания, выполняемые при постоянном напряжении, дают лучшее понимание механизма ползучести.

На рис. 9.35 схематически представлены типичные временные зависимости деформации, получаемые в испытаниях металлов на ползучесть. В момент приложения нагрузки создается мгновенная деформация, которая является упругой. Получаемая кривая ползучести состоит из трех участков, которые различаются по характеру зависимости деформации от времени. Вначале развивается *первичная*, или *переходная* ползучесть, для которой характерно постоянное убывание ее скорости, т. е. наклон кривой убывает во времени. Это отвечает случаю возрастания сопротивления ползучести, или деформационному упрочнению материала (раздел 8.11): по мере развития деформаций дальнейшее деформирование становится все более затруднительным. Вторая стадия, называемая *вторичной*, или *стационарной* ползучестью, характеризуется постоянной скоростью увеличения деформации, т. е. зависимость деформации от времени становится линейной. Обычно это наиболее протяженная стадия ползучести. Постоянство скорости нарастания деформаций объясняется балансом между конкурирующими процессами деформационного упрочнения и упругого восстановления.

¹ Согласно стандарту *ASTM E 139* «Стандартный метод испытаний металлических материалов на ползучесть, разрушение при ползучести и разрушение под напряжением».

Как описано в разделе 8.12, упругое восстановление приводит к тому, что материал становится более мягким и сохраняет способность деформироваться. Наконец, *третичная* стадия ползучести характеризуется ускорением процесса, завершающимся разрушением образца. Конец растяжения часто называют *разрушением*. Оно представляет собой результат микроструктурных и/или металлургических изменений. Например, это может быть разделение по границам зерен и образование внутренних трещин или каверн и пустот. В процессе растяжения также может образоваться шейка. Это приводит к сужению эффективного поперечного сечения и возрастанию скорости деформаций.

Испытания металлов на ползучесть обычно проводят в условиях одноосного растяжения с использованием образцов той же самой геометрической формы, которая используется при стандартных испытаниях на растяжение (рис. 7.2). Однако для хрупких материалов более удобны испытания на ползучесть в режиме сжатия. Эта методика дает более надежную характеристику присущей материалу способности к ползучести, поскольку в этом случае, в отличие от испытаний на растяжение, отсутствует эффект концентрации напряжений и распространения трещины. При испытаниях на сжатие обычно используется образец в форме цилиндра или параллелепипеда с отношением длины к диаметру в диапазоне от 2 до 4. Для большинства материалов, испытываемых на сжатие, ползучесть не зависит от направления приложения нагрузки.

Возможно, наиболее значимый параметр, получаемый при испытаниях на ползучесть, это наклон кривой во вторичной области кривой ($\Delta\epsilon/\Delta t$ на рис. 9.35). Эту величину обычно называют *минимальной* или *стационарной* скоростью ползучести $\dot{\epsilon}_s$. Именно этот параметр используют при инженерных расчетах для оценки долговечности изделий, таких как, например, детали ядерного реактора, которые рассчитываются на срок службы, составляющий несколько десятилетий, когда совершенно недопустимы ни разрушение, ни слишком большие деформации. Но для многих случаев, когда требуется не слишком большая долговечность (например, для лопаток турбин в военных самолетах или сопел ракетных двигателей) расчеты ведутся, исходя из величины *времени до разрушения* t_r , которое также отмечено на рис. 9.35. Конечно, полные испытания на ползучесть должны проводиться до точки разрушения. Только значение полной кривой ползучести позволит конструктору уверенно оценивать применимость материала для того или иного конкретного случая применения.

Контрольный вопрос 9.5

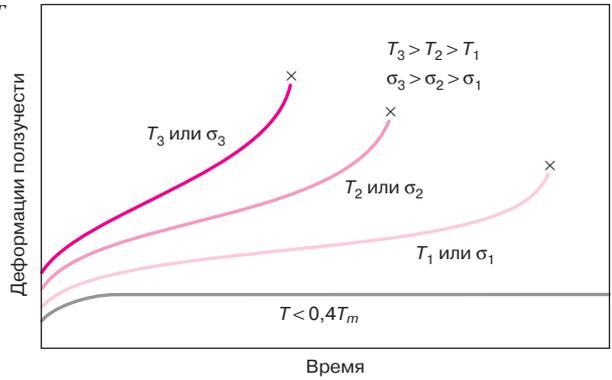
Схематически изобразите на одном и том же рисунке кривые ползучести, получаемые под действием постоянной нагрузки и постоянного напряжения. Объясните различия этих кривых.

9.16. ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Как температура, так и величина приложенных напряжений влияют на вид кривой ползучести (рис. 9.36). При температурах, лежащих существенно ниже $0,4T_m$, после участка начальной деформации кривая ползучести практически не зависит от времени. Однако с увеличением нагрузки или с повышением температуры наблюдаются следующие изменения кривой ползучести: 1) мгновенная деформация, происходящая в момент приложения нагрузки, возрастает; 2) скорость стационарной ползучести увеличивается; 3) время до разрушения сокращается.

Результаты измерений времени до разрушения обычно представляются в виде зависимости логарифма напряжения от логарифма времени до разрушения. На рис. 9.37 представлен пример такой зависимости для никелевого

Рис. 9.36. Влияние напряжения σ и температуры T на вид кривых ползучести



сплава. Как видно, для каждой температуры указанная зависимость представляется прямой линией. Однако для некоторых сплавов в области высоких напряжений наблюдается нелинейность этих зависимостей.

Для описания зависимости скорости стационарной ползучести $\dot{\epsilon}_s$ от напряжения были предложены эмпирические формулы. Так, влияние напряжения выражается формулой

$$\dot{\epsilon}_s = K_1 \sigma^n, \tag{9.20}$$

где K_1 и n — материальные параметры.

Согласно этой формуле зависимость скорости ползучести от напряжения в логарифмических координатах представляется прямой линией с наклоном равным n . Это показано на рис. 9.38 для никелевого сплава при трех температурах. Очевидно, что при каждой температуре указанная зависимость действительно прямолинейна.

Теперь рассмотрим, каким образом выражается влияние температуры на скорость стационарной ползучести. Эта зависимость выражается формулой

$$\dot{\epsilon}_s = K_2 \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right), \tag{9.21}$$

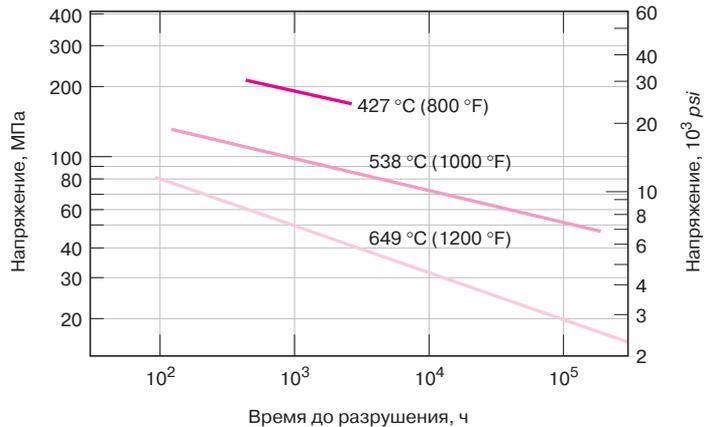
где K_2 и Q_c — константы; величину Q_c называют энергией активации процесса ползучести.

Для объяснения процесса ползучести различных материалов предлагались различные теоретические модели. Так, в качестве механизма ползучести рассматривалась инициированная напряжением диффузия вакансий, диффузия границ зерен, движение дислокаций, скольжение по границам зерен. Каждая из этих моделей приводит к разным значениям показателя степени

Зависимость скорости ползучести от напряжения

Зависимость скорости стационарной ползучести от напряжения и температуры

Рис. 9.37. Зависимость напряжений (в логарифмической шкале) от времени до разрушения (в логарифмической шкале) для никелевого сплава с низким содержанием углерода при трех температурах (заимствовано из *Metals Handbook: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, Vol. 3, 9th edition, B. Benjamin (Senior Editor), American Society for Metals, 1980, p. 130)



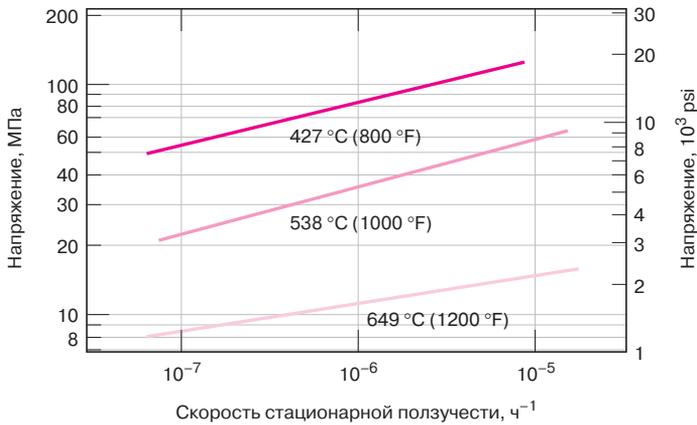


Рис. 9.38. Зависимость напряжения (в логарифмической шкале) от скорости стационарной ползучести (в логарифмической шкале) для никелевого сплава с низким содержанием углерода при трех температурах (заимствовано из *Metals Handbook: Properties and selection: Stainless Steels, Tool materials and Special-Purpose Metals*, Vol. 3, 9th edition, B. Benjamin (Senior Editor), American Society for Metals, 1980, p. 131)

n в уравнении (9.20). Это дает возможность сопоставить предлагаемый механизм ползучести со значениями показателя n , наблюдаемыми для того или иного материала. Кроме того, возможно сопоставление энергии активации процессов ползучести и диффузии Q_d в уравнении (6.8).

Данные по ползучести графически представляются для некоторых хорошо изученных систем в форме диаграмм напряжение–температура, которые называют *картами механизма деформации*. Такое представление позволяет установить режимы (или области), в которых доминирует тот или иной механизм ползучести. К таким картам также часто прилагаются контуры, отражающие постоянные значения скорости ползучести. Таким образом, по крайней мере, для некоторых случаев, если установлен соответствующий механизм ползучести, то по двум известным параметрам из трех — температуре, уровню напряжений и скорости ползучести — можно найти неизвестный третий параметр.

9.17. МЕТОД ЭКСТРАПОЛЯЦИИ

Часто возникает необходимость иметь для инженерных расчетов данные по ползучести, которые нецелесообразно получать в нормальных лабораторных испытаниях. Это в особенности относится к долговременным испытаниям (порядка нескольких лет). Одно из возможных решений проблемы состоит в проведении испытаний на ползучесть и/или на разрушение при ползучести при температурах, превышающих ту, которая представляет интерес для практического применения, но в течение более короткого периода времени. При этом уровень напряжений сохраняется одним и тем же. Затем полученные результаты экстраполируются к реальным условиям эксплуатации изделия. Обычно используемая процедура экстраполяции основана на использовании параметра Ларсона–Миллера, который определяется следующим образом:

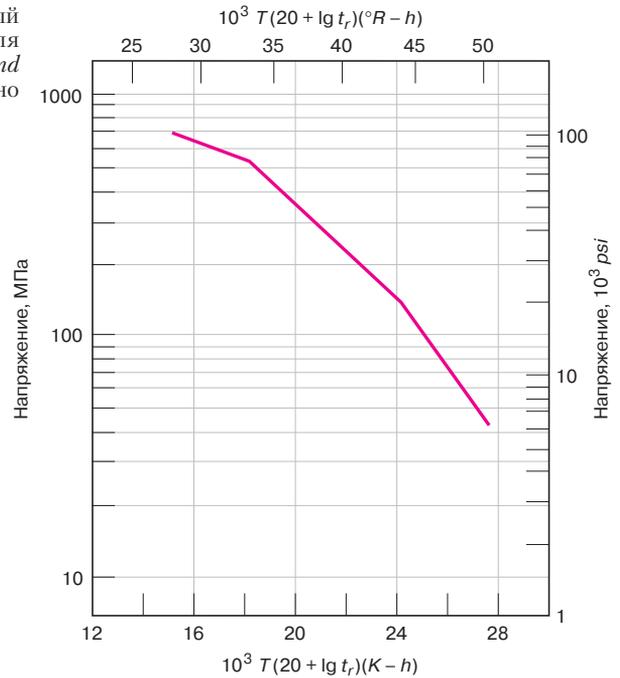
$$T(C + \lg t_r), \quad (9.22)$$

где C — константа (обычно порядка 20), T — температура, выраженная в градусах Кельвина, и t_r — время до разрушения, выраженное в часах.

Время до разрушения данного материала измеряется при некотором заданном напряжении, которое изменяется в зависимости от температуры таким образом, что указанный параметр остается постоянным. В альтернативном варианте экспериментальные данные могут быть представлены в виде зависимости логарифма напряжения от параметра Ларсона–Миллера, как это показано на рис. 9.39. Использование рассмотренного метода иллюстрируется приводимым ниже примером.

Параметр Ларсона–Миллера, выраженный через температуру и долговечность

Рис. 9.39. Логарифм напряжения, представленный как функция параметра Ларсона–Миллера, для стали марки S-590 (заимствовано из *F.R. Larson and J. Miller, Trans ASTM, 74, 765. 1952*; воспроизведено с разрешения *ASME*)



ЗАДАЧА на технологические расчеты 9.2

Расчет долговечности

Используя экспериментальные данные Ларсона–Миллера для стали S-590, рассчитайте время до разрушения (долговечность) для изделия, которое работает под нагрузкой 140 МПа (20 000 psi) при температуре 800 °C (1073 °F).

Решение

Из рис. 9.39 для напряжения 140 МПа (20 000 psi) находим, что значение параметра Ларсона–Миллера при указанной температуре равно:

$$24,0 \cdot 10^3 = T(20 + \lg t_r) = 1073(20 + \lg t_r).$$

Выражаем этот параметр относительно t_r :

$$22,37 = 20 + \lg t_r,$$

$$\text{и } t_r = 233 \text{ ч (9,7 суток).}$$

9.18. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЛАВЫ

На ползучесть металлов влияют несколько факторов. К их числу относится температура плавления, модуль упругости и размер зерен. Вообще говоря, чем выше температура плавления, и тем больше модуль упругости, а также чем больше размер зерен, тем в большей степени материал сопротивляется ползучести. Что касается размера зерен, то более мелкие зерна, обладая большей поверхностью границ, предоставляют возможность для скольжения при ползучести с большей скоростью. Этот эффект противоположен влиянию размера зерен на механическое поведение материала при низких температурах, т. е. увеличению как прочности (раздел 8.9), так и пластичности (раздел 9.8).

Нержавеющие стали (раздел 13.2) и суперсплавы (раздел 13.3) обладают особенно высоким сопротивлением ползучести, и поэтому они обычно используются для изготовления деталей, предназначенных для работы при высоких температурах. Сопротивление ползучести кобальтовых и никелевых суперсплавов усиливается при образовании твердых растворов, а также при образовании выделяющихся фаз. Кроме того, для формирования изделий из

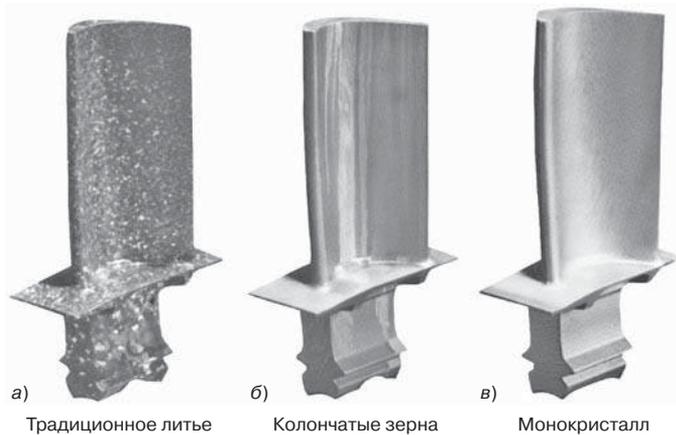


Рис. 9.40. *a* — лопасти турбин, изготовленные по традиционной технологии литья из поликристаллического металла. Сопротивление высокотемпературной ползучести улучшено путем создания ориентированно колончатой структуры зерен; *б* — лопатки, полученные методом направленного отверждения; *в* — наиболее высокое сопротивление высокотемпературной ползучести достигнуто изготовлением лопаток турбин из монокристалла (воспроизведено благодаря любезности *Pratt & Whitney*)

этих материалов используется специальная технология. Одним из вариантов такой техники является направленное отверждение, позволяющее получать сильно вытянутые зерна или монокристаллы (рис. 9.40).

9.19. ПОЛЗУЧЕСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ползучесть керамических материалов наблюдается при приложении напряжений в условиях деформации сжатия при повышенных температурах. Вообще говоря, характеристики ползучести керамик подобны аналогичным характеристикам металлов (рис. 9.35). Однако ползучесть керамик наблюдается при более высоких температурах.

Для описания ползучести полимерных материалов используются понятия теории вязкоупругости. Этот вопрос обсуждался в разделе 7.15.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Основы теории разрушения

Пластичное разрушение

Разрушение, происходящее под воздействием приложенного напряжения, может осуществляться либо хрупко, либо через развитие пластических деформаций. В обоих случаях решающую роль играет образование и распространение трещин. В случае пластичного разрушения на поверхности разлома отчетливо видны следы больших пластических деформаций. При растяжении очень пластичных металлов образуется шейка, которая постепенно сужается вплоть до точки разрыва образца. Если пластичность не слишком высока, то поверхность разрыва напоминает структуру типа «чаша-и-конус». Трещины, образующиеся при пластичном разрушении, движутся в стабильном режиме (т. е. если напряжение не увеличивается, то материал продолжает сопротивляться распространению трещины). В этом смысле разрушение не носит катастрофического характера. Такой режим разрушения предпочтителен для реальных изделий.

Хрупкое разрушение

При хрупком разрушении распространение шейки происходит с ускорением, а поверхность разлома — гладкая и ориентирована перпендикулярно направлению растяжения. На этой поверхности возможно образование регулярных насечек типа шеврона и структур в виде гребней. При разрушении поликристаллических материалов трещина может проходить как через зерна, так и по их границам.

Принципы механики разрушения

Огромное различие между теоретически рассчитанной и реально наблюдаемой прочностью поликристаллических материалов объясняется тем, что в них существуют лакуны, в окрестности которых происходит многократное увеличение напряжений по сравнению с номинальным приложенным напряжением. Эти области служат источниками возникновения трещин. Разрушение возникает тогда, когда напряжения в вершине растущей трещины становятся больше прочности когезионных связей.

Для характеристики сопротивления материала хрупкому разрушению вследствие распространения трещины используется понятие о вязкости разрушения. Этот параметр зависит от толщины образца, но для достаточно толстых образцов (в которых выполняется предположение о плоском деформированном состоянии) свойства материала описываются величиной, называемой вязкостью разрушения при плоскостных деформациях. Именно эта величина используется при конструкторских расчетах. Она велика для пластичных материалов (и мала для хрупких). Вязкость разрушения зависит от микроструктуры, размера зерен, скорости деформации и температуры.

Хрупкое разрушение керамик

При комнатной температуре все керамические материалы разрушаются хрупко. Микротрещины, присутствие которых очень трудно контролировать, служат концентраторами напряжений, и именно они ответственны за очень низкие значения прочности (измеряемой при приложении изгибающих нагрузок). Существование микротрещин не проявляется при сжатии керамических образцов, и именно поэтому их прочность, измеряемая при сжатии, оказывается намного выше, чем прочность при растяжении. Фрактографический анализ поверхностей разлома керамик позволяет определить источник и места зарождения трещин.

Разрушение полимеров

Прочность полимерных материалов намного ниже, чем металлов. При растяжении полимеров возможно разрушение как по пластичному, так и по хрупкому механизмам. Для некоторых термопластов при понижении температуры или увеличении скорости деформации наблюдается переход от пластичного к хрупкому разрушению. Такой же переход может иметь место при изменении толщины образца или его геометрической формы. В некоторых стеклообразных полимерах образованию трещины может предшествовать процесс крейзинга. Этот процесс способствует повышению пластичности и вязкости разрушения полимера.

Испытания на удар

Качественная оценка стойкости материала к разрушению может быть дана на основе испытаний на удар по Шарпи или Изоду. По температурной зависимости энергии разрушения (или по внешнему виду поверхности разлома) можно судить о механизме разрушения и, в частности, о переходе от пластичного к хрупкому разрушению, а также о температурной области, в которой происходит этот переход.

Циклические испытания (усталость)

S-N-диаграмма

Усталостное разрушение представляет собой катастрофический разрыв материала под действием приложенных напряжений, изменяющихся во времени. Результаты испытаний представляются в виде зависимости напряжения от логарифма числа циклов до разрушения. Для многих металлов и сплавов

это напряжение непрерывно уменьшается по мере увеличения числа циклов. Для характеристики стойкости материала в этом случае используют понятия об усталостной прочности и долговечности. Однако существуют металлы и сплавы, у которых достигается предел по напряжениям, ниже которого материал выдерживает любое число циклов деформирования без разрушения. В этом случае характеристикой усталостной прочности служит это напряжение, называемое пределом выносливости (усталости).

Иницирование и распространение трещин

Обсуждался процесс возникновения и распространения трещин. Обычно трещины возникают в некоторой точке на поверхности изделия, в которой имеет место концентрация напряжений. На поверхности разлома образуются характерные выступы и бороздки. Выступы отвечают скачкам при распространении трещины в случае прерывания деформирования. Обычно они видны невооруженным глазом. Впадины, образующиеся при усталостном разломе, имеют микроскопические размеры, и каждая из них соответствует движению вершины трещины в единичном цикле деформирования.

Факторы, влияющие на долговечность

Для того чтобы увеличить долговечность при усталостном разрушении, применяют следующие способы: 1) уменьшают среднее напряжение в цикле нагружения; 2) исключают острые углы в конструкции изделия; 3) улучшают гладкость поверхности полированием; 4) создают остаточные напряжения сжатия на поверхности; 5) используют метод повышения твердости поверхности путем ее карбонизации или азотирования.

Влияние окружающей среды

Усталостное разрушение может также зависеть от воздействия окружающей среды. Так, при повышении температуры в изделии, в котором ограничены возможности термического расширения, возникают температурные напряжения. Это явление называют термическим старением. Присутствие химически активных реагентов приводит к сокращению срока службы изделия вследствие коррозионной усталости.

Обобщенная характеристика ползучести

Зависящие от времени деформации в материале, развивающиеся под действием постоянной нагрузки при температурах, превышающих $0,4T_m$, называют ползучестью. На типичной кривой ползучести (зависимости деформаций от времени) обычно можно выделить три участка — переходная (или первичная), стационарная (или вторичная) и третичная стадии ползучести. Для проектирования изделий важны два параметра, извлекаемые из кривой ползучести, — скорость стационарной ползучести и время до разрушения.

Влияние напряжения и температуры на ползучесть

Как температура, так и приложенное напряжение влияют на поведение материала в условиях ползучести. Увеличение любого из этих факторов приводит к следующему: 1) увеличивается начальная, мгновенная составляющая полной деформации; 2) возрастает скорость стационарной ползучести; 3) снижается время до разрушения. Получено аналитическое выражение, позволяющее дать количественное описание роли этих факторов.

Метод экстраполяции

Показано, что использование параметра Ларсона–Миллера позволяет осуществлять экстраполяцию данных, полученных при испытаниях на ползучесть, на большие длительности ползучести при более низких температурах.

Высокотемпературные сплавы

У сплавов, обладающих особенно высоким сопротивлением ползучести при высоких температурах, должны быть высокие значения модуля упругости и температуры плавления. К числу таких материалов относятся нержавеющие стали и суперсплавы. Для улучшения сопротивления ползучести таких материалов применяют различные технологические приемы.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Вязкость разрушения	Поверхностное упрочнение
Вязкость разрушения при плоскостной деформации	Ползучесть
Долговечность	Предел усталости
Испытания на удар по Изоду	Разрушение между зернами
Испытания на удар по Шарпи	Разрушение по зернам
Концентратор напряжения	Термическая усталость
Коррозионная усталость	Упрочнение поверхности
Переход от пластичного к хрупкому разрушению	Усталостная прочность
Пластичное разрушение	Усталость
Плоскостная деформация	Хрупкое разрушение
	Энергия разрушения

ЛИТЕРАТУРА

- ASM Handbook*, Vol. 11, *Failure Analysis and Prevention*, ASM International, Materials Park, OH, 2002.
- ASM Handbook*, Vol. 12, *Fractography*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.
- ASM Handbook*, Vol. 19, *Fatigue and Fracture*, ASM International, Materials Park, OH, 1996.
- Boyer, H. E. (Editor), *Atlas of Creep and Stress-Rupture Curves*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.
- Boyer, H. E. (Editor), *Atlas of Fatigue Curves*, ASM International, Materials Park, OH, 1986.
- Colangelo, V. J. and F. A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures*, 2nd edition, Wiley, New York, 1987.
- Collins, J. A., *Failure of Materials in Mechanical Design*, 2nd edition, Wiley, New York, 1993.
- Courtney, T. H., *Mechanical Behavior of Materials*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 2000.
- Dennies, D. P., *How to Organize and Run a Failure Investigation*, ASM International, Materials Park, OH, 2005.
- Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1986.
- Esaklul, K. A., *Handbook of Case Histories in Failure Analysis*, ASM International, Materials Park, OH, 1992 and 1993. In two volumes.
- Fatigue Data Book: Light Structural Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1995.
- Hertzberg, R. W., *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 4th edition, Wiley, New York, 1996.
- Stevens, R. I., A. Fatemi, R. R. Stevens, and H. O. Fuchs, *Metal Fatigue in Engineering*, 2nd edition, Wiley, New York, 2000.
- Tetelman, A. S. and A. J. McEvily, *Fracture of Structural Materials*, Wiley, New York, 1967. Reprinted by Books on Demand, Ann Arbor, MI.
- Wachtman, J. B., *Mechanical Properties of Ceramics*, Wiley, New York, 1996.
- Ward, I. M. and J. Sweeney, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2004.
- Wulpi, D. J., *Understanding How Components Fail*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1999.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Основы теории разрушения

9.1. Какова величина максимального напряжения в вершине трещины, если радиус кривизны равен $1,9 \cdot 10^{-4}$ мм ($7,5 \cdot 10^{-6}$ дюйма) и длина трещины $3,8 \cdot 10^{-2}$ мм ($1,5 \cdot 10^{-3}$ дюйма), при приложенном напряжении 140 МПа (20 000 psi)?

9.2. Образец керамики, модуль упругости которой равен 250 ГПа ($36,3 \cdot 10^6$ psi), подвергается растяжению под напряжением 750 МПа (109 000 psi). Разрушится ли образец, если длина наиболее опасной трещины равна 0,20 мм

($7,87 \cdot 10^{-3}$ дюйма), а радиус кривизны при вершине составляет 0,001 мм ($3,94 \cdot 10^{-4}$ дюйма)? Объясните ваш ответ.

9.3. Компонент конструкции, изготовленный из MgO, не должен разрушаться под действием напряжения, равного 13,5 МПа (1960 *psi*). Оцените, какой может быть максимально допустимая длина трещины, если поверхностная энергия MgO равна 1,0 Дж/м². Для ответа на поставленный вопрос могут оказаться полезными данные, приведенные в табл. 7.1.

9.4. Одна из деталей самолета изготовлена из алюминиевого сплава, у которого вязкость разрушения при плоскостных деформациях составляет 40 МПа√м (36,4 *ksi*√дюйм). Было установлено, что разрушение детали наступает при напряжении, равном 300 МПа (43 500 *psi*) при максимальной (или критической) длине трещины 4,0 мм (0,16 дюйма). Определите, разрушится ли эта деталь под напряжением 260 МПа (38 000 *psi*), если максимальная длина трещины будет равна 6,0 мм (0,24 дюйма). Почему да или почему нет?

9.5. Плоская пластина сделана из стали, у которой вязкость разрушения при плоскостных деформациях равна 82,4 МПа√м (75,0 *ksi*√дюйм). Определите минимальную длину трещины, которая приведет к разрушению изделия, если в процессе эксплуатации эта пластина подвергается действию напряжений, равных 345 МПа (50 000 *psi*). При расчетах примите, что $Y = 1$.

9.6. Компонент конструкции изготавливается из стали, у которой вязкость разрушения при плоскостных деформациях составляет 98,9 Па√м (90 *ksi*√дюйм). Предел текучести этой стали 860 МПа (125 000 *psi*). Предел разрешения при наблюдении за трещинами составляет 3,0 мм (0,12 дюйма). Определите, может ли трещина такой длины определять условия разрушения, если напряжение в процессе эксплуатации составляет 1/2 от предела текучести. Значение Y примите равным 1.

Разрушение керамик

Разрушение полимеров

9.7. Кратко объясните: а) почему наблюдается большой разброс данных при измерении прочности керамик; б) почему предел прочности увеличивается с уменьшением размера образца.

9.8. Предел прочности при растяжении хрупких материалов можно определить, исходя из уравнения (9.1). Рассчитайте критическое значение радиуса кривизны у вершины трещины для стеклянного образца, если его разрушение происходит при приложении напряжения, равного 70 МПа (10 000 *psi*). Примите, что критическая длина трещины равна 10^{-2} мм, а теоретическая

прочность стекла вычисляется как $E/10$, где E — модуль упругости.

Испытания на удар

9.9. Используя приведенную ниже таблицу экспериментальных данных, полученных при испытаниях отожженной стали марки 4340 на удар по Шарпи: а) постройте температурную зависимость энергии разрушения; б) определите температуру перехода от пластичного к хрупкому разрушению, приняв за условие перехода среднее между максимальным и минимальным значением энергии разрушения; в) определите температуру перехода от пластичного к хрупкому разрушению, приняв за условие перехода значение энергии разрушения, равное 50 Дж.

Температура, °С	Энергия разрушения, Дж
0	105
-25	104
-50	103
-75	97
-100	63
-113	40
-125	34
-150	28
-175	25
-200	24

Циклические напряжения (усталость)

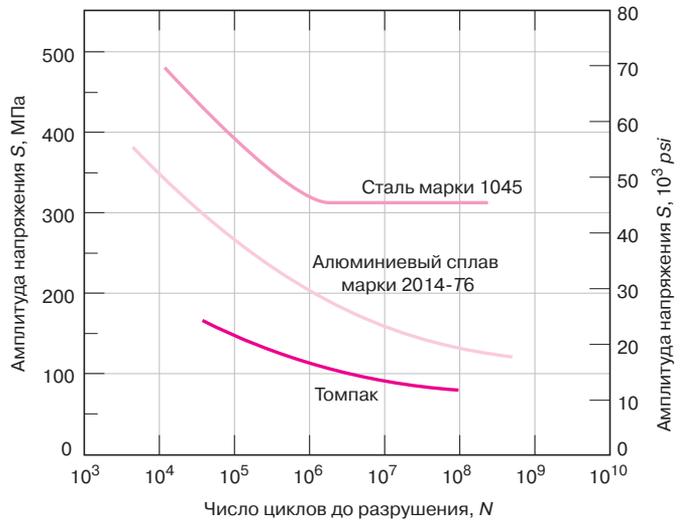
S-N диаграмма

Усталость полимерных материалов

9.10. При испытаниях на усталость среднее напряжение было равно 70 МПа (10 000 *psi*), а амплитуда напряжений составляла 210 МПа (30 000 *psi*): а) определите уровни максимального и минимального напряжений; б) найдите отношение напряжений; в) рассчитайте диапазон напряжений.

9.11. Цилиндрический брусок диаметром 6,4 мм (0,25 дюйма) изготовлен из алюминиевого сплава марки 2014-T6. Этот образец был подвергнут испытаниям в условиях одноосного нагружения в режиме циклических деформаций на растяжение–сжатие. Результаты этих испытаний представлены на рис. 9.41. Максимальное растягивающее и сжимающее напряжения составляли +5340 Н (+1200 фунта) и -5340 Н (-1200 фунта) соответственно. Оцените долговечность этого образца, приняв, что напряжение, использованное для построения рис. 9.41, — это амплитуда напряжения.

Рис. 9.41. Зависимость напряжения S от логарифма числа циклов до разрушения N при усталостных испытаниях образцов, изготовленных из томпака, алюминиевого сплава и обычной стали (заимствовано из *H.W. Hayden, W.G. Moffatt, J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, vol. III. Mechanical Behavior, p. 15, 1965, John Wiley & Sons, New York*; также использованы данные, приведенные в *ASM Handbook, Vol. 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 1990*; воспроизведено с разрешения *ASM International*)



9.12. Данные, полученные при испытании стали на старение, представлены в приведенной ниже таблице: а) постройте $S-N$ диаграмму; б) каков предел усталости для этого сплава? в) определите долговечность при амплитудах напряжения 425 МПа (60 000 *psi*) и 275 МПа (40 000 *psi*); г) определите предел прочности при испытаниях на усталость, отвечающий $2 \cdot 10^4$ и $6 \cdot 10^5$ циклов до разрушения.

Амплитуда напряжения, Па (<i>psi</i>)	Число циклов до разрушения
470 (68,0)	10^4
440 (63,4)	$3 \cdot 10^4$
390 (56,2)	10^5
350 (51,0)	$3 \cdot 10^5$
310 (45,3)	10^6
290 (42,2)	$3 \cdot 10^6$
290 (42,2)	10^7
290 (42,2)	10^8

9.13. Примем, что экспериментальные данные, приведенные в задаче 9.12, были получены при испытаниях на изгиб вращающегося вала. Материал, из которого был изготовлен этот вал, использовали для изготовления оси автомобиля, вращающейся со средней скоростью 600 об/мин. Оцените максимальную долговечность при непрерывном движении автомобиля, отвечающую следующим значениям уровня напряжения: а) 450 МПа (65 000 *psi*); б) 380 МПа (55 000 *psi*); в) 310 МПа (45 000 *psi*); г) 275 МПа (40 000 *psi*).

9.14. Три идентичных образца (обозначенные ниже как *A*, *B* и *B*) были изготовлены из цветного металла. Каждый из этих образцов был испытан на усталость в режиме, что показано ниже:

Образец	σ_{max} , МПа	σ_{min} , МПа
<i>A</i>	+450	-150
<i>B</i>	+300	-300
<i>B</i>	+500	-200

а) расположите образцы в порядке убывания долговечности — от наибольшей к наименьшей;

б) подтвердите ваше решение, построив $S-N$ диаграмму.

9.15. а) Сопоставьте пределы выносливости для ПММА (рис. 9.27) и стали, данные для которой приведены в задаче 9.12; б) сравните значения пределов прочности при испытаниях на усталость при 10^6 циклов для полиамида 6 (рис. 9.27) и алюминиевого сплава 2014-Т6 (рис. 9.41).

Факторы, влияющие на долговечность

9.16. Перечислите четыре приема, которые позволяют повысить долговечность металлических сплавов.

Обобщенная характеристика ползучести

9.17. При испытаниях на ползучесть алюминиевого сплава, проведенных при 480 °C (900 °F) и напряжении 2,75 МПа (400 *psi*) были получены следующие данные:

Время, мин	Деформация	Время, мин	Деформация
0	0,00	18	0,82
2	0,22	20	0,88
4	0,34	22	0,95
6	0,41	24	1,03
8	0,48	26	1,12
10	0,55	28	1,22
12	0,62	30	1,36
14	0,68	32	1,53
16	0,75	34	1,77

Изобразите график зависимости деформации от времени, построенный по этим данным. Затем вычислите скорость стационарной ползучести (минимальную скорость ползучести).

Примечание: мгновенная составляющая деформации здесь не учитывается.

Влияние напряжения и температуры

9.18. Имеется образец из низкоуглеродистого никелевого сплава (рис. 9.38). Его начальный диаметр 19 мм (0,75 дюйма) и длина 635 мм (25 дюймов). Какую растягивающую нагрузку необходимо приложить, которая бы действовала 5000 ч при температуре 538 °С (1000 °F) и создала удлинение, равное 6,44 мм (0,25 дюйма)? При расчетах примите, что сумма мгновенной деформации и деформации на участке первичной ползучести составляла 1,8 мм (0,07 дюйма).

9.19. Имеется изделие из низкоуглеродистого никелевого сплава (рис. 9.37). Его начальный диаметр 19,1 мм (0,75 дюйма). Какая максимальная нагрузка допустима, исходя из требования, чтобы долговечность изделия при температуре 538 °С (1000 °F) составляла 10 000 ч.

9.20. а) Определите энергию активации процесса ползучести (величину Q_c в уравнении (9.21)) низкоуглеродистого никелевого сплава, кривая ползучести которого изображена на рис. 9.38. Используйте данные, относящиеся к уровню напряжений в 55 МПа (8000 *psi*) и температурам 427 и 538 °С. При этом примите, что показатель степени n не зависит от температуры.

б) Найдите значение стационарной скорости ползучести $\dot{\epsilon}_s$ при температуре 649 °С (922 °F).

9.21. Значение скорости стационарной ползучести железа при напряжении, равном 140 МПа (20 000 *psi*) приведены ниже:

$\dot{\epsilon}_s, \text{ч}^{-1}$	$T, \text{К}$
$6,6 \cdot 10^{-4}$	1090
$8,8 \cdot 10^{-2}$	1200

Если известно, что показатель степени n в формуле для ползучести равен 8,5, то найдите величину скорости стационарной ползучести при 1300 К и уровне напряжений 83 МПа (12 000 *psi*).

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Основы теории разрушения

9.ТР1. а) Для тонкостенной сферической емкости, рассмотренной в задаче 9.1, исходя из условия критической длины трещины (согласно задаче 9.1, а) постройте по степени убывания максимальной длины трещины следующие полимеры: полиамид 6,6 (при относительной влажности 50%), поликарбонат, полиэтилентерефталат и полиметилметакрилат. Прокомментируйте полученные значения для построенного ряда и сопоставьте его с рядом для металлических сплавов, приведенным в табл. 9.3. При выполнении расчетов воспользуйтесь данными табл. Б.4 и Б.5 из приложения Б.

б) Постройте ряд из этих же четырех полимеров по величине максимального допустимого давления в соответствии с критерием появления течи до разрушения, как это описано в задаче 9.1, б. Как и ранее, сравните полученный ряд с данными для металлов, представленными в табл. 9.4.

Метод экстраполяции.

9.ТР2. Имеется деталь, изготовленная из стали марки S-590 (см. рис. 9.39), работающая под нагрузкой 55 МПа (8000 *psi*). При какой температуре долговечность составит 200 ч?

9.ТР3. Деталь, изготовленная из нержавеющей стали марки 18-8 *Mo* (рис. 9.42) предназна-

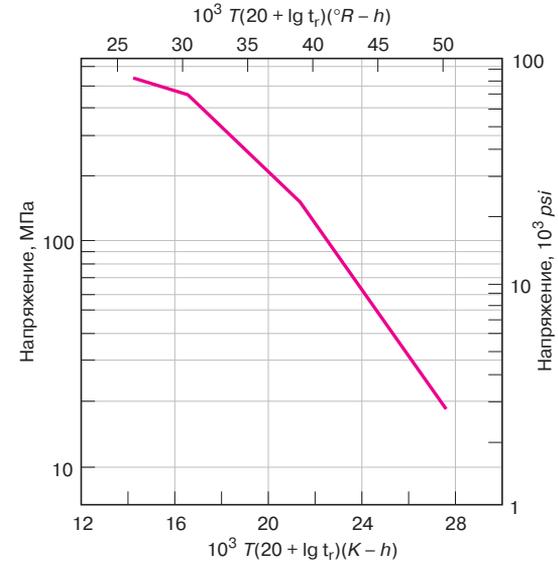
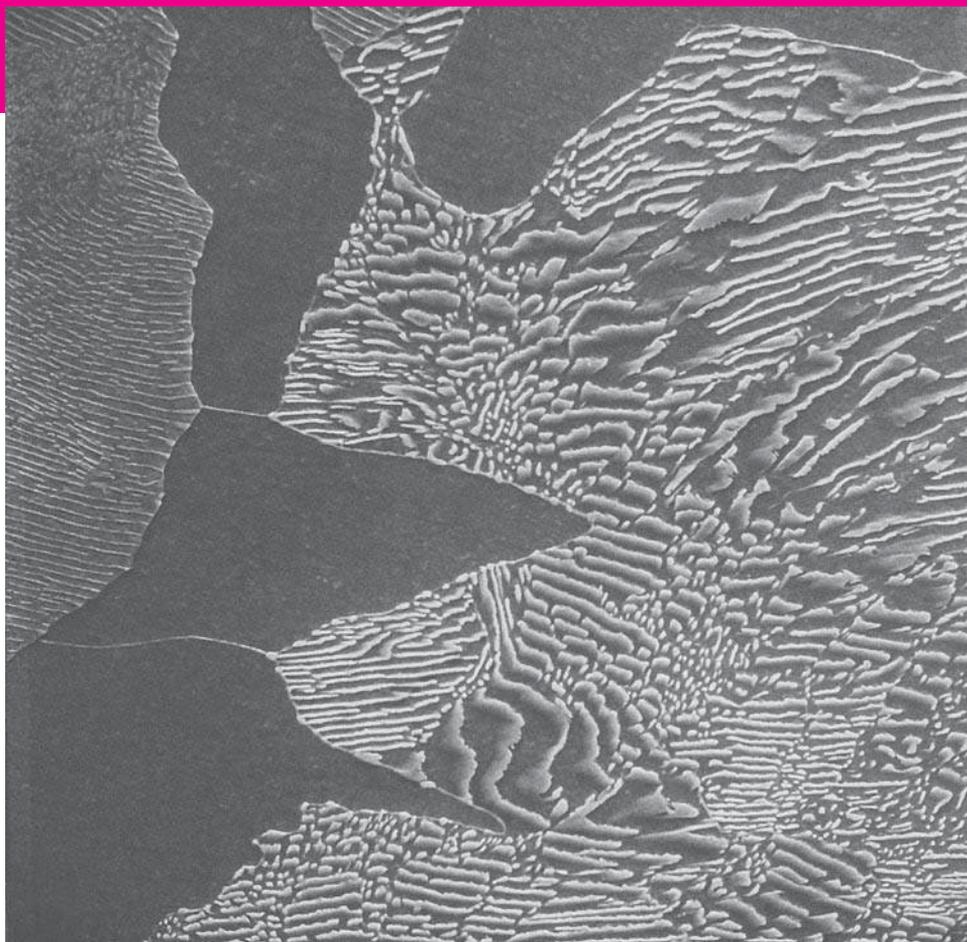


Рис. 9.42. Зависимость логарифма напряжения от параметра Ларсона–Миллера для нержавеющей стали марки 18-8 *Mo* (заимствовано из *F.R. Larson and J. Miller, Trans. ASME, 74, 765. 1952*; воспроизведено с разрешения *ASME*)

чена для работы при температуре 650 °С (923 °F). Каково максимально допустимое напряжение для того, чтобы долговечность составила 1 год? 15 лет?

Глава 10. Фазовые диаграммы



Электронная микрофотография, показывающая структуру простой углеродистой стали с содержанием углерода 0,44 %вес. Большие черные области — это проэвтектический феррит. Области с чередующимися черными и белыми полосками — перлит. Черные и белые полосы — это фазы перлита и цементита. При травлении поверхности, осуществляемом до получения снимка, растворяется преимущественно фаза феррита. Поэтому перлит выглядит как топографический рельеф, а слои цементита возвышаются над полосками перлита. Увеличение $\times 3000$. (Микрофотография представлена благодаря любезности *Republic Steel Corporation*)

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ?

Одна из причин, побуждающих изучать фазовые диаграммы, состоит в том, что знание и понимание фазовых диаграмм важно для проведения и контроля термической обработки. Многие свойства материалов зависят от их микроструктур и, следовательно, от их термических предысторий. Хотя в большинстве случаев фазовые диаграммы относятся к стабильным (равновесным) состояниям и отвечающим им микроструктурам, они,

тем не менее, дают информацию, полезную для понимания развития и сохранения неравновесных структур и отвечающих им свойств. Очень часто именно такие свойства гораздо более желательны, чем свойства материала, находящегося в равновесном состоянии. Это удачно иллюстрируется явлением упрочнения при разделении фаз (см. разделы 11.10 и 11.11).

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

- 1а. Схематически представьте простые изоморфные и эвтектические фазовые диаграммы.
- 1а. На этих диаграммах отметьте области существования различных фаз.
- 1, в. Укажите области линии ликвидуса, солидуса и сольвуса.
2. Если дана фазовая диаграмма бинарной системы, определен состав сплава и температура, причем предполагается, что система находится в равновесии, определите:
 - 2а. какая фаза (или какие фазы) присутствуют в этом случае;
 - 2б. каков состав этой фазы (этих фаз);
 - 2в. каков массовый состав этой фазы (этих фаз).
3. Для заданной фазовой диаграммы бинарной системы проделайте следующее:
 - 3а. укажите температуры и составы всех эвтектических, эвтектоидных, перитектических и конгруэнтных переходов;
 - 3б. напишите реакции, происходящие при всех этих переходах при охлаждении и нагревании.
 4. Для железоуглеродистых сплавов, содержащих от 0,022 до 2,14 %вес. углерода:
 - 4а. определите, является ли данный сплав гипоевтектоидным или гиперэвтектоидным;
 - 4б. назовите проэвтектоидную фазу;
 - 4в. рассчитайте массовое содержание проэвтектоидной фазы и перлита;
 - 4г. схематически изобразите структуру материала при температуре, лежащей сразу же образованием эвтектоида.

10.1. ВВЕДЕНИЕ

Понимание фазовых диаграмм сплавов исключительно важно, поскольку существует тесная корреляция между микроструктурой материала и его механическими свойствами, а формирование микроструктуры сплава определяется его фазовой диаграммой. Кроме того, изучение фазовых диаграмм дает ценную информацию относительно плавления и кристаллизации и сопутствующих им явлений.

В настоящей главе рассматриваются следующие вопросы: 1) терминология, связанная с фазовыми диаграммами и фазовыми переходами; 2) фазовые диаграммы в координатах «давление–температура» для чистых материалов; 3) интерпретация фазовых диаграмм; 4) некоторые обычные и относительно простые фазовые диаграммы бинарных систем, включая диаграмму железо–углерод; 5) формирование равновесной микроструктуры при охлаждении для некоторых случаев.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ КОНЦЕПЦИИ

Прежде всего необходимо ввести определения используемых понятий и рассмотреть основные концепции, относящиеся к сплавам, фазам и равновесиям, без чего невозможно рассмотрение и интерпретация фазовых диаграмм. Так, в дальнейшем часто будет использоваться термин **компонент**. Под этим понимается чистый металл или соединение, из которых состоит сплав. Например, в бронзе — сплаве меди и цинка — компонентами являются медь и цинк. Раствор и растворитель — также два часто используемых термина, которые были определены в разделе 5.4. Ниже будет широко использоваться термин **система**. Под этим подразумеваются два разных понятия. Во-первых, системой будет называться некий объект, подлежащий рассмотрению (например, литейный ковш, заполненный расплавленной сталью). Во-вторых, это может быть ряд материалов, состоящих из одинаковых компонентов, но без указания на точный состав сплава (например, система железо–углерод)

Понятие о твердом растворе было введено в разделе 5.4. Стоит напомнить, что твердый раствор состоит из атомов, по крайней мере, двух видов:

компонент

система

атом растворенного вещества замещает атом хозяина или внедряется в кристаллическую решетку, образованную растворителем при сохранении кристаллической структуры вещества.

10.2. ПРЕДЕЛ РАСТВОРИМОСТИ

предел растворимости

Для многих сплавов при каждой температуре существует некоторый предел — максимальная концентрация атомов, которые могут раствориться в выбранном растворителе с образованием твердого раствора. Эта концентрация называется **пределом растворимости**. Добавление избыточных количеств растворяемого вещества сверх предела растворимости приводит к образованию другого твердого раствора или соединения существенно иного состава.

Для того чтобы проиллюстрировать эти соображения, рассмотрим систему сахар–вода ($C_{12}H_{22}O_{11}-H_2O$).

По мере добавления сахара к воде образуется раствор, или сироп. При дальнейшем добавлении сахара достигается предел растворимости, или — другими словами — раствор становится насыщенным. Это означает, что введение большего количества сахара в раствор становится невозможным, и весь избыточный сахар просто оседает на дно. Таким образом, оказывается, что система состоит из двух отдельных субстанций — сахарного сиропа в воде, т. е. жидкого раствора, и твердых кристаллов нерастворившегося сахара.

Предел растворимости сахара в воде зависит от температуры воды, что в графической форме может быть представлено в виде зависимости состава композиции (выраженного в весовых процентах сахара) от температуры, как это показано на рис. 10.1. По оси составов концентрация сахара увеличивается слева направо, а процентное содержание воды увеличивается справа налево. Поскольку в состав композиции входят только два компонента, сумма их концентраций всегда равна 100%.

Предел растворимости на обсуждаемом рисунке представлен почти вертикальной линией. Слева от построенной линии, отвечающей пределу растворимости, существует только жидкий сахарный сироп. Справа от этой линии сосуществуют сахарный сироп и твердый сахар. Предел растворимости при некоторой температуре — это точка пересечения прямой, соответствующей этой температуре, и линии растворимости. Например, при 20 °С максимальная растворимость сахара в воде составляет 65 %вес. Как видно из рис. 10.1, в рассматриваемом случае предел растворимости несколько возрастает с повышением температуры.

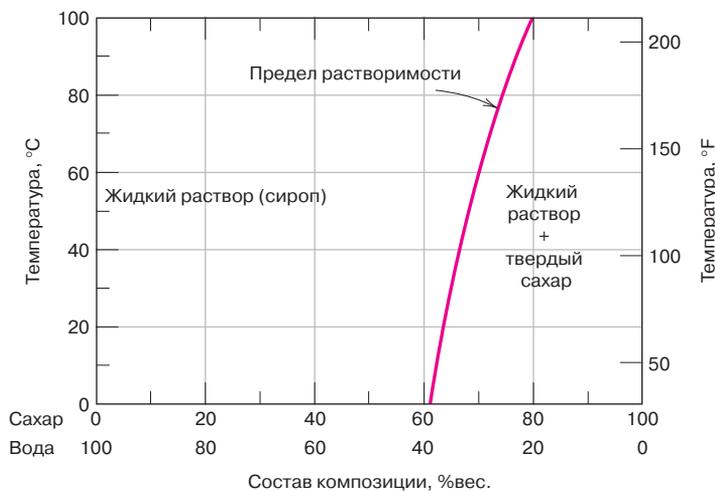


Рис. 10.1. Растворимость сахара в воде — система $C_{12}H_{22}O_{11}-H_2O$ — с образованием сахарного сиропа

10.3. ФАЗЫ

Для трактовки смысла фазовых диаграмм ключевое значение имеет понятие о **фазе**. Под фазой подразумевается гомогенная часть материала с некоторыми постоянными по этой части физическими и химическими характеристиками. Каждый чистый материал может рассматриваться как отдельная фаза. Это относится также и к твердому, жидкому и газообразному раствору. Например, обсуждавшийся выше сахарный сироп представляет собой одну фазу, а твердый сахар — другую. Каждая из этих фаз обладает своими физическими свойствами (одна фаза — жидкая, а другая — твердая) и химическим составом (одна фаза — это раствор $C_{12}H_{22}O_{11}-H_2O$, а другая — чистый сахар).

Если в системе присутствует больше одной фазы, каждая из которых обладает своими свойствами, отличными от свойств другой фазы, то между ними существует граница, на которой происходит разрыв свойств и скачкообразное изменение физических и химических характеристик системы. Если в системе присутствуют две фазы, то вовсе не обязательно, чтобы в этих фазах были различны физические и химические свойства, достаточно, чтобы различались одно или несколько свойств. Так, в системе вода–лед присутствуют две различные фазы, различающиеся по физическим свойствам (одна фаза твердая, а другая — жидкая), но они идентичны по химическому составу. Если вещество может существовать в различных полиморфных формах (например, образуя гранцентрированную и объемно центрированную кристаллическую структуру), то каждая из этих структур образует самостоятельную фазу, поскольку их физические свойства различны.

Иногда однофазную систему называют «гомогенной», а системы, состоящие из двух или более фаз, называют «смесями» или «гетерогенными» системами. Большинство металлических сплавов, а также керамики, полимеры и композиционные материалы являются гетерогенными системами. Обычно взаимодействие фаз приводит к тому, что комбинация свойств такой системы отлична от свойств индивидуальных фаз и оказывается в некоторых случаях более предпочтительной по сравнению со свойствами компонентов.

10.4. МИКРОСТРУКТУРА

Во многих случаях физические, и, в частности, механические свойства материала зависят от его микроструктуры. Микроструктура представляет собой объект прямого микроскопического наблюдения, осуществляемого с помощью оптических или электронных микроскопов. Этот вопрос уже затрагивался в разделе 5.12. Микроструктура металлических сплавов характеризуется числом имеющихся фаз, их относительным содержанием и способом их распределения в пространстве или взаимной упаковки. Микроструктура сплавов зависит от таких параметров, как природа химических элементов, образующих сплав, относительное содержание этих элементов и режимов термической обработки сплава (т. е. температурой, длительностью пребывания при этой температуре, скоростью охлаждения до комнатной температуры).

Методика приготовления образцов для микроструктурного исследования была кратко описана в разделе 5.12. После полировки и травления поверхности фазы могут быть выявлены по их внешнему виду. Например, в двухкомпонентном сплаве одна фаза может выглядеть как темные, а другая как светлые области, как это показано на фотографии, открывающей настоящую главу. Если же система однофазная или образована твердым раствором, то текстура выглядит однородной, за исключением границы зерен, которые могут быть выявлены на микрофотографии (рис. 5.19, б).

10.5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Равновесие — это еще одно важное понятие, которое лучше всего может быть объяснено в терминах такой термодинамической величины, как **свободная**

фаза

равновесие

свободная энергия

энергия. Коротко говоря, свободная энергия это функция внутренней энергии системы и состояния упорядоченности (или беспорядка) в расположении атомов, характеризуемого энтропией. Система находится в равновесии, если при некоторых значениях температуры, давления и при определенном составе композиции свободная энергия минимальна. С точки зрения микроскопических наблюдений это означает, что система не изменяется во времени и сохраняется в таком состоянии неограниченно долго, т. е. она стабильна. Варьирование температуры, давления или состава композиции приводит к тому, что свободная энергия изменяется, и возможен самопроизвольный переход в другое состояние, в котором свободная энергия окажется минимальной.

фазовое равновесие

Термин **«фазовые равновесия»** будет часто использоваться в настоящей главе. Он означает существование равновесия в системе, в которой присутствует более чем одна фаза. Фазовое равновесие означает, что характеристики сосуществующих фаз не изменяются во времени. Приводимый ниже пример наглядно иллюстрирует это положение. Предположим, что в замкнутом сосуде при 20 °С содержится сахарный сироп в воде и одновременно твердый сахар. Если система находится в равновесии, то это означает, что сироп состоит из 65 %вес. $C_{12}H_{22}O_{11}$ и 35 %вес. воды (см. рис. 10.1), причем состав сиропа и его количество остаются неизменными во времени. Если температура системы внезапно поднялась, скажем, до 100 °С, то это равновесие временно нарушится, пока концентрация сахара в воде не станет равной 80 %вес. (рис. 10.1). Таким образом, некоторое количество сахара перейдет в сироп. Так будет продолжаться, пока не будет достигнуто новое состояние равновесия при более высокой температуре.

Концепция свободной энергии и фазовые диаграммы того типа, как показанная на рис. 10.1, характеризуют состояние равновесия в той или иной системе. Это важно, но никак не показывает, какое время требуется для достижения нового равновесного состояния. Часто случается (особенно для твердых материалов), что равновесное состояние никогда полностью не достигается, ибо скорость приближения к равновесию исключительно мала. О таких ситуациях говорят, что система находится в неравновесном, или **метастабильном** состоянии. Метастабильное состояние и отвечающая ему микроструктура могут существовать неограниченно долго, претерпевая только очень незначительные и реально неразличимые изменения во времени. Метастабильные состояния в действительности очень часто имеют большее практическое значение, чем равновесные состояния системы. Так, например, прочность некоторых сталей и алюминиевых сплавов обусловлена существованием метастабильных структур, которые создаются при тщательной выполненной термической обработке (разделы 11.5 и 11.10).

Таким образом, важно не только понимание равновесных состояний и соответствующих им структур, но и скорости, с которой происходит установление равновесных состояний, и факторов, влияющих на этот процесс.

Настоящая глава посвящена практически полностью только рассмотрению равновесий. Анализ кинетических процессов и неравновесных состояний дается в главе 11.

метастабильное состояние**Контрольный вопрос 10.1**

Каково различие между состояниями фазового равновесия и метастабильными состояниями?

10.6. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ (ИЛИ УНИАРНЫЕ) ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ**фазовые диаграммы**

Основная часть информации, касающаяся фазовой структуры той или иной системы, лаконично отражена в **фазовой диаграмме**, иногда называемой

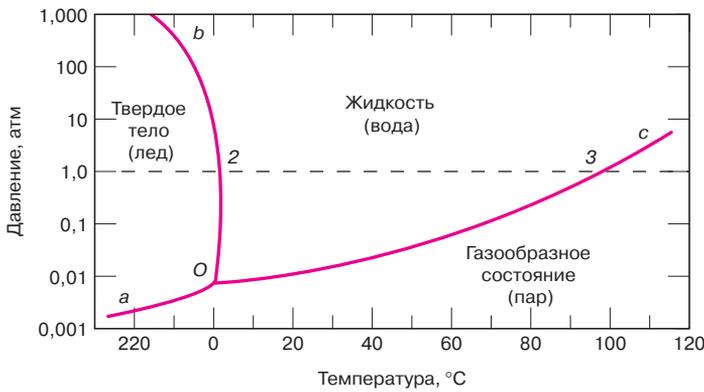


Рис. 10.2. Диаграмма давление–температура для воды. Пересечение горизонтальной пунктирной линии, отвечающей давлению в 1 атм, со сплошными линиями на фазовой диаграмме соответствуют температуре плавления на пересечении линии равновесия «твердое тело–жидкость» при этом давлении, (точка 2) при $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и температуре кипения (точка 3) при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ на пересечении линии равновесия «жидкость–пар»

равновесной диаграммой. Имеются три параметра, определяющие вид фазовой диаграммы: температура, давление и состав системы. Фазовая диаграмма строится исходя из взаимозависимости этих параметров, рассматриваемых как функции один другого.

Возможно, самый простой и наглядный тип фазовых диаграмм, удобных для понимания, — это диаграммы, построенные для однокомпонентных систем, состав которых сохраняется постоянным. Это означает, что переменными в таком случае являются температура и давление. Такая диаграмма однокомпонентной системы (или *униарная фазовая диаграмма*), или «диаграмма температура–давление» (или *P-T диаграмма*), представляет собой двумерный график, построенный в координатах давление (по ординате) как функция температуры (абсцисса). Очень часто давление строится в логарифмической шкале.

Фазовая диаграмма такого типа показана на рис. 10.2 для воды, а ниже дается ее интерпретация.

Как можно видеть, на этой фазовой диаграмме показано существование трех фаз — твердой, жидкой и газообразной. Каждая из этих фаз существует в равновесном состоянии в своей области в координатах температура–давление. Три кривые, показанные на этой фазовой диаграмме (обозначаемые *aO*, *bO* и *cO*), представляют собой границы фаз: в любой точке на этой кривой сосуществуют две фазы, находящиеся в равновесном состоянии по ту или другую сторону от этой кривой. Таким образом, кривая *aO* отвечает равновесию между твердым состоянием воды и паром, кривая *bO* — между жидкостью и твердым телом, кривая *cO* — между газообразным и жидким состояниями.

При пересечении линии фазового равновесия (путем изменения либо температуры, либо давления) одна фаза переходит в другую. Например, при атмосферном давлении (при 1 атм) нагревание приводит к тому, что при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ твердая фаза переходит в жидкость (т. е. плавится) в точке 2 на рис. 10.2 (в точке пересечения пунктирной линии с линией фазового равновесия). При дальнейшем нагревании при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ пунктирная линия пересекает линию фазового равновесия между жидким и газообразным состоянием, и вода испаряется. При охлаждении пар конденсируется и образуется вода, а при дальнейшем охлаждении при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ вода замерзает и образуется лед. При пересечении кривой, обозначенной как *aO*, твердый лед сублимируется, образуя пар.

Из рис. 10.2 также видно, что все три граничные кривые пересекаются в общей точке, обозначаемой буквой *O* (для воды координаты этой точки таковы: температура равна $273,16\text{ K}$ и давление составляет $6,04 \cdot 10^{-3}\text{ атм}$). Это означает, что только в этой точке твердый лед, вода и пар сосуществуют, находясь в равновесии. Соответственно, эта точка для воды, а также аналогичная точка для других систем, называется *тройной точкой*. Иногда ее также называют инвариантной точкой, поскольку ее положение строго определе-

но и фиксировано конкретными значениями температуры и давления. Любой отход от этой точки, либо по температуре, либо по давлению, приводит к тому, что, по крайней мере, одна фаза должна исчезнуть.

Фазовые диаграммы в координатах «давление–температура» экспериментально определены для большого числа различных веществ, и все они также имеют три области существования твердого, жидкого и газообразного состояния. В таких субстанциях, в которых возможно образование различных твердых фаз (т. е. в аллотропных веществах, см. раздел 3.10) на фазовой диаграмме для каждой твердой фазы существует своя область и, соответственно, свои тройные точки.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Другой обычный тип фазовых диаграмм представляет собой зависимости, построенные в координатах «температура–состав», а давление принимается постоянным, как правило, равным 1 атм. Здесь возможны самые разнообразные варианты. В настоящей главе мы будем рассматривать только бинарные сплавы, т. е. системы, состоящие только из двух компонентов. Если в системе присутствует большее число компонентов, то фазовые диаграммы для них становятся исключительно сложными, и их довольно трудно представить графически. Тем не менее общие принципы, выполняющиеся при построении интерпретации таких диаграмм, можно с успехом продемонстрировать на примере бинарных сплавов, хотя в большинстве случаев реальные сплавы содержат большее число компонент.

Фазовые диаграммы бинарных систем — это карты, представляющие собой соотношения между составом системы и температурой, на которых выделены области равновесного состояния фаз, влияющих на микроструктуру сплава. Многие микроструктуры образуются при фазовых переходах, которые осуществляются путем изменения температуры (обычно — при охлаждении). Такие переходы могут состоять в переходе от одной фазы к другой, или же в появлении или исчезновении той или иной фазы. Анализ фазовых диаграмм бинарных систем позволяет предсказать возможность фазовых переходов и получающихся при этом микроструктур, которые могут носить равновесный или неравновесный характер.

10.7. БИНАРНЫЕ ИЗОМОРФНЫЕ СИСТЕМЫ

Возможно, самый ранний тип фазовых диаграмм для бинарных систем, которые удалось понять и интерпретировать, был построен для системы медь–никель (рис. 10.3, *a*). На этой диаграмме значения температуры отложены по ординате, а абсцисса представляет собой содержание никеля в сплаве, выраженное в весовых процентах (снизу) или в атомных процентах (сверху). Состав композиции меняется от 0 %вес. никеля (100 %вес. меди) в левой крайней точке до 100 %вес. никеля (0 %вес. меди) в крайней правой точке по оси абсцисс. На диаграмме выделяются три различных фазовых области — α -область, L -область (жидкость) и двухфазная $\alpha+L$ -область. Каждая из этих областей, разделенных граничными линиями, характеризуется тем, что в ее пределах, при лежащих внутри нее значениях температуры и состава композиции, существует одна или несколько фаз.

Область жидкого состояния L представляет собой гомогенный раствор, состоящий как из никеля, так и из меди. Область существования α -фазы — это раствор замещения, состоящий из атомов меди и никеля с одинаковой гранцентрированной структурой кристаллов. При температурах ниже 1080 °С никель и медь взаимно растворимы друг в друге в твердом состоянии для любых соотношений компонентов. Такая полная растворимость объясняется

границу, разделяющую L и $\alpha + L$ фазы, называют линией *ликвидуса* (как на рис. 10.3, *a*). Жидкая фаза существует выше этой линии при любых температурах для всех возможных составов сплава. Границу между α и $\alpha + L$ фазами называют линией *солидуса*. Ниже этой линии существует только α -фаза. На рис. 10.3, *a* линии ликвидуса и солидуса пересекаются только в двух крайних точках, соответствующих температурам плавления чистых компонентов.

Температуры плавления чистой меди и чистого цинка равняются 1085 и 1453 °С соответственно. Нагревание чистой меди отвечает перемещению по левой оси ординат. Медь остается твердой до температуры плавления. При этой температуре происходит переход из твердого в жидкое состояние, и никакое дальнейшее нагревание не приведет к каким-либо трансформациям, пока весь материал не расплавится.

Для любых составов, за исключением крайних, отвечающих чистым компонентам, плавление представляет собой процесс, происходящий в определенном диапазоне температур между линиями солидуса и ликвидуса. При этом обе фазы — α -фаза и жидкость — находятся в равновесии в этом температурном диапазоне. Например, при нагревании сплава, состоящего из 50 %вес. никеля и 50 %вес. меди (рис. 10.3, *a*), плавление начинается при температуре 1280 °С (2340 °F). Содержание жидкой фазы непрерывно увеличивается по мере дальнейшего нагревания вплоть до температуры 1320 °С (2410 °F), при которой плавление полностью завершается.

10.8. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Для бинарной системы, находящейся в равновесном состоянии, анализ фазовой диаграммы позволяет извлечь, по крайней мере, три факта: 1) какие фазы имеются при данных условиях; 2) состав этих фаз; 3) относительное содержание (в процентах) этих фаз. То, каким образом интерпретируются фазовые диаграммы для получения этой информации, будет рассмотрено ниже на примере системы медь–никель.

Фазовый состав

Определение того, какие фазы присутствуют при данных условиях, представляется относительно простой задачей. Необходимо просто отметить точку на фазовой диаграмме, соответствующую данному составу и температуре, и сразу же становится ясно, в область, отвечающую какой фазе (фазам) попадает эта точка. Например, сплав, состоящий из 60 %вес. никеля и 40 %вес. меди при 1100 °С, отвечает точке *A* на рис. 10.3, *a*. Поскольку эта точка лежит в области α -фазы, это означает, что система образована только этой фазой. Если же взять сплав, состоящий из 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди при 1250 °С (точка *B* на этом же рисунке), то это будет отвечать равновесному состоянию, в котором сосуществуют α -фаза и жидкая фаза.

Определение состава фаз

Первый шаг в определении композиционного состава фаз (т. е. концентрации входящих в них компонентов) состоит в определении точки на диаграмме в координатах «температура–состав». При этом для одно- и двухфазных областей существуют различные методы. Если точка попадает в область существования одной фазы, то расчет совершенно тривиален: состав этой фазы точно такой же, как и сплава в целом. Например, рассмотрим сплав, состоящий из 60 %вес. никеля и 40 %вес. меди при 1100 °С (точка *A* на рис. 10.3, *a*). Для сплава данного состава и выбранной температуры существует только α -фаза. и ее состав: 60 %вес. никеля и 40 %вес. меди.

Если же точка, представляющая данный состав при выбранной температуре, попадает в двухфазную область, то расчеты несколько усложняются.

Для двухфазных областей (и только для таких областей, в которых сосуществуют две фазы) мысленно можно провести серию горизонтальных линий, по одной для каждой температуры. Эти линии называют **связывающими**¹, или изотермами. Каждая линия проходит через двухфазную область и заканчивается на ее границах.

Для того чтобы рассчитать равновесные концентрации компонентов в двухфазной области, прибегают к следующей процедуре:

1. Для выбранной температуры в двухфазной области проводят связывающую линию.
2. Отмечают точки пересечения изотермы с границами двухфазной области.
3. Из точек пересечения изотермы с границами двухфазной области опускают перпендикуляры на ось абсцисс, что позволяет определить концентрации сосуществующих фаз.

Например, рассмотрим точку *B* на рис. 10.3, *б*, отвечающую следующему составу: 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди, при температуре 1250 °С. Эта точка лежит в области $\alpha + L$. Необходимо определить составы (т. е. весовое содержание никеля и меди) обеих фаз. Для этого проводится изотерма в области $\alpha + L$. Как показано на рис. 10.3, *б*, перпендикуляры, опущенные на ось абсцисс из точек пересечения изотермы с границами двухфазной области, дают следующие содержания компонентов в обеих фазах: в жидкой фазе 31,5 %вес. никеля и 68,5 %вес. меди для концентрации жидкой фазы C_L . Пересечение изотермы с линией солидуса дает состав α -фазы, концентрация которой равна C_α , а именно: 42,5 %вес. никеля и 57,5 %вес. меди.

Определение относительного содержания фаз

Относительное содержание (в долях или в процентах) фаз, находящихся в равновесии, может быть определено с помощью фазовой диаграммы. Положение относительно одно- и двухфазных областей вновь следует рассмотреть по отдельности.

Ответ на поставленный вопрос для однофазной области совершенно очевиден: сплав состоит исключительно из одной фазы, и ее доля составляет 1,0, или 100%. Так, в рассмотренном выше примере сплава, состоящего из 60 %вес. никеля и 40 %вес. меди при 1100 °С (точка *A* на рис. 10.3, *а*) существует только α -фаза, и ее содержание в сплаве равно 100%.

Если же точка, отвечающая данному составу и выбранной температуре, лежит в двухфазной области, то расчет оказывается более сложным. Для его выполнения вновь используется изотерма, соединяющая границы этой области, а описанная ниже процедура расчета называется **правилом рычага** (или **обратным правилом рычага**). Она состоит в следующем.

1. Проводится конода через двухфазную область при заданной температуре.
2. На этой линии фиксируется состав сплава.
3. **Относительная доля одной из фаз определяется по отношению отрезка длины коноды от точки, соответствующей общему составу сплава, до линии фазового перехода, отвечающей *другому* компоненту системы, к полной длине связывающей линии.**
4. **Если относительное содержание фазы должно быть выражено в процентах, то полученный результат деления умножается на 100.** Если шкала проградуирована в весовых процентах, то расчет по правилу

¹ В русскоязычной литературе эту линию — линию на диаграмме состояния, соединяющую точки, изображающие состояние сопряженных фаз при постоянных внешних условиях (температуре и давлении), и позволяющую определить состав каждой из фаз и их количественное соотношение в данном сплаве, называют «конода», хотя в англоязычном оригинале этот термин не употребляется. — *Примеч. перев.*

**связывающие линии
(коноды)**

правило рычага

рычага дает массовую долю фазы, т. е. массу (или вес) данной фазы, отнесенную к массе (или весу) всего сплава. Масса каждой фазы рассчитывается умножением массовой доли на полную массу всего сплава.

При расчетах по правилу рычага длины сегментов коноды могут находиться непосредственно по фазовой диаграмме в линейной шкале (желательно проградуированной в миллиметрах), либо по весовому составу сплава, определяемого по шкале абсцисс.

Если вернуться к примеру, приведенному на рис. 10.3, б, то видно, что температуре 1250 °С в сплаве, состоящем из 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди, присутствуют обе фазы (α -фаза и жидкость). Рассчитаем относительное содержание этих фаз. Для этого используется та же изотерма, которая была проведена при определении состава каждой из указанных фаз. Пусть суммарный состав сплава отвечает точке C_0 , указанной на рисунке. Массовые доли фаз обозначим как W_L и W_α . Тогда по правилу рычага находим:

$$W_L = S/(R + S). \quad (10.1a)$$

Если вместо длин отрезков использовать значения концентраций компонентов, то это уравнение примет вид:

$$W_L = C_\alpha - C_0 / (C_0 - C_L). \quad (10.16)$$

Состав бинарных композиций можно представить, используя значение концентрации только одного компонента сплава. Так, для рассматриваемого примера в качестве аргумента можно взять весовое содержание никеля (т. е. $C_0 = 35$ %вес. никеля, $C_\alpha = 42,5$ %вес. никеля и $C_L = 31,5$ %вес. никеля). Тогда:

$$W_L = 42,5 - 35 / (42,5 - 31,5) = 0,68.$$

Аналогичным образом, формула для расчета весовой доли α -фазы записывается следующим образом:

$$W_\alpha = R / (R + S) = \quad (10.2a)$$

$$= C_0 - C_L / (C_\alpha - C_L) = \quad (10.26)$$

$$= 35 - 31,5 / (42,5 - 31,5) = 0,32.$$

Конечно, точно такой же результат получается, если выражать состав композиции в весовых процентах меди, вместо никеля.

Таким образом, правило рычага можно использовать для определения относительного содержания фаз в любой двухкомпонентной системе, если известна температура и суммарный состав сплава и если в системе установилось равновесие.

Вывод записанных соотношений предлагается в одном из примеров решения задач.

В описанной выше процедуре определения состава фаз и их относительном содержании нетрудно допустить ошибку. Поэтому ниже приводится предупреждение от возможных недоразумений.

Состав фаз выражается в весовых процентах компонентов (например, весовое содержание меди и никеля). Для любого сплава, состоящего из одной фазы, состав этой фазы такой же, как и сплава в целом. Если в системе присутствуют две фазы, то расчет должен основываться на использовании изотермы, соединяющей крайние точки существования этой двухфазной системы, которые определяют составы соответствующих фаз. Что касается *относительного содержания компонентов в каждой фазе* (т. е. массовой доли α -фазы и жидкой фазы), то в однофазной системе состав этой фазы отвечает составу сплава в целом. Для двухфазной системы необходимо использовать правило рычага, и определять относительные доли длин сегментов связывающих линий.

Уравнение, основанное на правиле рычага, для расчета массовых долей компонентов (по рис. 10.3б)

Использование правила рычага для расчета массовой доли α -фазы

Контрольный вопрос 10.2

Медно-никелевый сплав состоит из 70 %вес. никеля и 30 %вес. меди. Сплав нагревается до температуры 1300 °С (2370 °F). Определите:

- при какой температуре начнет образовываться жидкая фаза?
- каков состав этой жидкой фазы в момент ее появления?
- при какой температуре сплав полностью расплавится?
- каков состав твердой фазы, предшествующий моменту ее полного плавления?

Контрольный вопрос 10.3

Можно ли изготовить такой медно-никелевый сплав, который бы в равновесных условиях состоял из α -фазы состава 37 %вес. никеля и 63 %вес. меди, а состав жидкой фазы был бы 20 %вес. никеля и 80 %вес. меди? Если это можно сделать, то при какой примерно температуре такая система будет существовать? Если это невозможно, то объясните ваш ответ.

ЗАДАЧА 10.1. Вывод правила рычага

Приведите вывод формулы, отвечающей правилу рычага.

Решение

Рассмотрим фазовую диаграмму системы медь–никель (рис. 10.3, б) и исследуем состояния сплава состава C_0 при температуре 1250 °С. Пусть обозначения C_0 , C_L , W и W_L соответствуют рассмотренным выше величинам. Вывод уравнения, описывающего правило рычага, основан на использовании двух уравнений сохранения массы. Во-первых, поскольку в системе присутствуют только две фазы, сумма их массовых долей равна единице:

$$W_\alpha + W_L = 1. \quad (10.3)$$

Во-вторых, масса любого компонента (все равно, никеля или меди) в обеих фазах должна быть равна массе этого компонента в сплаве в целом, т. е.:

$$WC_\alpha + W_L C_L = C_0. \quad (10.4)$$

Решение этой системы двух уравнений приводит к следующим формулам для W_α и W_L , которые представляет собой уравнения 10.1, а и 10.1, б:

$$W_L = C_\alpha - C_0 / (C_\alpha - C_L). \quad (10.1, a)$$

$$W_\alpha = C_0 - C_L / (C_\alpha - C_L). \quad (10.1, б)$$

Для многофазных систем часто удобнее выражать их состав не в весовых, а в объемных долях. Это связано, в частности, с тем, что объемные доли (в отличие от весовых) удобно определять при рассмотрении микроструктуры объектов. Поэтому и свойства многофазных систем удобнее связывать с объемными долями компонентов.

Для любого сплава, состоящего из α и β фаз, объемное содержание V_α α -фазы определяется следующим образом:

$$V_\alpha = v_\alpha / (v_\alpha + v_\beta), \quad (10.5)$$

где через v_α и v_β обозначены объемы соответствующих фаз в сплаве. Конечно, аналогичное выражение записывается и для объемной доли V_β β -фазы, поскольку сплав состоит только из этих двух фаз, то $V_\alpha + V_\beta = 1$.

Объемное содержание α -фазы: зависимость от объемов α - и β -фаз

В ряде случаев необходимо уметь пересчитывать массовые доли в объемные и наоборот. Это осуществляется с помощью следующих формул:

$$V_{\alpha} = \frac{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}; \quad (10.6a)$$

Формулы для пересчета
массовых долей
 α - и β -фаз
в объемные доли

$$V_{\beta} = \frac{\frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}. \quad (10.6b)$$

Соответственно, обратный пересчет производится по следующим формулам:

$$W_{\alpha} = \frac{V_{\alpha}\rho_{\alpha}}{V_{\alpha}\rho_{\alpha} + V_{\beta}\rho_{\beta}}; \quad (10.7a)$$

$$W_{\beta} = \frac{V_{\beta}\rho_{\beta}}{V_{\alpha}\rho_{\alpha} + V_{\beta}\rho_{\beta}}. \quad (10.7b)$$

В этих формулах ρ_{α} и ρ_{β} — плотности соответствующих фаз. Их можно приближенно рассчитать с помощью формул (5.13a) и (5.13b).

Если плотности обеих фаз в двухфазной системе заметно различаются, то возможно сильное различие между объемными и весовыми долями, и наоборот, если плотности обеих фаз равны, то и объемные и весовые доли также оказываются равными.

10.9. ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ В ИЗОМОРФНЫХ СПЛАВАХ

Равновесное охлаждение

Ниже будет рассмотрено, каким образом возникает микроструктура в изоморфных сплавах в процессе их отверждения. Вначале рассмотрим ситуацию, когда охлаждение осуществляется очень медленно, так что сохраняется равновесное состояние фаз.

Опять-таки проанализируем медно-никелевый сплав (рис. 10.3, а), а конкретно, сплав, состоящий из 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди. Пусть изначально сплав находился при температуре 1300 °С. Область фазовой диаграммы вблизи указанного выше состава показана на рис. 10.4.

Охлаждение сплава соответствует перемещению вдоль вертикальной линии, показанной на рисунке пунктиром. При 1300 °С (в точке *a*) сплав полностью находится в жидком состоянии и его состав таков: 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди. Микроструктура сплава в этом состоянии показана на кружочке-вставке на поле рисунка. В начальной стадии охлаждения никакого изменения микроструктуры, равно как и изменения состава, не происходит, пока сплав остается жидким, т. е. до точки *b* (примерно при 1260 °С). В этой точке начинает появляться твердая α -фаза, состав которой определяется по коноде, проведенной при этой температуре. Этот состав таков: 46 %вес. никеля и 54 %вес. меди. Он обозначается как α (46Ni). Состав же жидкой фазы характеризуется следующими цифрами: 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди (обозначение $L(35Ni)$), т. е. составы твердой и жидкой фаз различны. По мере дальнейшего охлаждения как составы, так и относительное содержание жидкой и α -фазы изменяются. Составы обеих фаз движутся вдоль линий солидуса и ликвидуса. При этом относительное содержание α -фазы возрастает. Однако не следует забывать, что суммарное содержание компонентов

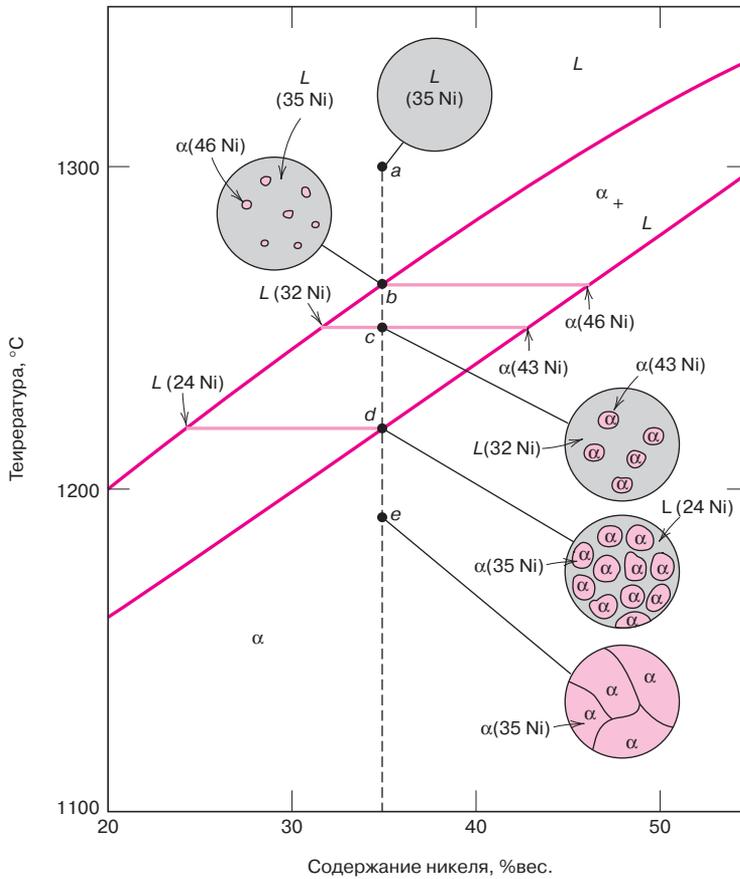


Рис. 10.4. Схематическое изображение образования микроstructures при равновесном отверждении сплава, состоящего из 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди

в сплаве остается неизменным — 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди, хотя при снижении температуры происходит перераспределение содержания никеля и меди между фазами.

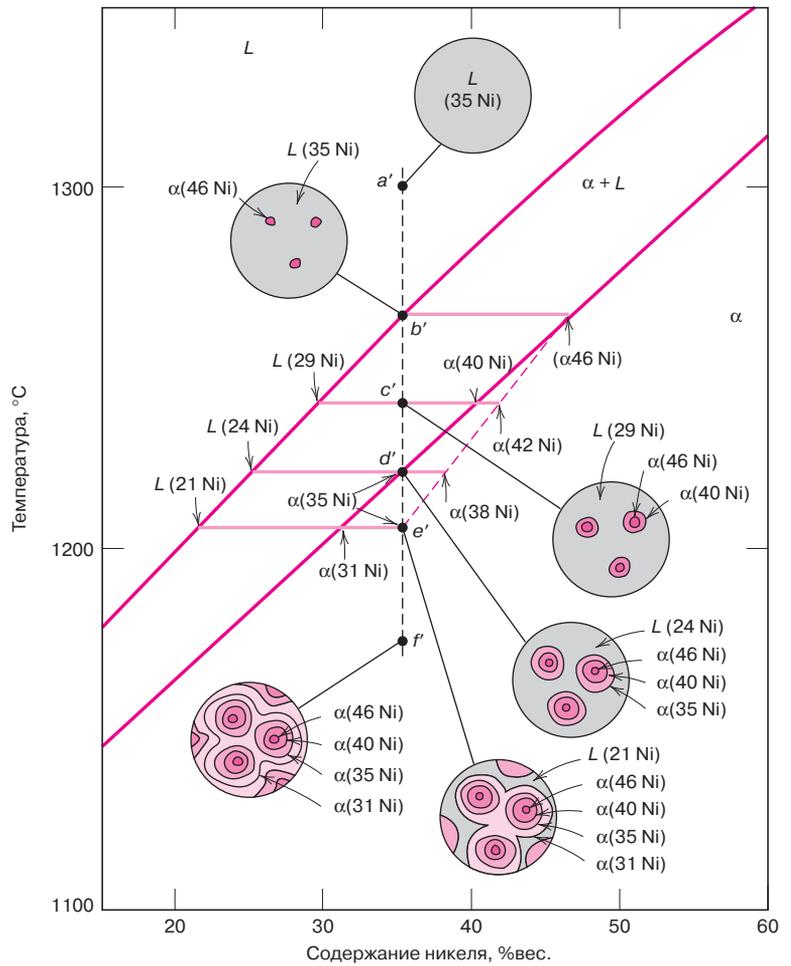
При 1250 °С (точка *c* на рис. 10.4) составы жидкой и твердой фаз становятся такими: жидкой фазы 32 %вес. никеля и 68 %вес. меди [$L(32Ni)$] и твердой фазы 43 %вес. никеля и 57 %вес. меди [$\alpha(43Ni)$].

Процесс отверждения завершается примерно при 1220 °С (точка *d* на рис. 10.4), при этом твердая α -фаза содержит 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди, что отвечает суммарному составу сплава, а состав остающейся жидкой фазы таков: 24 %вес. никеля и 76 %вес. меди. При переходе через линию солидуса вся жидкость затвердевает, и конечный продукт представляет собой поликристалл с однородным составом: 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди (точка *e* на рис. 10.4). Дальнейшее охлаждение не приводит к каким-либо изменениям состава или микроstructures.

Неравновесное охлаждение

Условия сохранения равновесия при отверждении и отвечающее ему образование микроstructures возможно только при исключительно медленном охлаждении. Причина этого состоит в том, что при охлаждении должна происходить перестройка составов компонентов жидкости и твердой фазы в соответствии с фазовой диаграммой (т. е. положениями линий ликвидуса и солидуса), как это обсуждалось выше. Эта перестройка связана с протеканием диффузионных процессов, т. е. переносом обеих фаз через межфазную границу. Поскольку диффузия всегда протекает во времени (раздел 6.3), то

Рис. 10.5. Схематическое представление образования микроструктуры при неравновесном отверждении сплава состава 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди



для поддержания фазового равновесия при каждой температуре необходимо достаточное время для того, чтобы успела произойти эта перестройка. Скорость диффузии (т. е. величина коэффициента диффузии) особенно мала для твердой фазы, и снижается для обеих фаз по мере уменьшения температуры. В действительности во всех практически значимых случаях отверждения скорость изменения температуры слишком велика, чтобы успевала произойти фазовая перестройка и сохранялось равновесие. В реальных ситуациях микроструктура оказывается иной, нежели это описано выше.

Рассмотрим некоторые из последствий неравновесности процесса формирования микроструктуры на примере сплава, состоящего из 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди, т. е. того же сплава, формирование микроструктуры которого рассматривалось выше для равновесных условий охлаждения. Часть фазовой диаграммы, относящаяся к сплаву обсуждаемого состава, представлена на рис. 10.5. На этом же рисунке в кружочках-вставках показан фазовый состав при различных температурах. Для упрощения анализа предположим, что скорость диффузии в жидкой фазе достаточно велика, чтобы в ней устанавливалось равновесие.

Пусть, как и ранее, охлаждение начинается с температуры 1300 °С. Этот момент отмечен точкой a' на диаграмме. Эта жидкая фаза имеет состав 35 %вес. никеля и 65 %вес. меди [$L(35Ni)$]. При движении вдоль вертикальной линии вниз от точки a' в системе не происходит никаких изменений, пока

система остается в жидком состоянии. При достижении точки b' (примерно при 1260 °С) начинает образовываться твердая α -фаза, что, согласно положению коноды, отвечает ее составу 46 %вес. никеля и 54 %вес. меди [$\alpha(46\text{Ni})$].

При продолжении охлаждения до точки c' (около 1240 °С) состав жидкой фазы смещается до 29 %вес. никеля и 71 %вес. меди, а твердая фаза, образуемая при этой температуре, имеет состав: 40 %вес. никеля и 60 %вес. меди [$\alpha(40\text{Ni})$].

Однако, поскольку диффузия в твердой фазе происходит очень медленно, состав твердой фазы, образовавшейся в точке b' , заметно не изменяется. Он, как и раньше, составляет 46 %вес. никеля и 54 %вес. меди, а состав зерен α -фазы непрерывно изменяется в радиальном направлении от 46 %вес. никеля в центре зерна до 40 %вес. никеля на его периферии. Таким образом, в точке c' *средний состав* композиции, сформировавшийся в зернах α -фазы, представляет собой некоторую средневзвешенную величину, лежащую между 40 и 46 %вес. никеля. Для упрощения картины примем, что этот средний состав композиции составляет 42 %вес. никеля и 58 %вес. меди [$\alpha(42\text{Ni})$]. Используя правило рычага, находим, что в этих неравновесных условиях содержание жидкой фазы выше, чем оно было бы в равновесии.

Вывод из сказанного состоит в том, что в условиях неравновесного отверждения происходит смещение линии солидуса на фазовой диаграмме в сторону более высокого содержания никеля — до среднего содержания его в α -фазе, составляющего 42 %вес. никеля при 1240 °С — как это показано пунктирной линией на рис. 10.5. При этом, однако, не происходит какого-либо изменения в положении линии ликвидуса, поскольку было принято, что равновесие в жидкой фазе сохраняется вследствие высокой скорости диффузии в этой фазе.

В точке d' (при температуре, примерно равной 1220 °С) отверждение в равновесных условиях завершилось бы. Однако если охлаждение происходит в неравновесных условиях, то при этой температуре еще сохраняется некоторое количество жидкой фазы. В состав образующейся в этой точке α -фазы входит 35 %вес. никеля [$\alpha(35\text{Ni})$], в то время как *среднее* содержание никеля в α -фазе в этой точке составляет 38 %вес. никеля [$\alpha(38\text{Ni})$].

Неравновесное отверждение в конечном счете завершается в точке e' (при примерно 1205 °С). В состав последней отверждающейся порции α -фазы входит 31 %вес. никеля, а *среднее* содержание никеля в α -фазе составляет 35 %вес. На кружочке-вставке показана микроstructure, отвечающая точке f' для полностью отвержденного материала.

Степень смещения линии солидуса при неравновесном охлаждении по отношению к равновесному состоянию зависит от скорости охлаждения. Чем ниже скорость охлаждения, тем меньше это смещение, и тем самым меньше расхождение между содержанием компонентов в отверждаемом составе по сравнению с равновесным значением. Кроме того, если скорость диффузии в твердой фазе возрастает, это смещение уменьшается.

Из сказанного выше относительно особенностей отверждения изоморфных сплавов в неравновесных условиях вытекает ряд важных следствий. Распределение элементов в сплаве по объему зерен оказывается неоднородным. Это явление называется *сегрегация*, и оно состоит в том, что возникает градиент концентрации по радиусу зерна, как показано на вставке к рис. 10.5. Центр зерна, который первым образуется при замораживании, оказывается обогащенным элементом с более высокой температурой плавления (в случае медно-никелевого сплава это никель), в то время как концентрация элемента с более низкой температурой плавления возрастает от ядра зерна к периферии. Это называется структурой с *центральным ядром*, что приводит к ухудшению свойств по сравнению с оптимально возможными. Если отливка, обладающая такой структурой, вновь нагревается, то оболочковые области зерен плавятся первыми, поскольку они обогащены более низкоплав-

ким элементом. Это приводит к внезапной потере единства материала, так как вокруг зерен образуется жидкий слой. Соответственно, плавление может начаться раньше, чем это предсказывается по точке на линии солидуса, отвечающей равновесным условиям перехода. Образование ядра может быть исключено путем гомогенизации при термической обработке сплава при температуре, лежащей ниже линии солидуса для конкретного состава сплава. При этом происходит диффузия атомов, которая способствует композиционной гомогенизации зерен.

10.10. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОМОРФНЫХ СПЛАВОВ

Далее мы рассмотрим, как механические свойства твердых изоморфных сплавов зависят от состава композиций, если их структурные особенности (например, размер зерен) остаются неизменными. При всех температурах и составах композиций, лежащих ниже температуры плавления наиболее низкоплавкого элемента, существует только одна твердая фаза. Поэтому для каждого компонента сплава может быть осуществлено упрочнение (раздел 8.10) или увеличение прочности и твердости путем добавления другого компонента сплава. Этот эффект продемонстрирован на рис. 10.6, а, где показана зависимость предела прочности медно-никелевого сплава от его состава при комнатной температуре. При некоторой промежуточной температуре эта зависимость обязательно проходит через максимум. На рис. 10.6, б представлена зависимость пластичности (выраженная в единицах %EL) от состава композиции, прямая противоположность пределу прочности. Пластичность уменьшается при добавлении второго компонента, и при некотором составе композиции зависимость пластичности от состава проходит через минимум.

10.11. БИНАРНЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Другой распространенный тип фазовых диаграмм, характерный для бинарных сплавов, показан на рис. 10.7 для системы медь-серебро. Такие диаграммы называют диаграммами бинарных эвтектических систем. Некоторые особенности этой фазовой диаграммы имеют общее значение и заслуживают обсуждения. Прежде всего на диаграмме можно выделить три области однофазного состояния — α , β и жидкость. Так, α -фаза — это твердый раствор, обогащенный медью. Серебро в этом случае является посторонним ком-

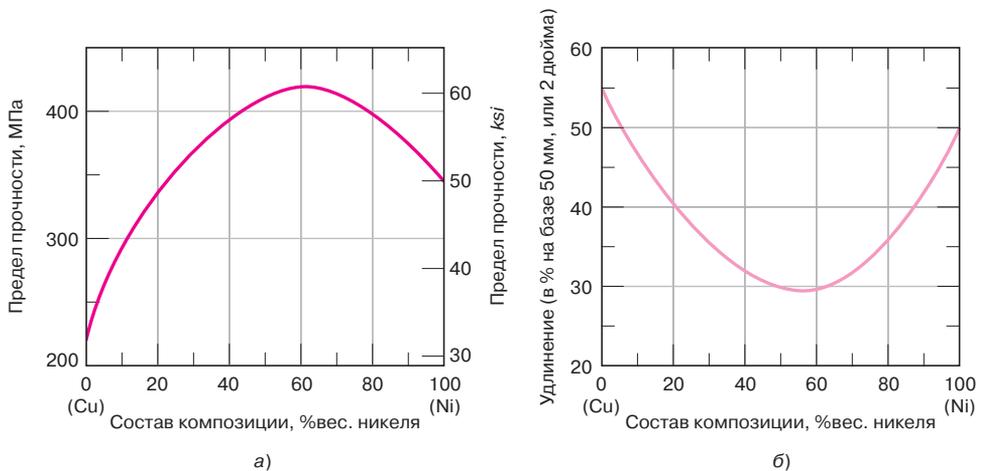


Рис. 10.6. Зависимость предела прочности (а) и пластичности (б) от состава медно-никелевых сплавов при комнатной температуре. Твердый раствор образуется во всем диапазоне составов

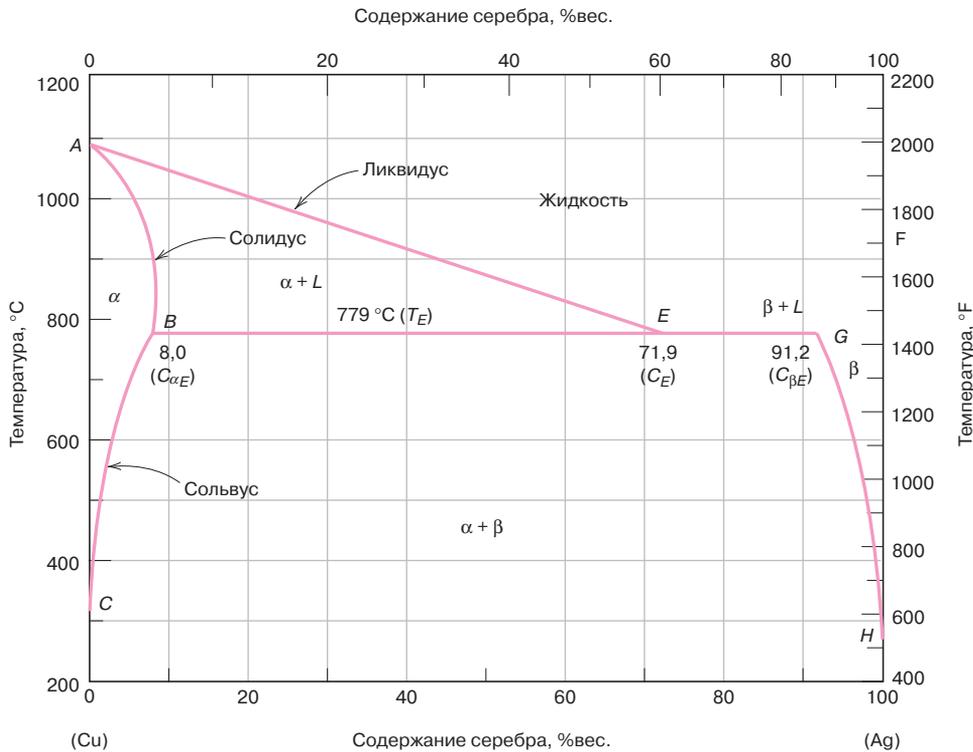


Рис. 10.7. Фазовая диаграмма системы медь–серебро (заимствовано из *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, Vol. 1, T.B. Massalski (главный редактор). 1990; воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH)

понентом, а в растворе в целом существует гранецентрированная решетка. В β -фазе основным компонентом является серебро, и также существует гранецентрированная решетка. Чистые медь и серебро относятся, соответственно, к α - и β -фазам.

Таким образом, растворимость в каждой из твердых фаз ограничена. Поэтому ниже линии BEG только ограниченное количество серебра растворимо в меди (образуя α -фазу). Аналогичным образом лишь ограниченное количество меди растворимо в серебре (образуя β -фазу). Предел растворимости для α -фазы соответствует пограничной линии, обозначенной как CBA , между $\alpha/(\alpha + \beta)$ и $\alpha/(\alpha + L)$ областями. Растворимость возрастает с увеличением температуры вплоть до 779 °C (1434 °F), где в точке B максимальная растворимость составляет 8% вес. серебра. Затем растворимость снижается и уменьшается до нуля в точке плавления чистой меди в точке A при температуре 1085 °C (1985 °F).

При температурах ниже 779 °C (1434 °F) предел растворимости — линия, разграничивающая фазы α и $(\alpha + \beta)$, называется **линией сольвуса**. Линия AB , разграничивающая области фаз α и $(\alpha + L)$ — это **линия солидуса**, как говорилось при рассмотрении рис. 10.7. Для β -фазы также существуют линии сольвуса (HG) и солидуса (GF). Максимальная растворимость меди в серебре в β -фазе отвечает точке G , которой соответствует 8,8% вес. меди и температура 779 °C (1434 °F).

Горизонтальная линия BEG , которая параллельна оси концентраций и соединяет точки максимальной растворимости, также является линией солидуса. Она соответствует минимальной температуре, при которой еще может существовать жидкая фаза в системе медь–серебро в равновесном состоянии.

линия солидуса
линия сольвуса

Для рассматриваемой системы имеются три области двухфазного состояния (рис. 10.7): $\alpha + L$, $\beta + L$ и $\alpha + \beta$. Твердые растворы α - и β -фаз существуют при всех температурах и для всех составов сплавов в пределах $\alpha + \beta$ области. Системы $\alpha +$ жидкость и $\beta +$ жидкость также сосуществуют в пределах своих областей фазовых состояний. Состав композиций и относительное содержание компонентов в этих двухфазных системах также могут быть найдены с помощью правила рычага.

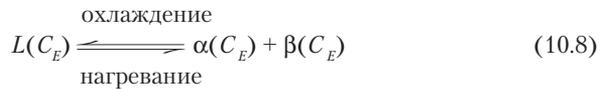
линия ликвидуса

При добавлении серебра к меди температура полного перехода в жидкое состояние снижается вдоль **линии ликвидуса** (линии AE). Таким образом, температура плавления меди уменьшается при добавлении к ней серебра. То же самое можно сказать о серебре: при введении в него меди температура плавления, т. е. полного перехода серебра в жидкость понижается (по линии FE). Эти линии встречаются в точке E фазовой диаграммы, через которую также проходит горизонтальная изотерма — линия BEG . Точка E называется **инвариантной точкой**. Ей отвечает состав, определяемый концентрацией, C_E и температура T_E . Для системы медь-серебро значения этих параметров составляют: $C_E = 71,9\%$ вес. серебра и $T_E = 779\text{ }^\circ\text{C}$ ($1434\text{ }^\circ\text{F}$).

инвариантная точка

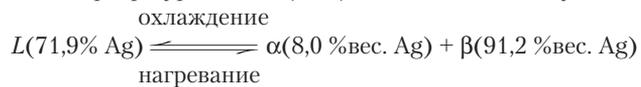
В сплаве с концентрацией серебра C_E при прохождении через температуру T_E происходит важная реакция:

Эвтектическая реакция
(по рис. 10.7)



эвтектическая реакция

Другими словами, при охлаждении и переходе через температуру T_E жидкая фаза распадается на две твердые фазы — α - и β -фазы. При нагревании происходит обратное превращение. Это явление называется **эвтектической реакцией** («эвтектическая» означает легкоплавкая), а величины C_E и T_E характеризуют состав и температуру в этой точке соответственно, т. е. $C_{\alpha E}$ и $C_{\beta E}$ это концентрации α - и β -фаз, соответственно, при температуре T_E . Конкретно для системы медь-серебро уравнение (10.8) записывается следующим образом:



Горизонтальную линию солидуса при температуре T_E часто называют *эвтектической изотермой*.

Эвтектическая реакция, протекающая при охлаждении, аналогична отверждению чистых компонентов в том, что эта реакция до ее полного завершения протекает при постоянной температуре T_E , т. е. изотермически. Однако в результате отверждения при эвтектическом отверждении всегда получаются две фазы, в то время как при отверждении однокомпонентного материала всегда образуется одна фаза. Вследствие того что для фазовых реакций, такие диаграммы называют *эвтектическими фазовыми диаграммами*, а компоненты, которые участвуют в описанных превращениях, называют *эвтектической системой*.

При построении фазовых диаграмм бинарных систем важно понять, что в пределах фазового поля одна или не более двух фаз могут находиться в равновесии. Это суждение справедливо для фазовых диаграмм, показанных на рис. 10.3, а и 10.7. Для эвтектических систем три фазы (α , β и L) могут находиться в равновесии только в одной точке, лежащей на эвтектической изотерме. Другое общее правило состоит в том, что области однофазного состояния всегда разделены между собой двухфазными областями, включающими в себя две фазы. Например, на рис. 10.7 область существования системы $\alpha + \beta$ -фаз разделяет области α - и β -фаз.

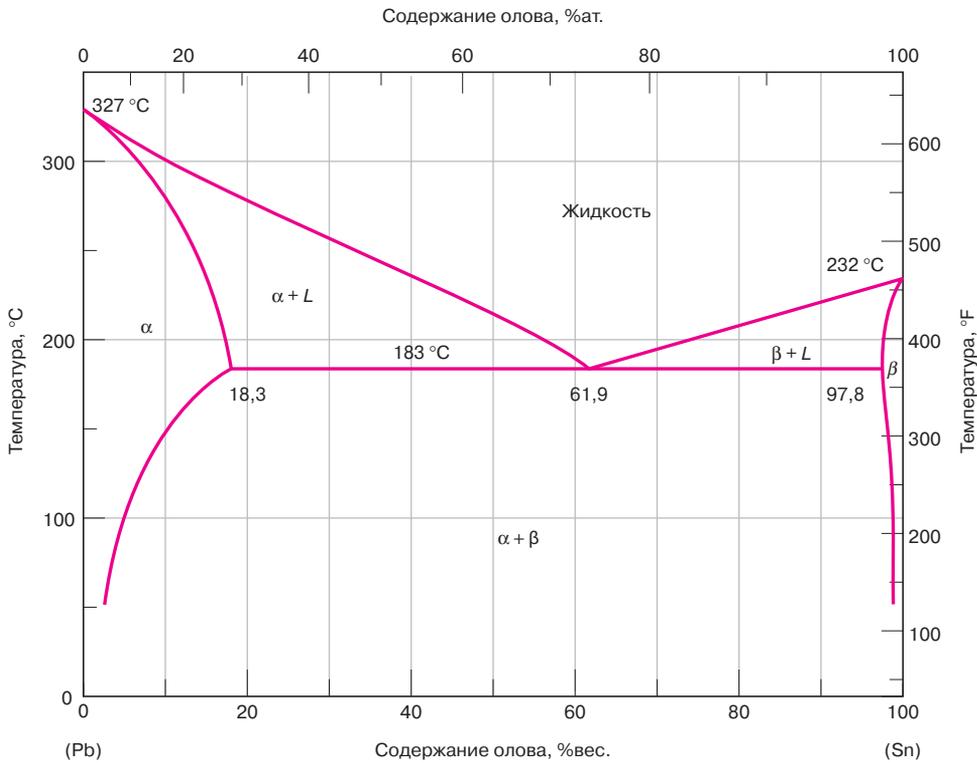


Рис. 10.8. Фазовая диаграмма системы свинец–олово (заимствовано из *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, Vol. 3, T.B. Massalski* (главный редактор), 1990; воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH)

Другим примером эвтектической системы является сплав свинца и олова. Ее фазовая диаграмма представлена на рис. 10.8

В целом общий вид этой фазовой диаграммы подобен фазовой диаграмме для системы медь–серебро. Для рассматриваемого случая твердые растворы также обозначены символами α и β . При этом α -фаза представляет собой твердый раствор олова в свинце, а в β -фазе в роли растворителя выступает олово, а растворяемый компонент — свинец. Эвтектическая инвариантная точка отвечает содержанию 61,9 %вес. олова при 183 °С (361 °F).

Конечно, максимальные значения растворимости, а также температуры плавления компонентов в этом случае отличны от установленных для системы медь–серебро, как это можно видеть непосредственно при сравнении двух приведенных фазовых диаграмм.

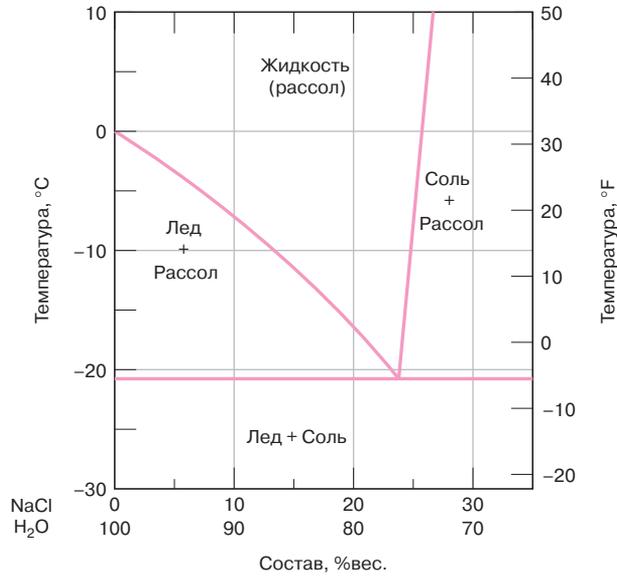
Следует заметить, что низкоплавкий сплав имеет состав близкий к эвтектической точке. Знакомый пример — припой 60–40 содержит 60 %вес. олова и 40 %вес. свинца. Из рис. 10.8 видно, что сплав такого состава полностью расплавляется при температуре, близкой к 185 °С (365 °F). Именно это обстоятельство делает сплав указанного состава особенно привлекательным для использования в качестве припоя, поскольку он легко плавится.

Контрольный вопрос 10.4

Какова максимальная растворимость а) меди в серебре и б) серебра в меди при 700 °С (1290 °F)?

Контрольный вопрос 10.5

Ниже приведена часть фазовой диаграммы системы – вода–NaCl.



а) Используя эту диаграмму, объясните, каким образом добавление соли ко льду приводит к тому, что лед начинает плавиться при температурах ниже 0 °С (32 °F)?

б) При какой температуре применение соли для плавления льда становится бесполезным?

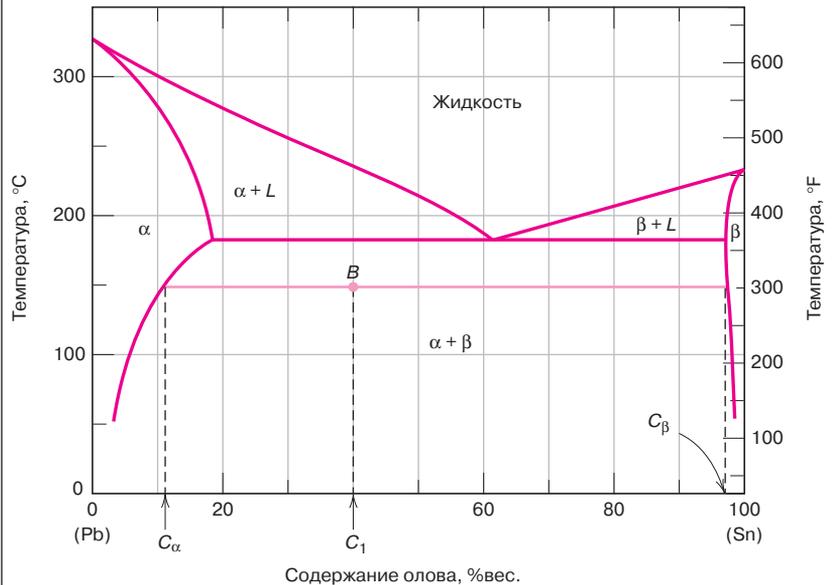
ЗАДАЧА 10.2. Определение присутствующих фаз и их композиционного состава

Рис. 10.9. Фазовая диаграмма системы свинец–олово. Для состава 40 %вес. олова и 60 %вес. свинца и температуры 150 °С состояние системы определяется точкой *B* на фазовой диаграмме. Фазовый состав и содержание компонентов в фазах определяется в задачах 10.2 и 10.3.

ЗАДАЧА 10.2 (окончание)

Для сплава, состоящего из 40 %вес. олова и 60 %вес. свинца, определите для температуры 150 °С (300 °F):

- Какие фазы существуют при указанных условиях?
- Каков композиционный состав этих фаз?

Решение

- Определим точку на фазовой диаграмме (точку *B* на рис. 10.9). Поскольку эта точка лежит в области $\alpha + \beta$, она отвечает сосуществованию двух фаз.
- Поскольку в системе присутствуют две фазы, необходимо провести коноду в $\alpha + \beta$ -области при температуре 150 °С, как это сделано на рис. 10.9. Состав α -фазы отвечает точке пересечения коноды с сольвусом — границей областей $\alpha / (\alpha + \beta)$, т. е. состав этой фазы, обозначаемый как *C* таков: 11 %вес. олова и 89 %вес. свинца; состав β -фазы, C_β , определенный по точке пересечения, таков: 98 %вес. олова и 2 %вес. свинца.

ЗАДАЧА 10.3. Определение относительного содержания фаз — в массовых и объемных долях

Для сплава свинца и олова, рассмотренного в задаче 10.2, рассчитайте относительное содержание каждой фазы в а) массовых и б) объемных долях.

Плотность свинца и олова при 150 °С составляет, соответственно, 11,23 и 7,24 г/см³.

Решение

- Поскольку сплав состоит из двух компонентов, следует применить правило рычага. Если через C_1 обозначить суммарный состав сплава, то массовые доли компонента вычисляются по формулам:

$$W_\alpha = \frac{C_\beta - C_1}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{98 - 40}{98 - 11} = 0,67;$$

$$W_\beta = \frac{C_1 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{40 - 11}{98 - 11} = 0,33.$$

- Для расчета объемных долей необходимо, прежде всего, определить плотности каждой фазы, для чего используется уравнение (5.13, а). Тогда

$$\rho_\alpha = \frac{100}{\frac{C_{\text{Sn}(\alpha)}}{\rho_{\text{Sn}}} + \frac{C_{\text{Pb}(\alpha)}}{\rho_{\text{Pb}}}},$$

где символами $C_{\text{Sn}(\alpha)}$ и $C_{\text{Pb}(\alpha)}$ обозначены концентрации (в весовых процентах) олова и свинца, соответственно, в α -фазе. Как было установлено в задаче 10.2, эти величины составляют, соответственно, 10 и 90%. Использование полученных значений весовых долей и плотностей компонентов дает следующие величины для плотностей фаз:

$$\rho_\alpha = \frac{100}{\frac{11}{7,34} + \frac{89}{11,23}} = 10,59 \text{ г/см}^3.$$

Аналогичным образом для β -фазы:

$$\rho_\beta = \frac{100}{\frac{C_{\text{Sn}(\beta)}}{\rho_{\text{Sn}}} + \frac{C_{\text{Pb}(\beta)}}{\rho_{\text{Pb}}}} = \frac{100}{\frac{98}{7,24} + \frac{2}{11,23}} = 7,29 \text{ г/см}^3.$$

ЗАДАЧА 10.3 (окончание)

Для определения весовых долей фаз V_α и V_β необходимо воспользоваться уравнениями (10.5а) и (10.6б), что приводит к следующим результатам:

$$V_\alpha = \frac{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}} = \frac{\frac{0,67}{10,59}}{\frac{0,67}{10,59} + \frac{0,33}{7,29}} = 0,58$$

и

$$V_\beta = \frac{\frac{W_\beta}{\rho_\beta}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}} = \frac{\frac{0,33}{7,29}}{\frac{0,67}{10,59} + \frac{0,33}{7,29}} = 0,42.$$

10.12. ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

В зависимости от состава композиции при медленном охлаждении бинарных эвтектических систем в них возможно образование микроструктур различных типов. Рассмотрим эти возможности на примере системы олово–свинец, фазовая диаграмма для которой представлена на рис. 10.8.

Первый случай — это состав, лежащий между чистым компонентом и составом с максимальной растворимостью этого компонента при комнатной температуре 20 °С (70 °F). Для сплава олово–свинец в области, обогащенной свинцом, эта область отвечает концентрациям олова от 0 до 2% (для твердых растворов, образующих α -фазу). С другой стороны фазовой диаграммы (в области образования β -фазы) этому отвечает диапазон составов с содержанием олова от 99 до 100%.

Например, рассмотрим сплав состава C_1 (на рис. 10.11), который медленно охлаждается от температуры, лежащей в области жидкой фазы, например от 350 °С. Это соответствует перемещению вертикально вниз вдоль пунктирной линии ww' на этом рисунке.

Рассматриваемый сплав остается полностью жидким до тех пор, пока температура не снизится примерно до 350 °С, и при этой температуре начинает образовываться твердая α -фаза. По мере прохождения через узкую область сосуществования $\alpha + L$ -фаз отверждение происходит таким же образом, как это было описано для сплава медь–никель в разделе 10.9, т. е. по мере понижения температуры образуются все большие количества твердой α -фазы. Составы жидкой и твердой фаз, которые при охлаждении перемещаются вдоль линий ликвидуса и солидуса, соответственно, различны. Отверждение полностью завершается в точке, в которой линия ww' пересекает линию солидуса. Получаемый при этом материал представляет собой поликристаллический сплав с однородным составом C_1 , и при дальнейшем его охлаждении до комнатной температуры никаких превращений в нем не происходит. Соответствующая микроструктура представлена точкой s на кружочке-вставке рис. 10.11.

Другой рассматриваемый случай относится к составу, который лежит между точками предела растворимости при комнатной температуре и температурой эвтектики. Для системы свинец–олово (рис. 10.8) такие композиции существуют при содержания олова от 2 %вес. до 18,3 %вес. для области, обогащенной свинцом и от 97,8 %вес. примерно до 99% для области, обогащенной оловом.

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Бессвинцовые припои

Припои представляют собой металлические сплавы, используемые для соединения двух или большего числа деталей (обычно также изготовленных из металлических сплавов). Эти материалы широко используются в электронной промышленности для соединения компонентов электрических схем. Эти материалы должны обеспечивать возможность расширения и сжатия элементов схемы, должны проводить электрический ток, а также рассеивать выделяющееся тепло. Эффект соединения достигается тем, что припои плавятся, растекаются в местах соединения и тем самым обеспечивают контакт между соединяемыми деталями (которые не плавятся), а после отверждения образуют физические связи соединяемых деталей.

В прошлом большинство припоев делалось на основе сплавов свинца и олова. Эти материалы вполне надежны, недороги, имеют относительно низкую температуру плавления. Наиболее популярен сплав, содержащий 63 %вес. олова и 37 %вес. свинца. Согласно фазовой диаграмме, представленной на рис. 10.8, эта композиция близка к эвтектической точке, и ее температура плавления примерно равна 183 °С — наименьшей температуре, при которой в равновесных условиях система свинец–олово образует жидкую фазу. Именно этот состав часто называют эвтектическим свинцово-оловянным припоем.

К сожалению, свинец относится к группе умеренно токсичных материалов. Поэтому существуют серьезные возражения относительно материалов, содержащих свинец, как опасных для окружающей среды, использование которых приводит к повышению уровня содержания свинца в грунтовых водах, в скважинах и в воздушной среде при сжигании продуктов, содержащих свинец. В соответствии с этим в ряде стран приняты законы, запрещающие использовать свинец в припоях, что приводит к необходимости разработке припоев, не содержащих свинец. Важным требованием к таким бессвинцовым припоям является обеспечение низкой температуры (или области температур) плавления. Некоторые из предлагаемых для этой цели материалов являются тройными сплавами (т. е. содержат три металла), в состав которых входят олово–серебро–медь или олово–серебро–висмут.

Составы некоторых бессвинцовых припоев приведены в табл. 10.1.

Конечно, для выбора нового сплава, предназначенного для изготовления припоя, большое значение имеет его температура плавления. Необходимую информацию можно получить из фазовых диаграмм. В качестве примера на рис. 10.10 представлена фазовая диаграмма системы олово–висмут. Из нее следует, что эвтектическому составу отвечает содержание висмута, равное 57 %вес. При этом температура плавления составляет 139 °С. Именно такая композиция включена в перечень припоев, приведенных в табл. 10.1.

Таблица 10.1. Составы, температура солидуса и ликвидуса для пяти припоев, не содержащих свинец

Состав, %вес	Температура, °С	
	солидуса	ликвидуса
52In/48Sn*	118	118
57Bi/43Sn*	139	139
91,8Sn/3,4Ag/4,8Bi	211	213
95,5Sn/3,8Ag/0,7Cu*	217	217
99,3Sn/0,7Cu*	227	227

* Эти композиции являются эвтектическими сплавами; соответственно температуры их солидуса и ликвидуса одинаковы.

Источник: Заимствовано из *E. Bastow, Solder Families and How they Work, Advanced Materials & Processes. Vol. 161, No 12, M.W. Hunt* (главный редактор). *ASM International, 2003, p. 28.* Воспроизведено с разрешения *ASM International.*

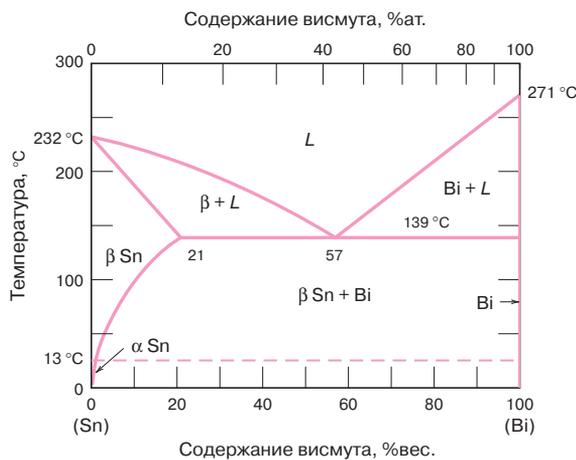
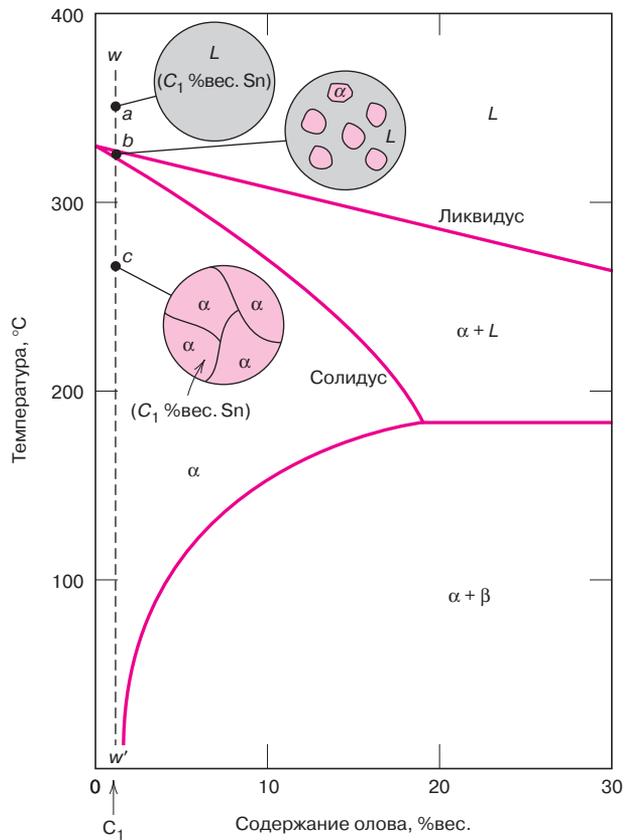


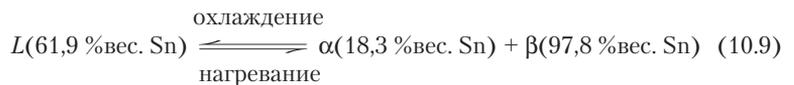
Рис. 10.10. Фазовая диаграмма системы олово–висмут (заимствовано из *ASM Handbook, Vol. 3, Alloy Phase Diagrams, H. Baker* (редактор). *ASM International. 1992, p. 2. 106;* воспроизведено с разрешения *ASM International.*)

Рис. 10.11. Схема, иллюстрирующая образование равновесной микроструктуры при охлаждении из области жидкого состояния сплава свинец–олово состава C_1



Рассмотрим сплав состава C_2 на рис. 10.12, который охлаждается вдоль вертикальной линии xx' . При снижении температуры до точки пересечения линии xx' с линией сольвуса по мере прохождения через границы соответствующих фазовых областей (отмеченных точками d , e и f), происходящие в этом сплаве изменения происходят вполне аналогично тому, как это было рассмотрено выше. Непосредственно перед пересечением линии сольвуса (в точке f) микроструктура состоит из зерен α -фазы состава C_2 . После пересечения линии сольвуса превышает предел растворимости α -фазы и образуются частички β -фазы, как это показано в кружочке-вставке рис. 10.12, обозначено точкой g . По мере дальнейшего охлаждения размер этих частичек увеличивается, поскольку массовая доля β -фазы несколько увеличивается с понижением температуры.

Третий случай относится к отверждению эвтектического состава, содержащего 61,9 %вес. олова (состав C_3 на рис. 10.13). Рассмотрим поведение этого сплава при его охлаждении из жидкого состояния — от температуры, превышающей примерно 250 °С вниз вдоль вертикальной линии yy' , показанной на этом рисунке. По мере снижения температуры вплоть до температуры эвтектики, составляющей 183 °С, никаких изменений микроструктуры не происходит. При пересечении эвтектической изотермы система распадается на две фазы — α - и β -фазы. Этот переход может быть описан уравнением:



Показанный в этом уравнении состав α - и β -фаз отвечает граничным точкам эвтектической изотермы.

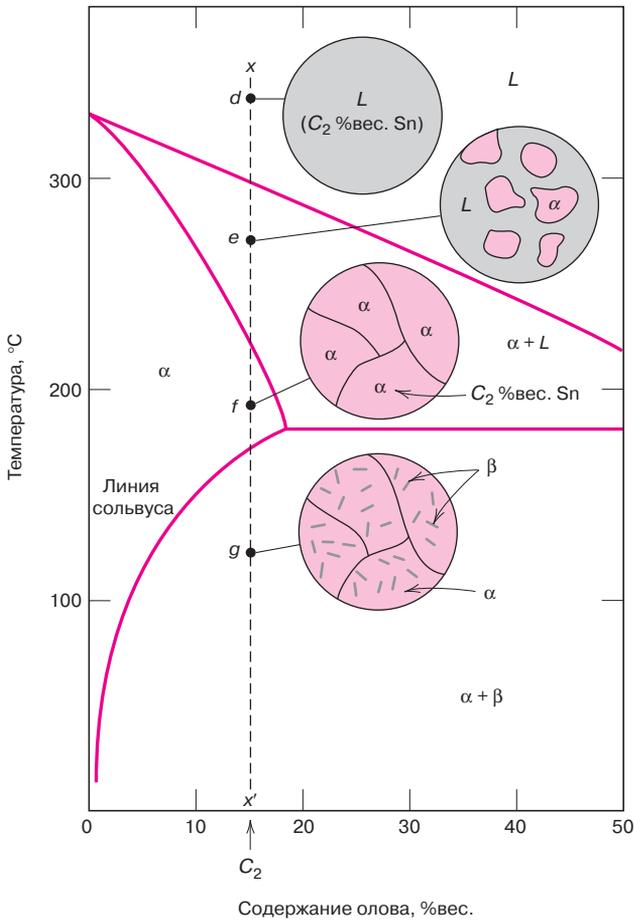


Рис. 10.12. Схема, иллюстрирующая образование равновесной микроструктуры при охлаждении из области жидкого состояния сплава свинец–олово состава C_2

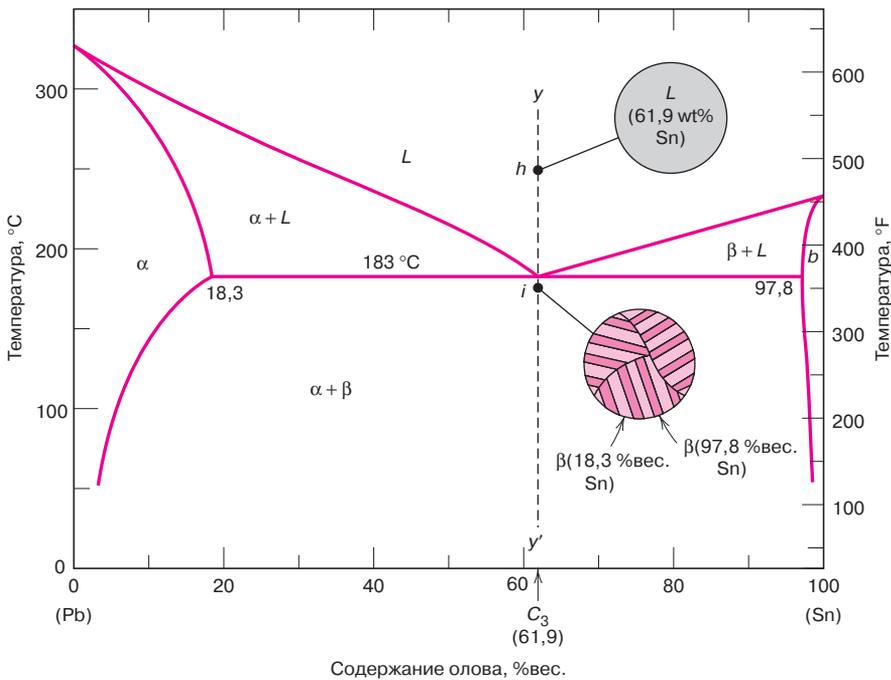


Рис. 10.13. Схема, иллюстрирующая образование равновесной микроструктуры при охлаждении из области жидкого состояния сплава свинец–олово эвтектического состава C_3 выше и ниже температуры эвтектики

эвтектическая структура

В процессе указанного перехода обязательно должно происходить перераспределение свинца и олова между фазами, поскольку содержания этих элементов в α - и β -фазах различны, причем ни одно из них не совпадает с составом жидкой фазы (как это видно из уравнения (10.9)). Такое перераспределение составов связано с атомной диффузией.

Микроструктура образующегося твердого тела оказывается результатом трансформации, являющейся чередованием слоев (иногда называемых ламелями) α - и β -фаз, которые появляются одновременно при переходе. Такая микроструктура, схематично показанная на рис. 10.13 в точке i , называется **эвтектической структурой**. Она характерна именно для показанной выше реакции. Микрофотография такой структуры для сплава свинец–олово эвтектического состава показана на рис. 10.14. Дальнейшее охлаждение, продолжающееся до комнатной температуры, может привести лишь к минимальным изменениям микроструктуры.

Изменения микроструктуры, сопровождающие превращения эвтектики, схематично представлены на рис. 10.15. Здесь видно, как растут чередующиеся слои α - и β -фаз, замещающие жидкую фазу. Процесс атомной диффузии при перераспределении содержания свинца и олова происходит в жидкости непосредственно перед поверхностью, разделяющей эвтектическую и жидкую фазы. Стрелки указывают направление диффузии атомов свинца и олова: атомы свинца перемещаются в сторону слоев α -фазы, которая обогащена свинцом (18,3 %вес. олова и 81,7 %вес. свинца). Атомы олова диффундируют в противоположном направлении в сторону β -фазы, обогащенной оловом (97,8 %вес. олова и 2,2 %вес. свинца). Эвтектическая структура в виде чередующихся полос образуется потому, что диффузия атомов свинца и олова может происходить только на относительно короткие расстояния.

Наконец, еще одним вариантом образования микроструктуры в рассматриваемой системе является случай, когда речь идет о неэвтектическом сплаве, но при охлаждении пересекается эвтектическая изотерма. Это относится, например, к системе состава C_4 , показанной на рис. 10.16, которая лежит слева от эвтектики.

При охлаждении вдоль линии zz' , начинающейся в точке j , в области между точками j и l никакого структурообразования, как и в ранее рассмотренных случаях, не происходит. Непосредственно в момент пересечения изотермы в точке l присутствуют α -фаза и жидкость, состав которых таков: 18,3 %вес. и 61,9 %вес. олова, соответственно, что непосредственно следует из правила рычага. Сразу же после понижения температуры ниже эвтектической изотермы жидкая фаза с составом, отвечающим точке эвтектики, превращается в эвтектическую структуру (т. е. образует чередующиеся ламели α - и β -фаз). Что касается α -фазы, то при охлаждении в $\alpha + L$ области в ней происходят лишь незначительные изменения. Эта микроструктура схематично показана на рис. 10.16 в кружочке-вставке, относящемся к точке m .

Таким образом, α -фаза присутствует как в эвтектической структуре, так и в фазе, которая образуется при охлаждении системы в $\alpha + L$ области.

Рис. 10.14. Микрофотография, иллюстрирующая микроструктуру сплава свинец–олово эвтектического состава. Как видно из снимка, структура характеризуется чередующимися слоями обогащенной свинцом твердой α -фазы (темные полосы) и слоями обогащенной оловом β -фазы (светлые полосы). Увеличение $\times 375$ (воспроизведено с разрешения *Metals Handbook, 9th edition. Vol. 9, Metallography and Microstructures. American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985*)



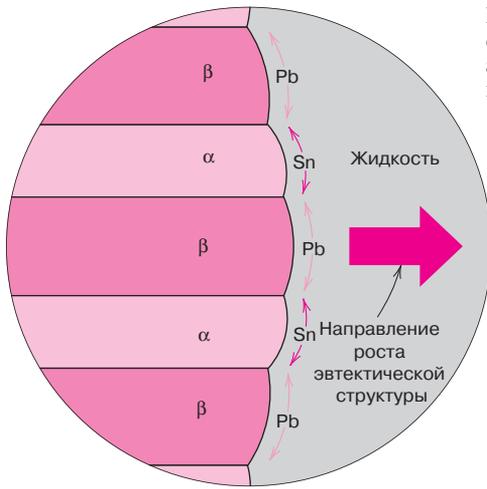


Рис. 10.15. Схема, иллюстрирующая образование эвтектической структуры в системе свинец-олово. Направления диффузии атомов олова и свинца показаны голубыми и красными стрелками

Для того чтобы различить эти два варианта α -фазы, ту часть, которая входит в эвтектическую структуру, называют **эвтектической α -фазой**, а ту, которая образуется до пересечения эвтектической изотермы, называют **первичной α -фазой**. Обе эти структуры показаны на рис. 10.16.

эвтектическая фаза
первичная фаза

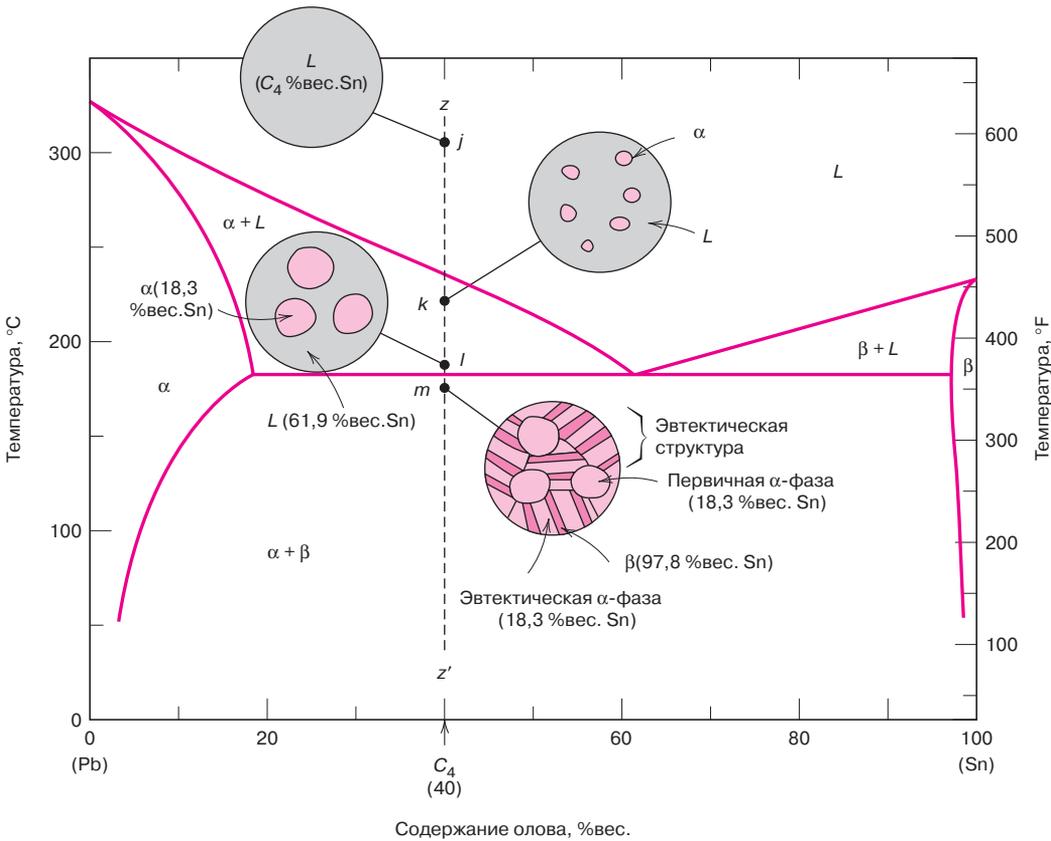
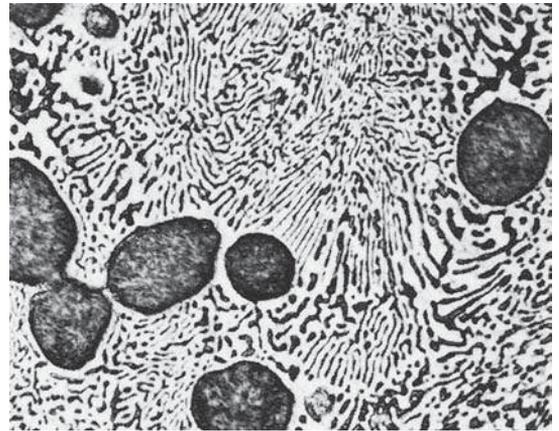


Рис. 10.16. Схема, иллюстрирующая образование равновесной микроstructures в системе свинец-олово состава C_4 , охлаждаемой из жидкого состояния

Рис. 10.17. Микрофотография, показывающая структуру сплава свинец-олово состава 50 %вес. олова – 50 %вес. свинца. Микроструктура образована сочетанием первичной α -фазы, обогащенной свинцом (темные области) и ламелярной эвтектической структурой, состоящей из β -фазы, обогащенной оловом (светлые полосы) и α -фазой, обогащенной свинцом (темные полосы). Увеличение $\times 400$ (воспроизведено с разрешения *Metals Handbook, 9th edition. Vol. 9, Metallography and Microstructures. American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985*)



Микрофотографии на рис. 10.17 показывают структуру сплава свинец-олово, в которой видны как первичная α -фаза, так и эвтектическая структура.

микрокомпоненты

При обсуждении микроструктур иногда удобно использовать понятие как **микрокомпонент**. Под этим понимается элемент микроструктуры, который может быть идентифицирован и описан как независимая часть структуры. Например, в точке m на рис. 10.16 идентифицируются два микрокомпонента, а именно α -фаза и эвтектическая структура. Поэтому эвтектическую структуру следует рассматривать как микрокомпонент, хотя она представляет собой смесь двух фаз, но имеет четко выраженное ламелярное строение с определенным соотношением между двумя фазами.

Можно определить относительное содержание первичной α -фазы и эвтектической структуры как микрокомпонент системы. Поскольку эвтектическая структура всегда образуется из жидкой фазы с эвтектическим составом, можно полагать, что этот микрокомпонент содержит 61,9 %вес. олова. Тогда можно применить правило рычага относительно α - и $(\alpha + \beta)$ -фаз. Содержание олова для пограничной кривой составляет 18,3 %вес. Другая граница — это эвтектический состав.

Рассмотрим, например, сплав состава C_4 на рис. 10.18. Доля эвтектического микрокомпонента W_e такая же, как и доля жидкости W_L , из которой образовалась эвтектика.

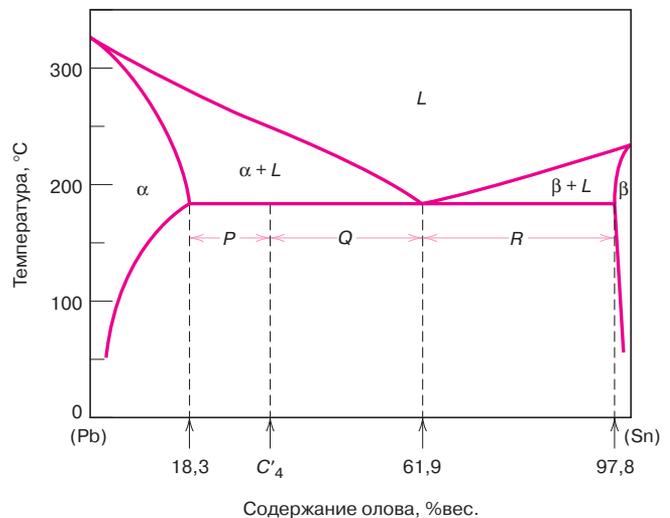


Рис. 10.18. Использование фазовой диаграммы системы свинец-олово при расчете относительного содержания первичной α -фазы и эвтектической структуры для сплава состава C_4

Тогда доля эвтектического микрокомпонента W_e находится как:

$$W_e = W_L = \frac{P}{P+Q} = \frac{C'_4 - 18,3}{61,9 - 18,3} = \frac{C'_4 - 18,3}{43,6}. \quad (10.10)$$

Далее, доля первичной α -фазы, W_α , это доля α -фазы, которая существовала непосредственно перед эвтектическим переходом. Тогда из рис. 10.18 следует, что

$$W_\alpha = \frac{Q}{P+Q} = \frac{61,9 - C'_4}{61,9 - 18,3} = \frac{61,9 - C'_4}{43,6}. \quad (10.11)$$

Полное содержание α -фазы W_α (т. е. ее суммарное содержание как в эвтектике, так и в первичной фазе), а также полное содержание β -фазы, W_β , также находится по правилу рычага, примененного к коноде, которая пересекает всю $\alpha + \beta$ область. Для сплава состава C'_4 величина W_β рассчитывается как

$$W_\alpha = \frac{Q+R}{P+Q+R} = \frac{97,8 - C'_4}{97,8 - 18,3} = \frac{97,8 - C'_4}{79,5} \quad (10.12)$$

и

$$W_\beta = \frac{P}{P+Q+R} = \frac{C'_4 - 18,3}{97,8 - 18,3} = \frac{C'_4 - 18,3}{79,5}. \quad (10.13)$$

Аналогичным образом описываются превращения и образующиеся при этом микроструктуры для сплавов, состав которых лежит правее эвтектической точки (т. е. при содержании олова от 61,9 до 97,8 %вес.). Однако в этом случае микроструктура, формирующаяся ниже эвтектической температуры, состоит из эвтектической структуры и первичной β -фазы, поскольку при охлаждении система проходит через двухфазную $\beta +$ жидкость область.

Если же для последнего рассмотренного случая (на рис. 10.16) не было достигнуто состояние равновесия, то при пересечении эвтектической изотермы наступают такие последствия:

- 1) в структуре зерен первичного микрокомпонента образуется центральное ядро и, соответственно, возникает неоднородное распределение растворяемого элемента по радиусу зерна;
- 2) доля эвтектического микрокомпонента будет больше, чем это следует из расчетов, основанных на равновесных фазовых диаграмм.

10.13. РАВНОВЕСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ФАЗАМИ ИЛИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Рассмотренные выше изоморфные и эвтектические фазовые диаграммы — это довольно простые случаи, тогда как для многих бинарных систем наблюдаются гораздо более сложные ситуации. На эвтектических диаграммах, построенных для систем медь–серебро и свинец–олово (рис. 10.7 и 10.8) существуют только две твердые фазы — α - и β -фазы. Их иногда называют **граничными твердыми растворами**, поскольку они образуются в концентрационных областях, примыкающих к крайним составам на фазовой диаграмме. Во многих сплавах могут образовываться **промежуточные твердые растворы** (или *промежуточные фазы*), которые существуют не вблизи крайних составов фаз. Эта ситуация наблюдается, например, для системы медь–цинк. Фазовая диаграмма этой системы, представленная на рис. 10.19, на первый взгляд может показаться очень трудной. В этой диаграмме существует несколько инвариантных точек и возможен ряд реакций, подобных той, которая была описана выше для эвтектического состава системы. Кроме того, воз-

Применение правила рычага для расчета эвтектического микрокомпонента состава C'_4 на рис. 10.18

Применение правила рычага для расчета микрокомпонента первичной α -фазы

Применение правила рычага для расчета полного содержания α -фазы

Применение правила рычага для расчета полного содержания β -фазы

граничные твердые растворы
промежуточные твердые растворы

можно существование шести различных твердых растворов — двух граничных (α и η) и четырех промежуточных (β , γ , δ и ϵ). Также выделяется β' -фаза, которая представляет собой упорядоченный твердый раствор, в котором атомы меди и цинка расположены в правильном и специфическом порядке в пределах единой кристаллографической решетки.

Положение пунктирных линий в нижней части фазовой диаграммы на рис. 10.19 не определено вполне точно. Это обусловлено тем, что диффузия при низких температурах происходит очень медленно, так что требуется неопределенно длительное время для достижения равновесия.

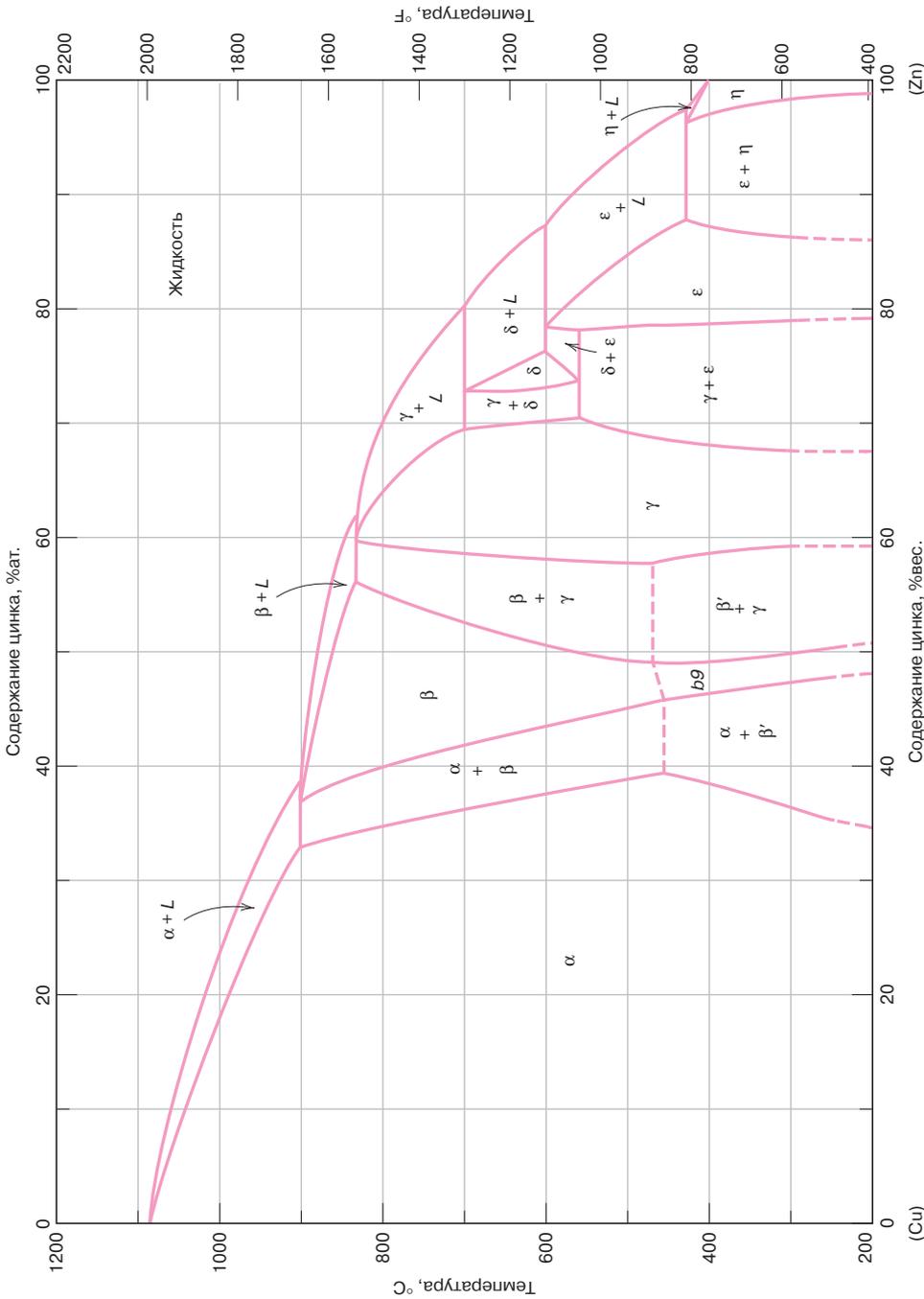


Рис. 10.19. Фазовая диаграмма системы медь–цинк (заимствовано из *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, Vol. 2, T.B. Massalski* (главный редактор), 1990; воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH)

На обсуждаемой диаграмме обнаруживаются только одно- и двухфазные области. Так что правила, сформулированные в разделе 10.8, могут быть использованы для определения фазового состава и нахождения состава фаз и в этом случае.

Заметим также, что технический интерес представляют медно-цинковые сплавы, обогащенные медью. Например, патронная латунь содержит 70 %вес. меди и 30 %вес. цинка, а микроструктура этого сплава однофазная и образована α -фазой.

В некоторых случаях в промежуточной области составов образуются не твердые растворы, а дискретные промежуточные соединения, имеющие конкретный постоянный химический состав. Если такие соединения образованы двумя металлами, их называют **интерметаллическими соединениями**. Например, рассмотрим систему магний–свинец (рис. 10.20). Химическое соединение Mg_2Pb имеет состав: 19 %вес. магния – 81 %вес. свинца (или 33 %ат. свинца). Это соединение на фазовой диаграмме отображено в виде вертикальной линии, а не некоторой области с конечной шириной, поскольку химическое соединение Mg_2Pb может иметь только один определенный состав.

Анализ фазовой диаграммы магний–свинец позволяет указать еще на некоторые особенности, встречающиеся в диаграммах такого типа. Во-первых, существует строго определенная температура плавления соединения Mg_2Pb , равная примерно 550 °С (1020 °F). Она показана точкой *M* на рис. 10.20. Растворимость свинца в магнии весьма велика, что видно из довольно обширной области существования α -фазы. С другой стороны, растворимость магния в свинце крайне ограничена. Это следует из того, что полоса существования граничной β -фазы в правой части диаграммы для систем, обогащенных

интерметаллические соединения

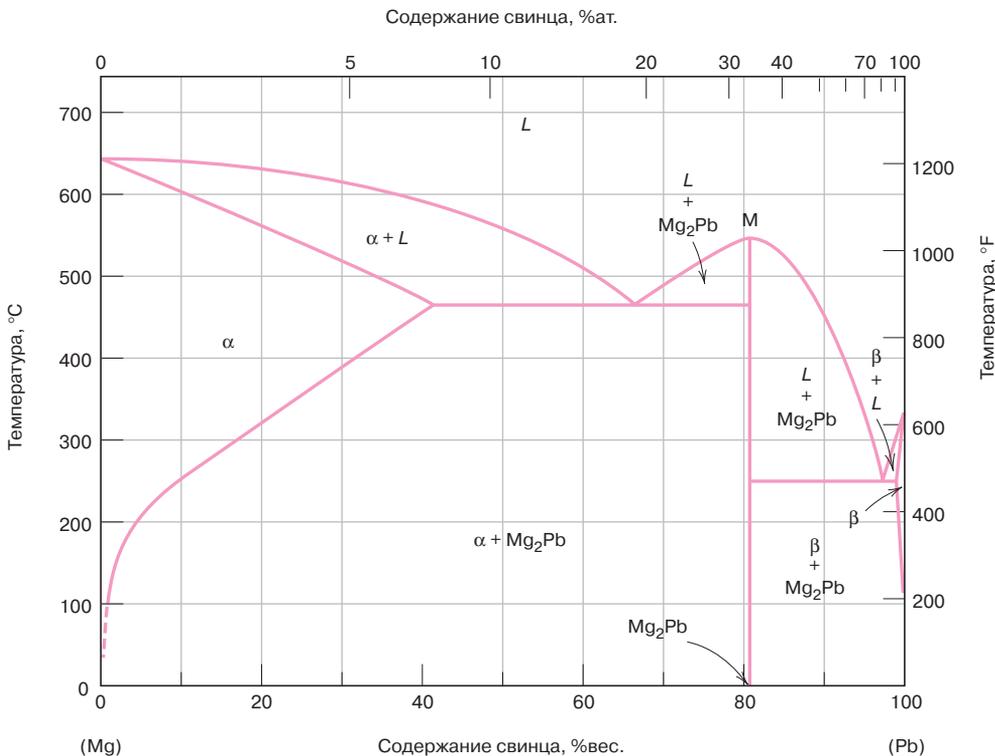


Рис. 10.20. Фазовая диаграмма системы магний–свинец (заимствовано из *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, A.A. Nayeb-Hashemi and J.B. Clark (редакторы), 1988; воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH)

свинцом очень узкая. И наконец, эта диаграмма может рассматриваться как две независимые относительно простые эвтектические диаграммы, имеющие общую границу. Одна из них относится к системе $Mg-Mg_2Pb$, а другая к системе Mg_2Pb-Pb . При этом соединение Mg_2Pb реально присутствует в сплаве. Такое разбиение фазовой диаграммы на две независимые части упрощает диаграмму и, соответственно, делает более наглядным ее интерпретацию.

10.14. ЭВТЕКТОИДНЫЕ И ПЕРИТЕКТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Кроме эвтектики, на фазовой диаграмме некоторых сплавов можно обнаружить и другие инвариантные точки, в которых сосуществуют три фазы. Одна из таких точек обнаруживается для системы медь–цинк (рис. 10.19) при температуре $560^\circ C$ ($1040^\circ F$) и состава: 74 %вес. цинка и 26 %вес. меди. Часть фазовой диаграммы, относящаяся к этой области, показана на рис. 10.21. При охлаждении твердая и жидкая фазы превращаются в две другие твердые фазы (γ и ϵ) согласно реакции:

Эвтектоидная реакция
(в точке E на рис. 10.21)



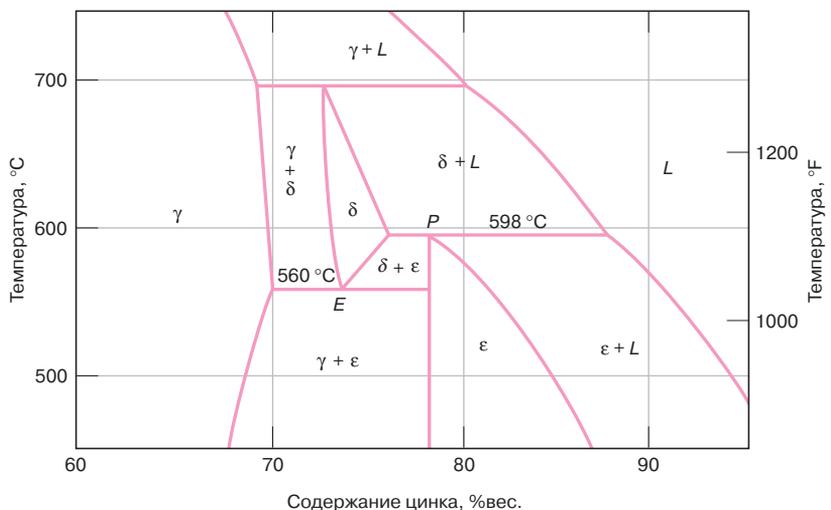
эвтектоидная реакция

Записанная реакция обратима при охлаждении-нагревании. Ее называют **эвтектоидной** (т. е. подобной эвтектической), а инвариантную точку E на рис. 10.21 и горизонтальную линию при $560^\circ C$ называют *эвтектоидной точкой* и *эвтектоидной изотермой*, соответственно. Различие между «эвтектикой» и «эвтектоидом» состоит в том, что в последнем случае одна твердая фаза (вместо жидкой) превращается в две другие твердые фазы при некоторой постоянной температуре. Эвтектоидная реакция также имеет место в системе железо–углерод (раздел 10.19), что имеет особое значение для процессов термической обработки сталей.

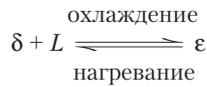
перитектическая реакция

Еще одной инвариантной реакцией, в которой участвуют три фазы, является **перитектическая реакция**. Эта реакция состоит в том, что при нагревании одна твердая фаза превращается в жидкую фазу и другую твердую фазу. В системе медь–цинк этому отвечает точка P на рис. 10.21 для состава 78,6 %вес. цинка – 21,4 %вес. меди при $598^\circ C$ ($1108^\circ F$).

Рис. 10.21. Область фазовой диаграммы системы медь–цинк, представленная в увеличенном масштабе с тем, чтобы показать эвтектоидную и перитектическую инвариантные точки, обозначение, соответственно, символами E ($560^\circ C$, 74 %вес. цинка) и P ($598^\circ C$, 78,6 %вес. цинка) (заимствовано из *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, Vol. 2, T.B. Massalski* (главный редактор), 1990; воспроизведено с разрешения *ASM International, Materials Park, OH*)



Эта реакция описывается уравнением:



(10.15) Перитектическая реакция
(в точке P на рис. 10.21)

Низкотемпературная твердая фаза может представлять собой промежуточный твердый раствор (как в случае, представленном записанной выше реакцией) или же это может быть граничный твердый раствор. К числу последних случаев относится перитектическая точка на рис. 10.19, отвечающая сплаву с 97 %вес. цинка при 435 °С (815 °F), в которой при нагревании η -фаза превращается в ε -фазу и жидкость. Для системы медь–цинк было также обнаружено существование трех других перитектических точек, в которых оказываются вовлеченными β , δ и γ промежуточные твердые растворы, представляющие собой низкотемпературные фазы, превращающиеся в другие фазы при нагревании.

10.15. КОНГРУЭНТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Фазовые переходы можно классифицировать, исходя из того, происходит или нет изменение состава фаз при превращении. Те, в которых не происходит композиционных изменений, называют **конгруэнтными переходами**. И наоборот, при *неконгруэнтных переходах* изменяется состав, по крайней мере, одной фазы.

конгруэнтные переходы

Пример конгруэнтного перехода — это аллотропные превращения (раздел 3.10) и плавление чистых материалов. Эвтектические и эвтектоидные реакции, равно как и плавление сплавов, принадлежащих к классу изоморфных систем, относятся к неконгруэнтным переходам.

Промежуточные фазы также часто разделяют, исходя из того, плавятся ли они конгруэнтно или нет. Интерметаллическое соединение Mg_2Pb в точке, обозначенной на фазовой диаграмме системы магний–свинец на рис. 10.22 как M , претерпевает конгруэнтный фазовый переход. Аналогичным образом в системе никель–титан, фазовая диаграмма для которой показана на

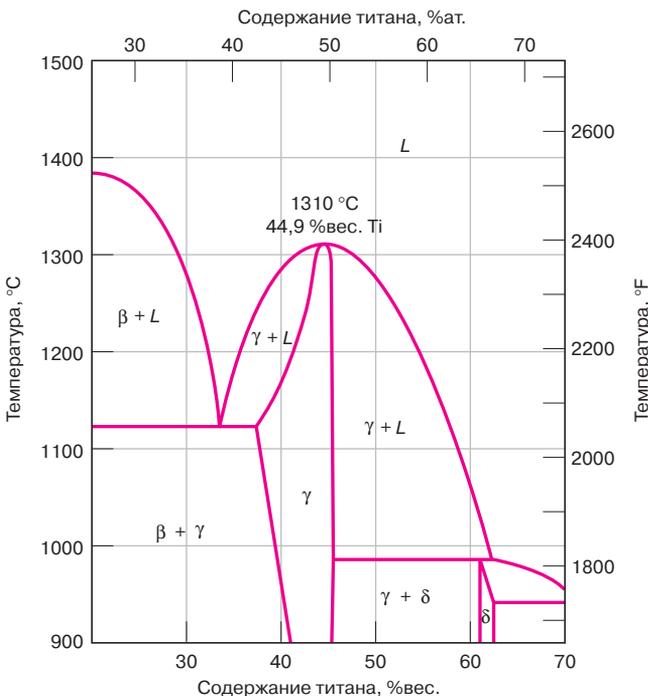


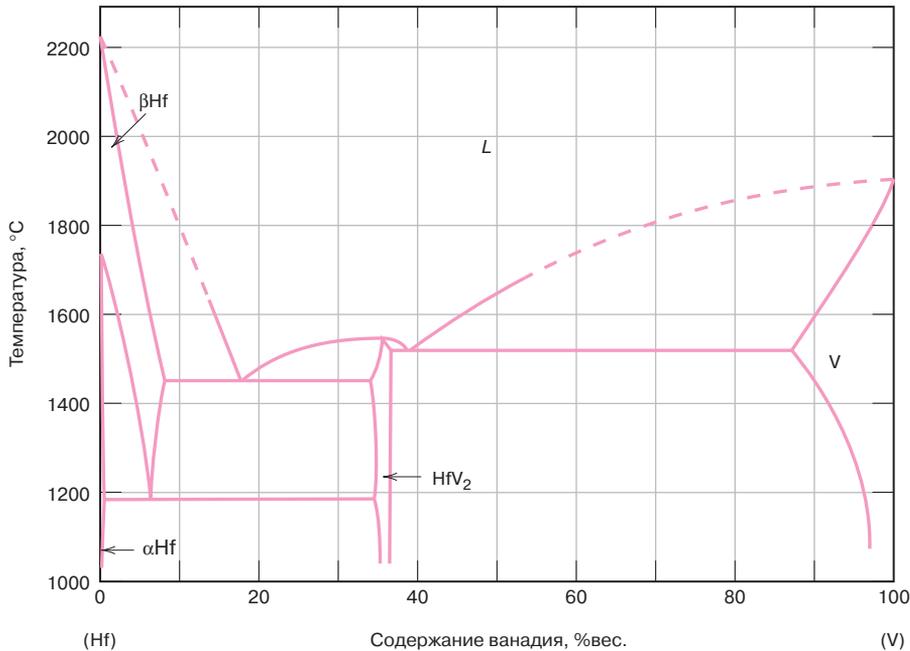
Рис. 10.22. Часть фазовой диаграммы системы никель–титан, на которой показана точка конгруэнтного плавления для γ -твердой фазы при 1310 °С и 44,9 %вес. Ti (заимствовано из *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash (редактор), 1991; воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH)

рис. 10.22, в точке, отвечающей сплаву с содержанием титана 44,9 %вес., при температуре 1310 °С, где сходятся пара линий ликвидуса и линия солидуса, происходит конгруэнтное плавление. Примером неконгруэнтного перехода является перитектическая реакция при плавлении промежуточной фазы.

Контрольный вопрос 10.6

Ниже показана фазовая диаграмма системы гафний–ванадий, причем на ней обозначены только однофазные области. Определите тип точек в координатах температура–состав, в которых происходят все эвтектические, эвтектоидные, перитектические и конгруэнтные переходы. Кроме того, для каждой из них запишите реакции, происходящие при охлаждении.

(Фазовая диаграмма заимствована из: *ASM Handbook, Vol. 3, Alloy Phase Diagrams, H. Baker* (ред.), 1992, p. 2244; воспроизведено с разрешения *ASM International, Materials Park, OH*)



10.16. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ КЕРАМИК

Фазовые диаграммы существуют отнюдь не только для металлических сплавов. На самом деле они также очень полезны при анализе и создании керамических материалов, и они построены для ряда материалов этого типа. Во многих случаях бинарные диаграммы, или двухкомпонентные, часто строятся для химических соединений, имеющих в своем составе общий элемент, например кислород. Структура таких фазовых диаграмм во многом подобна структуре фазовых диаграмм металлических сплавов, и их интерпретация также аналогична.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$

Одна из наиболее простых известных фазовых диаграмм керамик была построена для системы оксид алюминия–оксид хрома. Она показана на рис. 10.23. Эта диаграмма по своей структуре очень похожа на обсуждавшуюся выше фазовую диаграмму системы медь–никель (рис. 10.3, а). Диаграмма состоит из однофазных жидкой и твердой областей, разделенных двухфазной

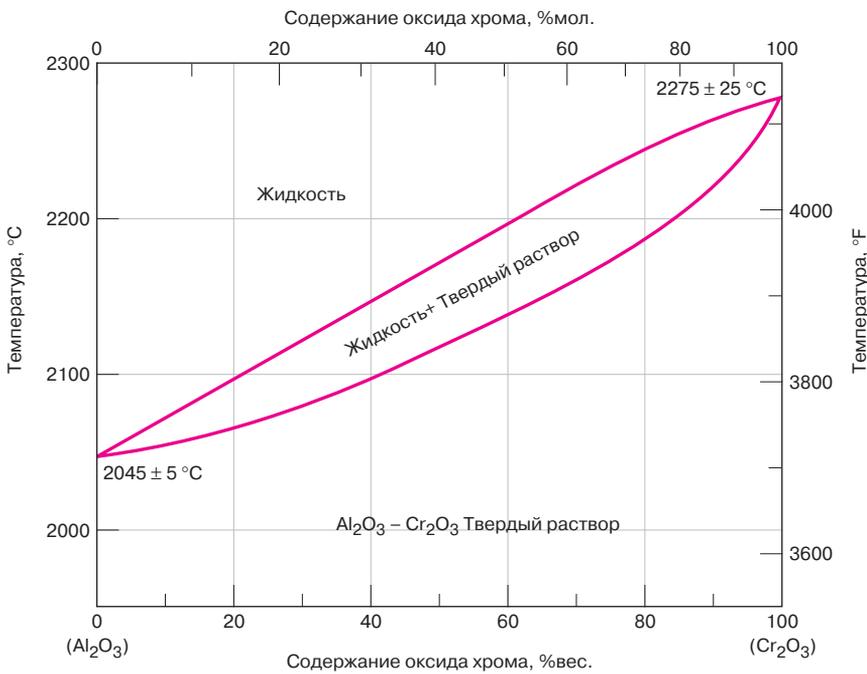


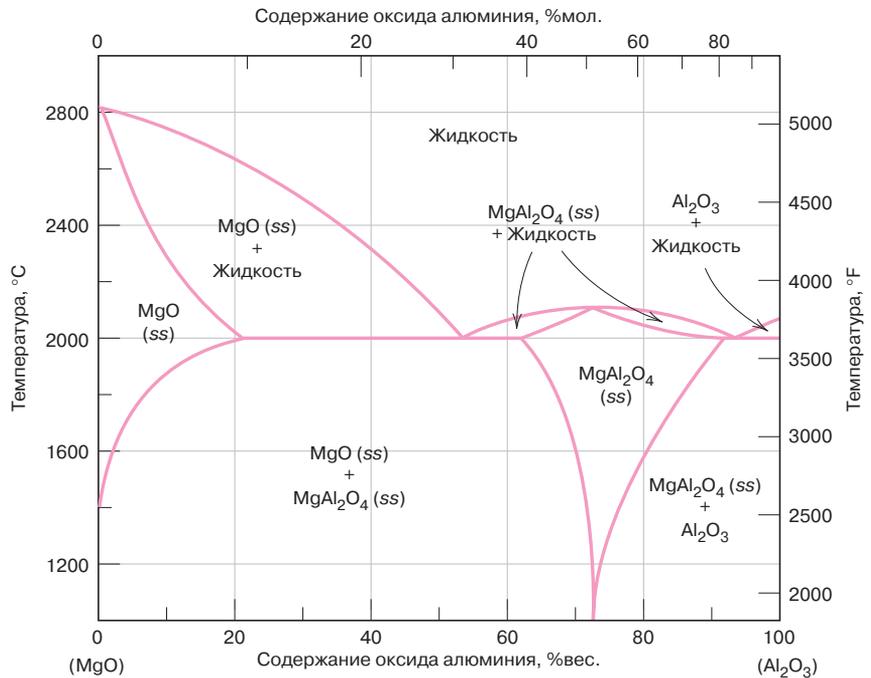
Рис. 10.23. Фазовая диаграмма системы оксид алюминия—оксид хрома (заимствовано из *E.N. Bunting, Phase Equilibria in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$. Bur. Standards J. Research, 6, 1931, p. 948*)

областью в форме лезвия, включающую как твердую, так и жидкую составляющую. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ — это твердый раствор замещения, в котором ионы Al^{3+} замещаются на ионы Cr^{3+} и наоборот. Такой раствор существует во всей области составов ниже температуры плавления Al_2O_3 , поскольку ионы алюминия и хрома имеют одинаковый заряд и очень близкие радиусы (0,053 и 0,062 нм, соответственно). Кроме того, Al_2O_3 и Cr_2O_3 образуют одинаковые кристаллографические структуры.

Система $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3$

Фазовая диаграмма системы оксид магния—оксид алюминия показана на рис. 10.24. Она во многих аспектах подобна рассмотренной выше фазовой диаграмме системы свинец—магний (рис. 10.20). На представленной диаграмме видна промежуточная фаза, а точнее сказать, соединение, известное под названием *шпинель*, химическая формула которого такова: MgAl_2O_4 ($\text{MgO—Al}_2\text{O}_3$). Даже несмотря на то, что шпинель представляет собой индивидуальное химическое соединение (состава 50 %мол. Al_2O_3 — 50 %мол. MgO , или 72 %вес. Al_2O_3 — 28 %вес. MgO), на фазовой диаграмме вместо вертикальной линии (как для Mg_2Pb на рис. 10.20) это соединение представлено однофазной областью. Это связано с тем, что существует некоторая область концентраций, в которой шпинель стабильна. Другими словами, шпинель не является стехиометрическим соединением (раздел 5.3) и содержание компонентов в ней может несколько отличаться от состава 50 %мол. Al_2O_3 — 50 %мол. MgO . Кроме того, растворимость Al_2O_3 в MgO при температурах ниже 1400 °C (2550 °F) ограничено в левой граничной части фазовой диаграммы на рис. 10.24. Это обусловлено, прежде всего, различием заряда и радиуса ионов Mg^{2+} и Al^{3+} (0,072 и 0,053), что приводит, в частности, к отсутствию области граничного твердого раствора в правой части фазовой диаграммы. Кроме того, на фазовой диаграмме видны две точки эвтектики — по обе стороны от области существования шпинели, а также точка конгруэнтно-го перехода — плавления — шпинели при 2100 °C (3800 °F).

Рис. 10.24. Фазовая диаграмма системы оксид магния–оксид алюминия. Символом ss обозначена область твердого раствора (заимствовано из *B. Hallstedt, Thermodynamic Assessment of the System MgO–Al₂O₃, J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [6], 1502 (1992); воспроизведено с разрешения *American Ceramic Society*)



Система ZrO_2 –CaO

Другая важная бинарная керамическая система — это пара оксид циркония–оксид кальция. Часть фазовой диаграммы этой системы показана на рис. 10.25. В горизонтальном направлении диаграмма заканчивается на содержании оксида кальция, равном 31 %вес. (50 %мол.), которое отвечает образованию $CaZrO_3$. Следует заметить, что в рассматриваемой системе существует одна эвтектическая точка (при температуре 2250 °C и содержании кальция 23 %вес.) и две эвтектоидные точки (при температуре 1000 °C и содержании оксида кальция 2,5 %вес. и при температуре 850 °C и содержании оксида кальция 7,5 %вес.).

Из рис. 10.25 также видно, что фаза ZrO_2 может образовывать три различные кристаллические структуры, а именно: тетрагональную, моноклинную и кубическую. Фазовый переход в чистом ZrO_2 из тетрагональной в моноклинную форму происходит при 1150 °C (2102 °F). С этим переходом связаны довольно большие изменения объема, что приводит к образованию трещин и делает изготовление керамических изделий бессмысленным. Эта трудность преодолевается «стабилизацией» оксида циркония путем добавления к нему от 3 до 7 %вес. оксида кальция. В такой композиции при температурах выше 1000 °C присутствуют кубическая и тетрагональная фазы. В процессе охлаждения до комнатной температуры при нормальных условиях охлаждения ни моноклинная, ни $CaZr_4O_9$ фазы не образуются (как это следует из фазовой диаграммы). Соответственно, сохраняются кубическая и тетрагональная фазы и растрескивания не происходит.

Материал, образованный оксидом циркония с содержанием оксида кальция в указанных пределах, называется частично стабилизированным оксидом циркония (*partially stabilized zirconia* — *PSZ*). В качестве стабилизирующих добавок используют также оксид иттрия (Y_2O_3) и оксид магния. При дальнейшем увеличении стабилизирующих добавок сверх указанного выше предела при комнатной температуре сохраняется только кубическая фаза, и такой материал является полностью стабилизированным.

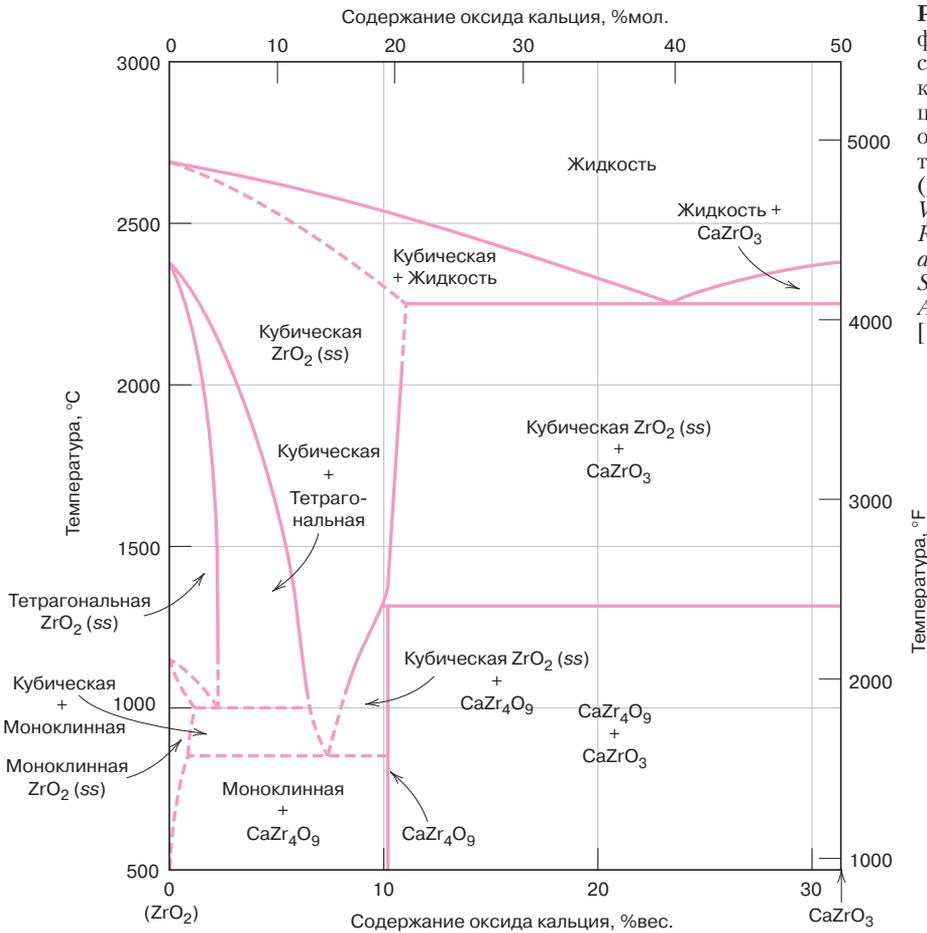


Рис. 10.25. Часть фазовой диаграммы системы оксид циркония–оксид кальция. Символом ss обозначена область твердого раствора (заимствовано из V.S. Stubican and S.P. Ray, *Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO₂–CaO*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 [11–12], 535 (1977))

Система SiO₂–Al₂O₃

Система, состоящая из оксидов кремния и алюминия, имеет большое промышленное значение, поскольку эти два материала являются основными компонентами огнеупорных керамик. Фазовая диаграмма системы SiO₂–Al₂O₃ показана на рис. 10.26. Полиморфная форма оксида кремния, стабильная в широком диапазоне температур, называется *кристобалитом*. Единичная ячейка этого вещества была показана на рис. 3.11. Оксиды кремния и алюминия не обладают взаимной растворимостью друг в друге, что видно в отсутствии граничных твердых растворов с обеих сторон фазовой диаграммы. Следует также заметить, что существует промежуточное соединение — *муллит*. Его структурная формула 3Al₂O₃–2SiO₂. Это соединение представлено на фазовой диаграмме рис. 10.26 в виде узкой полосы. Муллит плавится неконгруэнтно при 1890 °C (3435 °F).

Единственная эвтектическая точка обнаруживается при температуре 1587 °C (2890 °F) для системы, в которой содержание Al₂O₃ составляет 7,7 %вес. Более подробно огнеупоры, основными компонентами которых являются оксиды кремния и алюминия, обсуждаются в разделе 13.7.

Контрольный вопрос 10.7

- При какой максимальной температуре в системе SiO₂–Al₂O₃ еще не образуется жидкая фаза?
- Для какой композиции или для какого диапазона составов может быть достигнута максимальная температура?

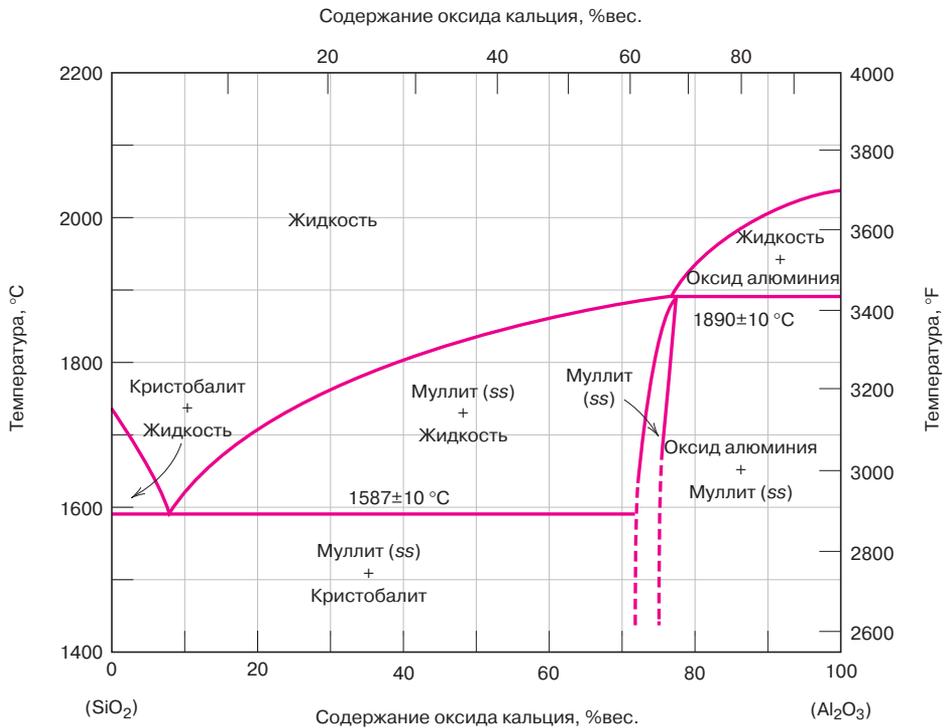


Рис. 10.26. Фазовая диаграмма системы оксид кремния–оксид алюминия (заимствовано из *F. J. Klug, S. Prochazka and R. H. Doremus, Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region, J. Am. Ceram. Soc., 670 [10], 758 (1987)*; воспроизведено с разрешения *American Ceramic Society*)

10.17. ТРОЙНЫЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Фазовые диаграммы для металлических (равно как и для керамических) систем могут быть построены при содержании более чем двух компонентов. Однако их изображение и интерпретация могут оказаться исключительно сложными. Например, тройная, или трехкомпонентная фазовая диаграмма в координатах состав–температура в полном объеме должна представляться в трехмерном пространстве. Представление такой диаграммы в двухмерном изображении возможно, но довольно затруднительно.

10.18. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Построение фазовых диаграмм, также как и общих принципов, определяющих условия равновесия, диктуется законами термодинамики. Один из таких законов — это **правило фаз**, предложенное в XIX в. физиком Уиллардом Гиббсом. Это правило устанавливает критерий для числа фаз, которые могут сосуществовать в равновесной системе. Оно выражается простым уравнением:

правило фаз Гиббса

Общая форма правила фаз Гиббса

$$P + F = C + N, \quad (10.16)$$

где P — количество присутствующих в системе фаз (понятие фазы обсуждалось в разделе 10.3); параметр F — *число степеней свободы*, или число переменных, определяемых наружными условиями (это могут быть температура, давление, состав композиции), которые должны быть оговорены для того, чтобы определить состояние системы; C — число компонентов системы; компоненты — это обычно химические элементы или устойчивые соединения, т. е. при построении фазовых диаграмм это крайние точки на горизонтальной

оси составов (например, H_2O и $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ или медь и никель на фазовых диаграммах, представленных на рис. 10.1 и 10.3, а). И наконец, N — это число переменных, не связанных с составом (т. е. температура и давление).

Продemonстрируем применение правила фаз на примере бинарной системы, а конкретно системы медь–серебро, показанной на рис. 10.7. Поскольку давление здесь постоянно (1 атм), то единственной переменной остается температура и, соответственно, $N = 1$. Тогда уравнение (10.16) принимает вид:

$$P + F = C + 1. \quad (10.17)$$

Число компонентов равно двум (в рассматриваемом примере это серебро и медь).

Тогда

$$P + F = 2 + 1 = 3$$

или

$$F = 3 - P.$$

Рассмотрим случай однофазного состояния на фазовой диаграмме (т. е. области α , β и жидкость). Поскольку в этом случае присутствует только одна фаза, то $P = 1$ и

$$F = 3 - P = 3 - 1 = 2.$$

Этот результат означает, что для полного описания состояния любого сплава, находящегося в однофазной области, необходимо определить два параметра; в данном случае это температура и состав, координаты которых задаются по вертикальной и горизонтальной осям.

Для случая сосуществования двух фаз, например $\alpha + L$, $\beta + L$ или $\alpha + \beta$ на рис. 10.7, применение правила фаз показывает, что имеется только одна степень свободы:

$$F = 3 - P = 3 - 2 = 1.$$

Таким образом, чтобы полностью определить состояние системы, необходимо задать либо температуру, либо состав одной из фаз. Например, предположим, что задаем температуру в $\alpha + L$ области; пусть это будет температура T_1 на рис. 10.27. Состав α и жидкой фаз (соответственно, C_α и C_L) в этом случае жестко задается концами изотеры, проведенной при температуре T_1 через область $\alpha + L$. Существенно, что в рассматриваемой ситуации важна только природа фаз, но не их относительное содержание в сплаве. Последнее означает, что в рассматриваемом случае суммарный состав композиции может отвечать любой точке на изотерме, построенной для температуры T_1 , но в любом случае состав сосуществующих фаз C_α и C_L будет оставаться неизменным.

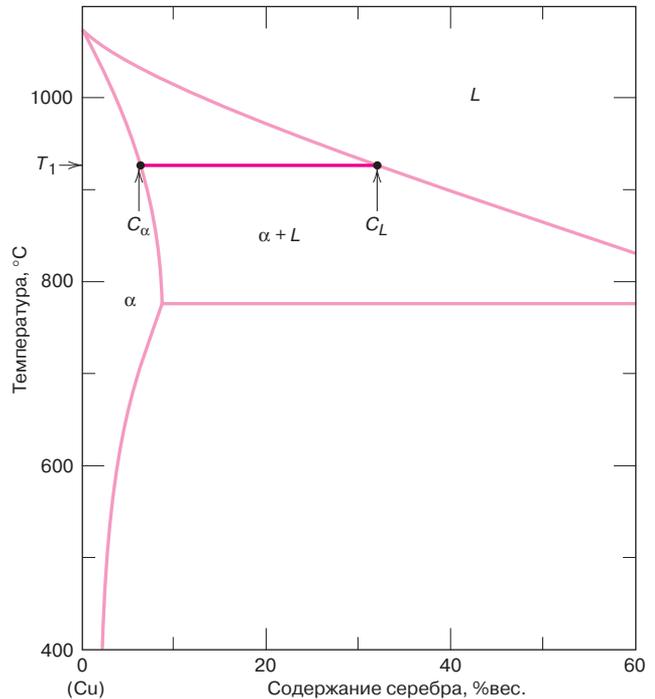
Другой вариант состоит в задании состава одной из фаз в двухфазной области, что полностью определит состояние системы. Например, если задана концентрация C_α , т. е. состав α -фазы, которая находится в равновесии с жидкостью (рис. 10.27), то как температура T_1 , так и состав второй фазы C_L будут однозначно определены. Это опять-таки достигается построением коноды, которая должна проходить по области $\alpha + L$ через точку с составом C_α .

Для бинарных систем, в которых одновременно присутствуют три фазы, степени свободы отсутствуют, поскольку

$$F = 3 - P = 3 - 3 = 0.$$

Это означает, что как состав, так и температура в такой точке строго фиксированы. Такая ситуация отвечает эвтектической системе на эвтектической изотерме. Так, для рассматриваемой системы медь–серебро (рис. 10.7) эвтектическая изотерма проходит через точки B и G . При температуре

Рис. 10.27. Демонстрация применения правила фаз Гиббса на примере увеличенной части диаграммы системы медь–серебро со стороны, обогащенной медью. Рассматривается двухфазная область $\alpha + L$. Если задан либо состав фаз C_α и C_L , либо температура (т. е. T_1), то значения второго параметра определяются построением соответствующей коноды



779 °C имеется точка, в которой встречаются фазовые области α , L и β , и эта точка отвечает определенным композиционным составам фаз, а именно в α -фазе содержится 8,0 %вес. серебра, в жидкой фазе — 71,9 %вес. серебра, и в β -фазе — 91,3 %вес. серебра. Поэтому равновесное состояние в случае трехфазной системы представляется не фазовой областью, а единой точкой на эвтектической изотерме. Этой точке при температуре 779 °C отвечает строго один эвтектический состав, а именно 8 %вес. меди и 91,2% серебра.

Одно из применений правила фаз Гиббса связано с анализом неравновесных условий. Например, микроструктура бинарного сплава, развивающаяся в определенном диапазоне температур и состоящая из трех фаз, оказывается неравновесной, поскольку три фазы могут сосуществовать только при одной определенной температуре.

Контрольный вопрос 10.8

В тройной системе присутствуют три компонента. Температура может изменяться. Какое максимальное количество фаз может существовать в такой системе, если принять, что давление остается неизменным?

СИСТЕМА ЖЕЛЕЗО–УГЛЕРОД

Из всех бинарных сплавов наиболее важными, наверно, являются системы, образуемые железом и углеродом. И сталь, и чугун остаются важнейшими конструкционными материалами в современной технологической культуре, и именно они представляют собой сплавы железа и углерода.

Этот раздел посвящен рассмотрению фазовой диаграммы этих систем и описанию образования в них возможных микроструктур.

Аналізу взаимосвязей между термической обработкой, микроструктурой и механическими свойствами этих материалов посвящена глава 11.

10.19. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО–КАРБИД ЖЕЛЕЗА (Fe–Fe₃C)

Часть фазовой диаграммы системы железо–углерод представлена на рис. 10.28. Чистое железо при нагревании претерпевает два изменения кристаллической решетки прежде, чем будет достигнута температура плавления. Стабильная форма железа, существующая при комнатной температуре, называется **ферритом** или α -железом. Она образует объемно-центрированную кристаллическую решетку.

При нагревании до 912 °C (1674 °F) в железе наблюдается переход: феррит превращается в **аустенит**, или γ -железо, с гранцентрированной кристаллической решеткой. Аустенит существует до 1394 °C (2541 °F), и при этой температуре происходит обратный полиморфный переход в материал с объемно-центрированной решеткой, называемый δ -ферритом. Последний плавится при 1538 °C (2800 °F), образуя расплав железа. Очевидно, что все эти превращения происходят при движении вдоль левой вертикальной оси фазовой диаграммы¹. Кривая на рис. 10.28 тянется лишь до достижения 6,70 %вес. углерода, при этой концентрации образуется промежуточное соединение карбида железа, или **цементит** (Fe₃C), представленный на диаграмме вертикальной линией. Таким образом, система железо–углерод может быть разделена на две части: насыщенная железом часть, как показано на рис. 10.28, и другая (не показана), представляющая собой составы с содержанием углерода между 6,70 и 100 %вес. (чистый графит). На практике все стали и чугуны содержат менее 6,70 %вес. углерода, поэтому мы будем рассматривать только системы железо–карбид железа. Рисунок 10.28 было бы более уместно назвать фазовой диаграммой Fe–Fe₃C, поскольку Fe₃C теперь является компонентом. По правилам и из соображений удобства состав по-прежнему выражается в «%вес. углерода», а не «%вес. Fe₃C»; 6,70 %вес. углерода соответствует 100 %вес. Fe₃C.

Углерод внедряется в железо и образует твердые растворы с α - и δ -ферритами, а также с аустенитом, что обозначено как α -, δ - и γ -однофазные поля на рис. 10.28. В α -феррите с объемно-центрированной кристаллической решеткой растворимы лишь небольшие концентрации углерода, максимальная растворимость 0,022 %вес. при 727 °C (1341 °F). Ограниченную растворимость объясняют форма и размер позиций внедрения в объемно-центрированной кристаллической решетке, которые затрудняют размещение атомов углерода. Присутствуя даже в сравнительно низких концентрациях, углерод существенно влияет на механические свойства феррита. Данная фаза сплава железо–углерод относительно мягкая, может приобретать магнитные свойства при температурах ниже 768 °C (1414 °F), и имеет плотность 7,88 г/см³. Рисунок 10.29, а представляет собой микрофотографию α -феррита.

Аустенит, или γ -фаза железа, в сплаве с углеродом не стабилен при температуре ниже 727 °C (1341 °F), что показано на рис. 10.28. Максимальная насыщенность аустенита углеродом, 2,14 %вес., наблюдается при 1147 °C (2097 °F). Она почти в 100 раз больше, чем максимальная для объемно-центрированного феррита, при этом расстояния между узлами гранцентри-

феррит

аустенит

цементит

¹ Читатель может удивиться, почему на фазовой диаграмме системы железо–карбид железа отсутствует β -фаза, поскольку при рассмотрении рис. 10.28 следовало бы придерживаться ранее введенной номенклатуре обозначения последовательности фаз (α , β , γ и т. д.). Дело в том, что в ранних исследованиях было обнаружено, что железо теряет свои ферромагнитные свойства при 768 °C и этот эффект трактовался как фазовый переход, так что символ β -фаза был использован для обозначения состояния — «фазы», возникающего после этого перехода при более высокой температуре. Позднее было установлено, что указанный эффект утраты магнитных свойств не связан с фазовым переходом (см. раздел 18.6), и поэтому « β -фаза» не существует.

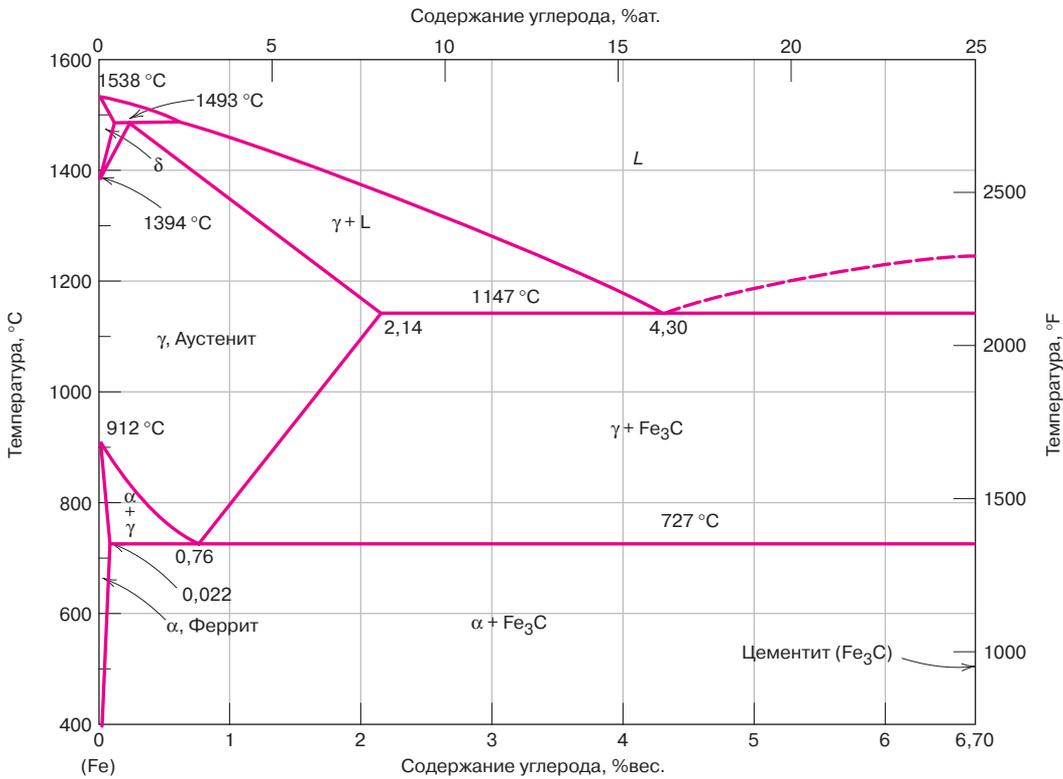


Рис. 10.28. Фазовая диаграмма системы железо–карбид железа (заимствовано из *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, Vol. 1, T.B. Massalski* (главный редактор), 1990; воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH)

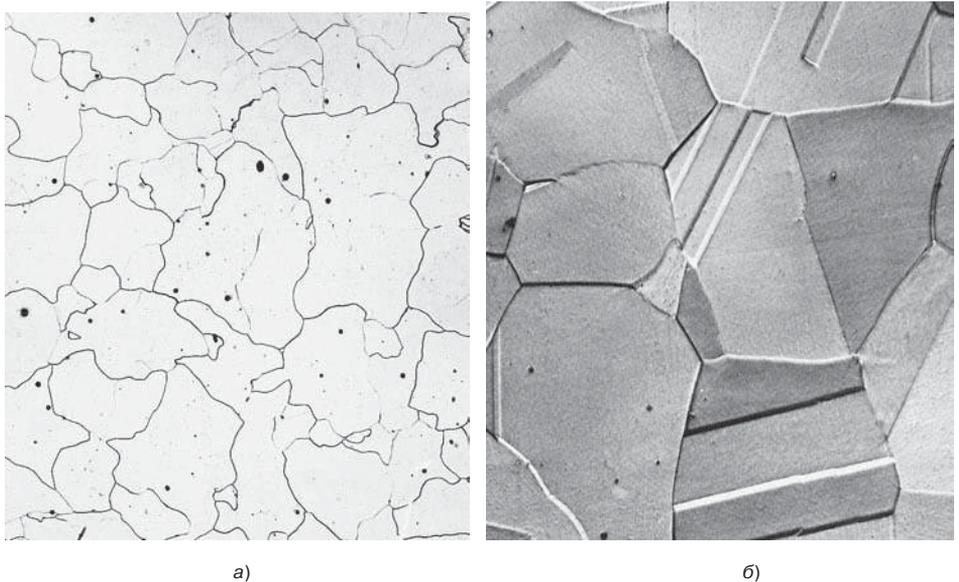


Рис. 10.29. Микрофотографии (а) α-феррита (увеличение ×90) и (б) аустенита (увеличение 325) (права принадлежат *United States Steel Corporation, 1971*)

рованной решетки больше, и усилие, приложенное к окружающим атомам железа, намного меньше. Как будет описано ниже, фазовые превращения с участием аустенита очень важны в термической обработке сталей. Попутно следует отметить, что аустенит не обладает магнитными свойствами. На рис 10.29, б приведена микрофотография фазы аустенита¹.

По сути, δ -феррит – то же самое, что и α -феррит, различие только в области температур, при которых каждый существует. Поскольку δ -феррит устойчив лишь при относительно высоких температурах, он не имеет технологического значения и ниже не обсуждается.

Цементит (Fe_3C) образуется, когда превышает предел растворимости углерода в α -феррите при температурах ниже 727°C (1341°F) (для составов в пределах $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ фазовой области).

Как видно из рис. 10.28, карбид железа в интервале температур от 727 до 1147°C (от 1341 до 2097°F) может также сосуществовать с γ -фазой. Цементит представляет собой очень жесткий и хрупкий материал; прочность ряда сталей возрастает в его присутствии.

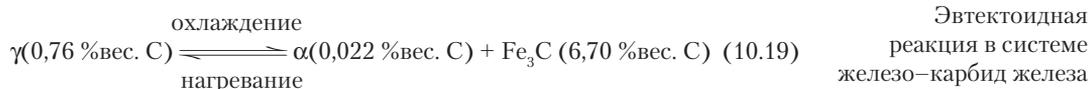
Строго говоря, цементит – это метастабильное состояние. Как самостоятельное химическое соединение он существует только при комнатной температуре. Однако, если выдерживать его в диапазоне температур $650\text{--}700^\circ\text{C}$ ($1200\text{--}1300^\circ\text{F}$) в течение нескольких лет, он постепенно трансформируется, переходя в α -железо и углерод в форме графита, которые сохраняются при последующем охлаждении до комнатной температуры. Поэтому фазовая диаграмма на рис. 10.28 не есть истинно равновесная фазовая диаграмма, поскольку цементит не является равновесным веществом. Однако, учитывая, что скорость распада цементита очень мала, можно полагать, что весь углерод в стали находится в форме Fe_3C , а не графита, и фазовая диаграмма системы железо–карбид железа применима для практического использования. Как будет показано в разделе 13.2, добавление кремния в чугун в огромной степени ускоряет распад цементита с образованием графита.

На рис. 10.28 показаны двухфазные области. Можно видеть, что одна эвтектическая точка в системе железо–карбид железа существует при содержании углерода $4,30\%$ вес., и ей отвечает температура 1147°C (2097°F). Соответствующая эвтектическая реакция имеет вид:



Она отвечает распаду жидкой фазы на аустенит и цементит. Конечно, продолжающееся охлаждение до комнатной температуры способствует дальнейшим фазовым превращениям.

Можно также видеть, что для состава, содержащего $0,76\%$ вес. углерода, при температуре 727°C (1341°F) имеет место эвтектоидный переход. Соответствующая реакция может быть записана следующим образом:



Согласно этой реакции, твердая γ -фаза превращается в α -железо и цементит (эвтектоидные реакции были рассмотрены в разделе 10.14). Эвтектоидный фазовый переход, описываемый реакцией 10.19) представляет особую

¹ Двойники отжига, обнаруживаемые в сплавах, имеющих гранцентрированную кристаллическую решетку (раздел 5.8), можно наблюдать на этой микрофотографии аустенита. Их не бывает в сплавах с объемно-центрированными кристаллическими решетками, что и объясняет их отсутствие на микрофотографии феррита на рис 10.29, а.

важность, поскольку он является основой процессов термической обработки сталей, как это будет подробно обсуждаться ниже.

Черные металлы — это сплавы, в которых железо играет доминирующую роль, но также присутствуют углерод и другие химические элементы. Согласно существующей схеме классификации черных металлов, содержащих углерод, они делятся на три категории — железо, сталь и чугун. Под чистым железом понимают материал, в котором содержится менее 0,008 %вес. углерода. Согласно фазовой диаграмме при комнатной температуре это отвечает практически полностью фазе феррита. Сталями называют сплавы железа с углеродом, в которых содержание последнего лежит между 0,008 и 2,14 %вес. Микроструктура большинства сталей образована α -фазой и Fe_3C . При охлаждении материалов с содержанием углерода, лежащим в указанных границах, система должна пройти, по крайней мере, частично через область γ -фазы, что, как будет обсуждено ниже, приводит к характерным изменениям микроструктуры.

Хотя содержание углерода в сталях может достигать 2,14 %вес., на практике оно редко превышает 1,0 %вес. Классификация и свойства сталей подробно обсуждаются в разделе 13.2.

Чугунами называют черные металлы, в которых содержание углерода лежит в пределах от 2,14 до 6,70 %вес. Однако в реальных промышленно выпускаемых марках чугунов содержание углерода обычно не превышает 4,5 %вес. Эти сплавы будут обсуждаться в разделе 13.2.

10.20. ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА С УГЛЕРОДОМ

В сталях могут быть созданы разнообразные микроструктуры. Ниже будут рассмотрены взаимосвязи возможных микроструктур с фазовой диаграммой системы железо—карбид железа. Как будет показано, образование микроструктуры зависит как от содержания углерода, так и от характера термической обработки материала. Предлагаемое в этом разделе рассмотрение вопроса ограничивается очень медленным охлаждением стали, при котором в системе поддерживается равновесие. Более детальный анализ влияния термической обработки на микроструктуру и, в конечном счете, на механические свойства сталей содержится в главе 11.

Фазовые превращения, происходящие при переходе из γ -фазы в область, включающую $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ фазы (рис. 10.28), довольно сложные и в целом подобны описанным для эвтектической системы в разделе 10.12.

Рассмотрим, например, сплав эвтектоидного состава (содержащий 0,76 %вес. углерода) при его охлаждении от температуры, лежащей в области существования γ -фазы, скажем 800 °С, начиная с точки *a* на рис. 10.30 и двигаясь вниз вдоль линии *xx'*. По мере охлаждения никаких фазовых превращений не происходит до достижения температуры эвтектики (727 °С). При достижении этой температуры в точке *b*, в соответствии с уравнением (10.19), образуется фаза аустенита.

Микроструктура стали эвтектоидного состава, образованная при медленном охлаждении, состоит из чередующихся слоев (ламелей) двух фаз — α и Fe_3C , которые образуются в точке перехода одновременно. В рассматриваемом случае толщины слоев относятся как 8 к 1. Такая микроструктура, показанная на рис. 10.30 для точки *b*, называется **перлитом**, поскольку по внешнему виду она напоминает перламутр, рассматриваемый под микроскопом с небольшим увеличением.

На рис. 10.31 представлена микрофотография эвтектоидной стали, на которой ясно видна такая структура.

Перлитная структура видна в виде зерен, образующих структуру, часто называемую «колонией». В пределах каждой такой колонии слои ориенти-

перлит

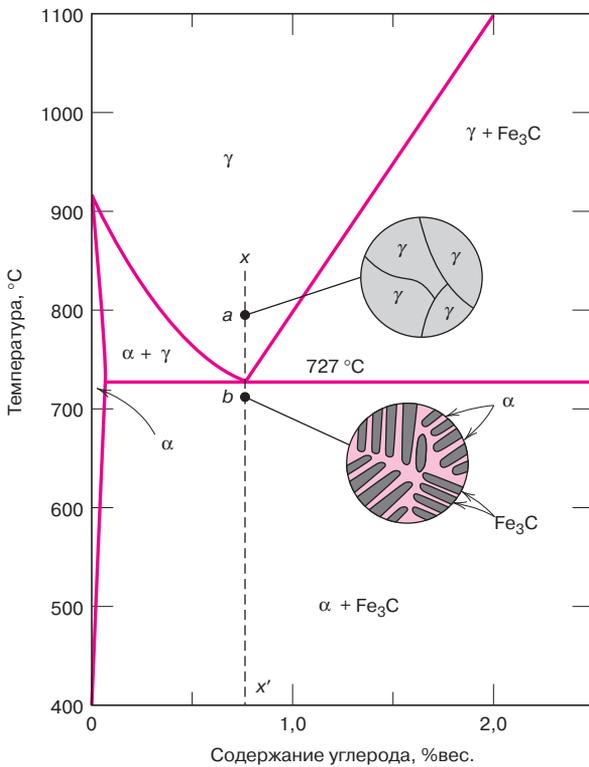


Рис. 10.30. Схематическое представление микроstructures для сплавов железа с углеродом эвтектического состава (с содержанием углерода 0,76 %вес.) выше и ниже точки эвтектического перехода

рованы примерно в одинаковом направлении, но ориентация изменяется от колонии к колонии. Толстые светлые слои представляют собой фазу феррита, а цементит выглядит как тонкие слои, как правило, темного цвета. Многие слои цементита столь тонкие, что границы соседних фаз располагаются столь близко, что закрывают их, так что они становятся неразличимыми при использованном увеличении и поэтому имеют темную окраску. По своим механическим свойствам перлит обладает характеристиками, промежуточными между пластичным ферритом и жестким хрупким цементитом.

Чередование слоев α и Fe_3C фаз в структуре перлита происходит по той же самой причине, что и эвтектических структур, показанных на рис.10.13 и 10.14, поскольку композиционный состав исходной фазы (в случае аустенита содержание углерода составляет 0,76 %вес.) отличается от состава об-

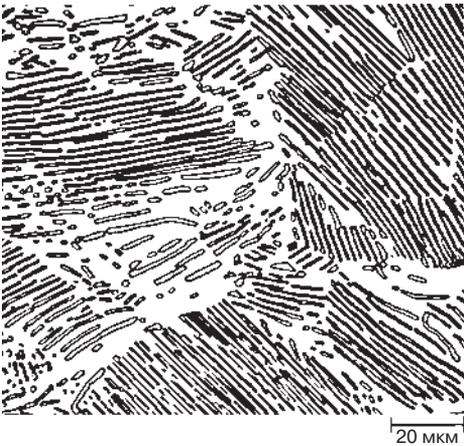
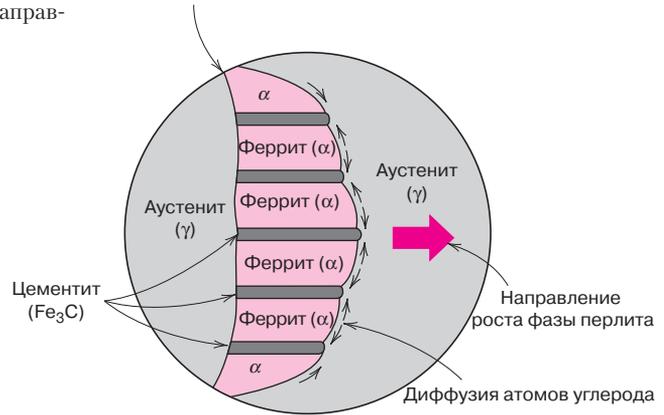


Рис. 10.31. Микроstructure эвтектоидной стали, на которой видна перлитная структура, состоящая из чередующихся слоев α -фазы в виде светлых полос и Fe_3C , который обычно выглядит как темные полосы. Увеличение $\times 500$ (воспроизведено с разрешения из *Metals Handbook, 9th edition, Vol. 9. Metallography and Microstructures, American Society for Metals, Materials park, OH, 1985*)

Рис. 10.32. Схема, иллюстрирующая образование Границы зерен аустенита перлита из аустенита. Стрелки показывают направление диффузии атомов углерода



разующихся фаз (содержание углерода в феррите 0,022 %вес. и в цементите 6,70 %вес.), так что для осуществления фазовых переходов требуется перераспределение углерода, происходящее путем диффузии.

На рис. 10.32 схематично показаны микроструктурные превращения, происходящие при эвтектической реакции. На этой схеме направление диффузии атомов углерода показано стрелками. Атомы углерода перемещаются из областей, в которых образуется феррит с содержанием углерода 0,022 %вес., в которых формируются слои цементита с содержанием углерода 6,70 %вес. по мере того, как перлит распространяется от границ зерен в еще не распавшиеся зерна аустенита. Слоистая структура перлита образуется потому, что для формирования такой структуры атомы углерода должны переместиться на минимальные расстояния.

Дальнейшее охлаждение перлита, образовавшегося в точке *b* на рис.10.30, не приводит к сколько-нибудь существенным структурным изменениям.

Гипоэвтектические сплавы

Теперь рассмотрим структуру сплавов железо–карбид железа иного состава, нежели эвтектического. Эта ситуация аналогична последнему случаю, рассмотренному в разделе 10.12 и показанному на рис. 10.16 для эвтектических систем.

Рассмотрим поведение сплава с составом, содержащим углерод между концентрациями 0,022 и 0,76 %вес., обозначенным на рис. 10.33 как C_0 . Такой состав называется **гипоэвтектоидным** (меньше, чем эвтектоидным) **сплавом**. Охлаждение такого сплава соответствует движению вниз вдоль вертикальной линии *yy'* на рис. 10.33.

При температуре выше 875 °С в точке *c*, микроструктура образована исключительно зернами γ -фазы, как это схематично показано на рис. 10.33. При понижении температуры до точки *d*, отвечающей температуре порядка 775 °С, которая лежит в $(\alpha + \gamma)$ области, обе фазы сосуществуют, как это схематично показано на рисунке. Большая часть мелких частиц α -фазы формируется вдоль границ исходных зерен γ -фазы. Составы обеих (α) и (γ) фаз могут быть определены с использованием соответствующей коноды. Эти составы отвечают содержанию углерода 0,020 и 0,40 %вес. соответственно.

При охлаждении сплава через $(\alpha + \gamma)$ область состав фазы феррита изменяется с температурой, перемещаясь вдоль фазовой границы $\alpha - (\alpha + \gamma)$ по линии *MN*; при этом содержание углерода в этой фазе несколько возрастает. Изменение же состава фазы аустенита происходит гораздо в большей степени, поскольку по мере понижения температуры изменение содержания углерода происходит вдоль фазовой границы $(\alpha + \gamma) - \gamma$ по линии *MO*.

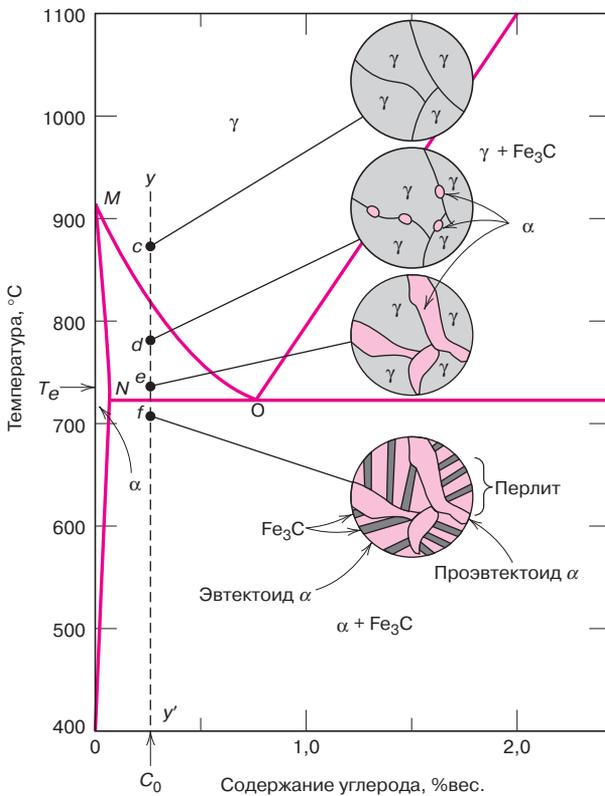


Рис. 10.33. Схема, иллюстрирующая образование микроструктуры в сплаве железо–углерод для гипоевтектического состава C_0 (содержащего меньше чем 0,76 %вес. углерода) при его охлаждении из аустенитной области до температуры, лежащей ниже температуры эвтектоидного перехода.

Понижение температуры от точки d до точки e , лежащей чуть выше эвтектоиды, но все еще в области $(\alpha + \gamma)$, приводит к увеличению содержания α -фазы с соответствующими изменениями микроструктуры: частицы α -фазы увеличиваются в размерах. Составы α - и γ -фаз здесь определяются по коноде, проведенной при температуре T_e : α -фаза содержит 0,022 %вес. углерода, а состав γ -фазы отвечает точке эвтектоида, т. е. она содержит 0,76 %вес. углерода.

По мере того как температура оказывается ниже эвтектоида, в точке f , весь объем γ -фазы, которая существовала при температуре T_e (и состав которой отвечал эвтектоидному сплаву) трансформируется в перлит в соответствии с реакцией, описываемой уравнением (10.19). В этом случае при пересечении эвтектоидной температуры никаких изменений в α -фазе, которая существовала в точке e , не происходит. Она будет находиться в форме непрерывной матрицы, окружающей изолированные колонии перлита. Микроструктура, отвечающая точке f , схематично показана на рис. 10.33.

Таким образом, фаза феррита присутствует как в перлите, так и как фаза, которая сформировалась при охлаждении в процессе пересечения $(\alpha + \gamma)$ области. Феррит, присутствующий в перлите, называют *эвтектоидным ферритом*, а другой, образовавшийся выше температуре T_e , называют **проэвтектоидным** (что означает образовавшийся «до» или «прежде» эвтектоида) **ферритом**, как это обозначено на рис. 10.33.

На рис. 10.34 представлена микрофотография стали, содержащей 0,38 %вес. углерода. Обширные белые области соответствуют проэвтектоидному ферриту. Что касается перлита, то расстояние между α и Fe_3C слоями варьируется от зерна к зерну. Некоторые зерна перлита выглядят на фотографии темными, поскольку увеличение на микрофотографии недостаточно для того, что различить многочисленные близко расположенные отдельные слои.

На фотографии, открывающей настоящую главу, показана сканирующая электронная микрофотография стали гипоевтектоидного состава (с содержа-

**проэвтектоидный
феррит**

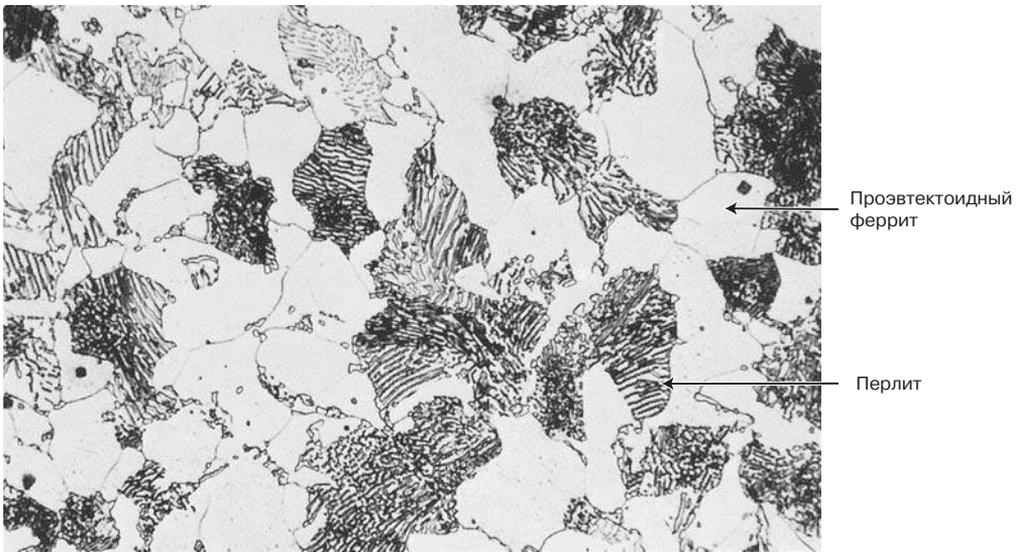


Рис. 10.34. Микрофотография стали, содержащей 0,38 %вес. углерода. Микроструктура состоит из перлита и протоэвтектоидного феррита. Увеличение $\times 35$ (фотография представлена благодаря любезности *Republic Steel Corporation*)

нием углерода 0,44 %вес.). На этой фотографии также видны перлитный и проэвтектоидный ферриты, что оказалось возможным из-за большого увеличения. Следует обратить внимание, что оба микрокомпонента — проэвтектоидный феррит и перлит — видимые на этой фотографии, присутствуют во всех гипозэвтектоидных сплавах железа с углеродом, которые медленно охлаждались до температур, лежащих ниже эвтектоида.

Относительное содержание проэвтектоидной α -фазы и перлита может быть определено тем же способом, который был описан в разделе 10.12 для первичного и эвтектического микрокомпонента. Для этого следует использовать правило рычага применительно к линии, идущей от фазовой границы $\alpha - (\alpha + \text{Fe}_3\text{C})$ областей (содержание углерода 0,022 %вес.) до эвтектоидного состава (содержание углерода 0,76 %вес.), поскольку перлит представляет собой продукт превращения аустенита этого состава.

Рассмотрим, например, сплав состава C'_0 на рис. 10.35.

Массовая доля перлита W_p рассчитывается по формуле:

$$W_p = \frac{T}{T+U} = \frac{C'_0 - 0,022}{0,76 - 0,022} = \frac{C'_0 - 0,022}{0,74}. \quad (10.20)$$

Массовая доля проэвтектоидной α -фазы рассчитывается по формуле

$$W_{\alpha'} = \frac{U}{T+U} = \frac{0,76 - C'_0}{0,76 - 0,022} = \frac{0,76 - C'_0}{0,74}. \quad (10.21)$$

Конечно, суммарную долю как α -фазы (проэвтектоидной и эвтектоидной), так и цементита следует рассчитывать, используя правило рычага и коноду, проходящую через всю область $(\alpha + \text{Fe}_3\text{C})$, начиная от концентрации 0,022 и до 6,70 %вес.

Гиперэвтектоидные сплавы

Аналогично тому, как это было сделано выше, могут быть рассмотрены **гиперэвтектоидные сплавы**, к числу которых относятся составы, содержащие от 0,76 до 2,14 %вес. углерода, которые охлаждаются от некоторой температуры, лежащей в γ -области. Пусть состав сплава определяется положением

Применение правила рычага для расчета массовой доли перлита (в составе C'_0 на рис. 10.35)

Применение правила рычага для расчета массовой доли проэвтектоидного феррита

гиперэвтектоидные сплавы

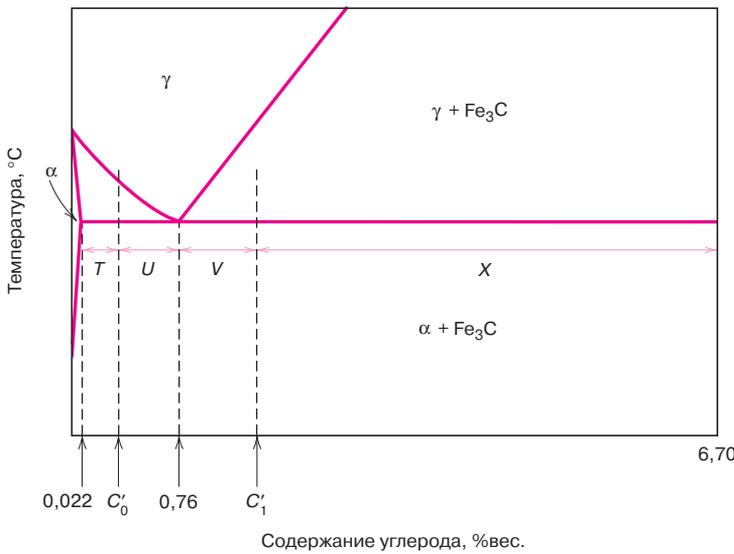


Рис. 10.35. Часть фазовой диаграммы железо–карбид железа, использованная для расчетов относительного содержания фаз проэвтектоида и перлита в гипоэвтектоидном (C'_0) и гиперэвтектоидном (C'_1) составе.

точки C_1 на рис. 10.36, и в процессе охлаждения температура изменяется вдоль вертикальной линии zz' . В точке g в сплаве существует только γ -фаза. Микроструктура полностью образована зернами в этом фазовом состоянии. При охлаждении и переходе в область $(\gamma + Fe_3C)$, скажем, до точки h , на границах зерен в γ -фазе начинает формироваться цементит, аналогично тому, как в точке d на рис. 10.33 появляется α -фаза.

Этот цементит называется **проэвтектоидным**, поскольку он образуется до начала эвтектоидной реакции. Конечно, при этом вне зависимости от температуры содержание углерода в цементите (6,70 %вес.) сохраняется постоянным. Однако состав аустенитной фазы при снижении температуры перемещается вдоль линии PO по направлению к эвтектоиду. По мере дальнейшего понижения температуры она пересекает эвтектоиду и достигает точки i . Вследствие этого весь аустенит, оставшийся в композиции эвтектоидного состава, превращается в перлит. Поэтому образующаяся при таком процессе структура состоит из перлита и проэвтектоидного цементита как ее микрокомпонентов (рис. 10.36).

На микрофотографии, представленной на рис. 10.37, для стали с содержанием углерода 1,4 %вес. проэвтектоидный цементит проявляется в виде белых областей. Поскольку эти области выглядят так же, как проэвтектоидный феррит на рис. 10.34, при анализе микрофотографий возникают определенные трудности в оценке того, является ли данная сталь гипоэвтектоидной или гиперэвтектоидной.

Относительное содержание обоих, перлитной и проэвтектоидной Fe_3C , микрокомпонентов может быть рассчитано таким же образом, как это выше было продемонстрировано для гипоэвтектических сталей. Для рассматриваемых систем конода должна соединять точки для составов, содержащих от 0,76 до 6,70 %вес. углерода. Так, для сплава состава C'_1 на рис. 10.35 доли перлита W_p и проэвтектоидного цементита W_{Fe_3C} вычисляются по правилу рычага, что дает следующие выражения:

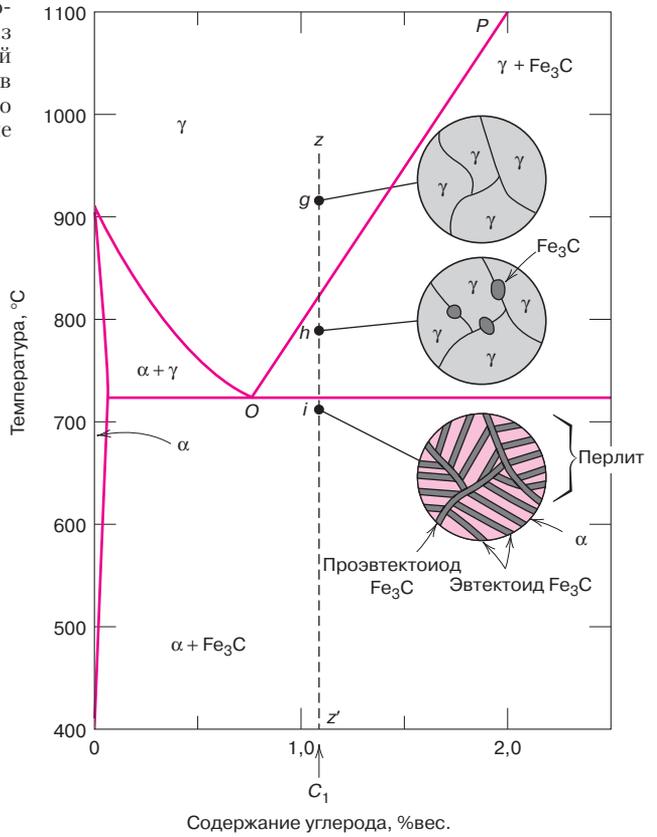
$$W_p = \frac{X}{V+X} = \frac{6,70 - C'_1}{6,70 - 0,76} = \frac{6,70 - C'_1}{5,94} \quad (10.22)$$

и

$$W_{Fe_3C} = \frac{V}{V+X} = \frac{C'_1 - 0,76}{6,70 - 0,76} = \frac{C'_1 - 0,76}{5,94}. \quad (10.23)$$

**проэвтектоидный
цементит**

Рис. 10.36. Схема, иллюстрирующая образование микроструктуры при охлаждении из аустенитной области до температуры, лежащей ниже эвтектоидной температуры, для сплавов железо–углерод в стали гиперэвтектоидного состава C_1 (для области, в которой содержание углерода лежит между 0,76 и 2,14 %вес.)



Контрольный вопрос 10.9
 Кратко объясните, почему проэвтектоидные фазы (феррит или цементит) образуются вдоль границ зерен.
Подсказка: обратитесь к разделу 5.8

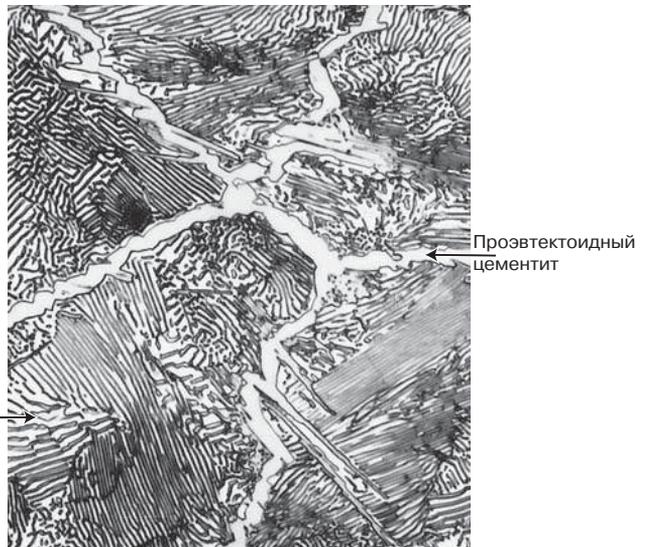


Рис. 10.37. Микрофотография стали, содержащей 1,4 %вес. углерода. Микроструктура состоит из белых полос, представляющих сетку проэвтектоидного цементита, окруженную перлитовыми колониями. Увеличение $\times 100$ (авторские права United States Steel Corporation)

ЗАДАЧА 10.4. Определение относительного содержания микрокомпонентов — феррита, цементита и перлита

В сплаве, состоящем из 99,65 %вес. железа и 0,35 %вес. углерода, при температуре непосредственно под эвтектоидом определите следующие величины:

- а) суммарную долю фаз феррита и цементита;
- б) доли проэвтектоидных феррита и перлита;
- в) долю эвтектоидного феррита.

Решение

а) Эта часть задачи решается использованием правила рычага для связующей линии, проведенной через поле фазы $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$.

Для величины C'_0 равной 0,35 %вес. углерода находим:

$$W_\alpha = \frac{6,70 - 0,35}{6,70 - 0,022} = 0,95$$

и

$$W_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{0,35 - 0,022}{6,70 - 0,022} = 0,05.$$

б) Доли проэвтектоидных феррита и перлита находятся применением правила рычага к связующей линии, проходящей только до эвтектоидного состава (см. уравнения (10.20) и (10.21)), а именно:

$$W_p = \frac{0,35 - 0,022}{0,76 - 0,022} = 0,44$$

и

$$W_{\alpha'} = \frac{0,76 - 0,35}{0,76 - 0,022} = 0,56.$$

в) Содержание феррита складывается из того, что он может находиться в проэвтектоидной или в эвтектоидной (т. е. в перлите) фазе. Поэтому сумма содержания феррита в этих двух составляющих равна полному содержанию феррита, т. е.

$$W_{\alpha'} = W_{\alpha e} + W_{\alpha'}$$

где величина $W_{\alpha e}$ обозначает сплав в целом, являющийся эвтектоидным ферритом. Величины W_α и $W_{\alpha'}$ были определены при решении первых частей настоящей задачи. Они составляют 0,95 и 0,56 соответственно.

Отсюда находим:

$$W_{\alpha e} = W_\alpha - W_{\alpha'} = 0,95 - 0,56 = 0,39.$$

Неравновесное охлаждение

При обсуждении формирования микроструктуры в сплавах железо–углерод предполагалось, что в процессе охлаждения непрерывно поддерживается условие метастабильного равновесия¹, т. е. имеется достаточное время для того, чтобы при новой температуре успела произойти необходимая перестройка структуры с перераспределением состава фаз в соответствии с предсказаниями фазовой диаграммы системы железо–карбид железа. В большинстве практически важных случаев выполнение такого условия связано с очень медленным охлаждением и не является необходимым. На самом деле в очень многих ситуациях желательное проведение процесса охлаждения именно в неравновесных условиях.

¹ Термин «метастабильное равновесие» используется здесь, поскольку соединение Fe_3C является метастабильным.

Отсюда следуют два практически важных эффекта: 1) осуществление изменения состава фаз переходов при температурах иных, нежели следует из положения линий переходов на фазовой диаграмме; 2) существование при комнатной температуре неравновесных фаз, которые отсутствуют на фазовой диаграмме.

Оба этих эффекта обсуждаются в следующей главе.

10.21. ВЛИЯНИЕ ИНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В СПЛАВЕ

Введение в состав сплава иных элементов (Cr, Ni, Ti и др.) приводит к разительным изменениям фазовой диаграммы бинарной системы железо–углерод, представленной на рис. 10.28. Характер и величина изменений положений линий фазовых превращений зависят от природы конкретного вводимого элемента и его концентрации. Одно из наиболее важных изменений состоит в сдвиге положения эвтектоиды по температурной шкале, а также по концентрации углерода. Эти эффекты иллюстрируются рис. 10.38 и 10.39, на которых показаны зависимости температуры и концентрации углерода в эвтектоидной точке в зависимости от концентрации иных вводимых в сплав элементов. Таким образом, добавки изменяют не только температуру эвтектоидной реакции, но также и относительное содержание образующихся перлитной и проэвтектоидной фаз. Введение различных добавок в стали обычно преследует и другие цели, например, повышение коррозионной стойкости или улучшение возможностей термической обработки (см. раздел 14.6).

Рис. 10.38. Зависимость эвтектоидной температуры от содержания в сплаве иных элементов, кроме углерода, для разных элементов. (Займствовано из *Edgar C. Bain, Functions of the Alloying Elements in Steel, American Society for Metals, 1939, p. 127.*)

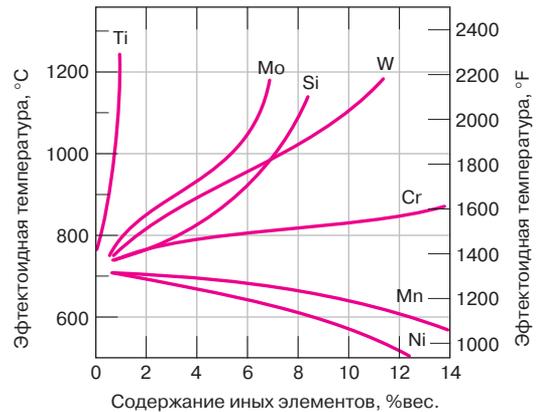
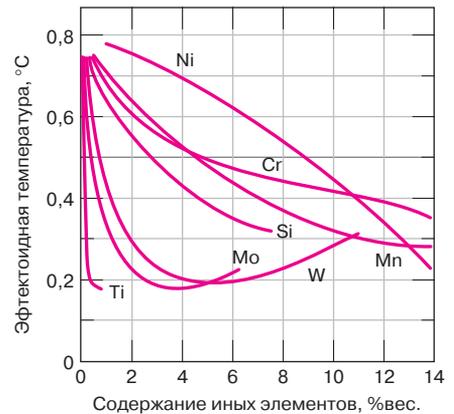


Рис. 10.39. Зависимость содержания эвтектоида (%вес. углерода) от содержания в сплаве иных элементов, кроме углерода, для разных элементов. (Займствовано из *Edgar C. Bain, Functions of the Alloying Elements in Steel, American Society for Metals, 1939, p. 127.*)



КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Фазовые равновесия

Однокомпонентные (или униарные) фазовые диаграммы

Бинарные фазовые диаграммы

Интерпретация фазовых диаграмм

Построение фазовых диаграмм представляет собой удобный и лаконичный способ представления наиболее устойчивых взаимосвязей между фазами в сплавах. Начало обсуждения этого вопроса касалось фазовых диаграмм однокомпонентных материалов, рассматриваемых как зависимости условий переходов от давления и температуры. На диаграммах такого типа обнаруживаются области твердого, жидкого и газообразного состояний.

В случае бинарных систем в качестве переменных рассматриваются температура и композиционный состав, а давление принимается постоянным. На таких фазовых диаграммах выделяются области в координатах состав–температура, в которых существует либо одна, либо две фазы. Для каждого сплава заданного состава и при известной температуре можно определить, какие фазы существуют и каков их композиционный состав, принимая, что система находится в равновесных условиях. Для двухфазных областей построение связующей линии (коноды) и применение правила рычага позволяют установить фазовый состав и массовые доли фракций.

Бинарные изоморфные системы

Образование микроструктуры в изоморфных сплавах

Механические свойства изоморфных сплавов

Для различных металлических систем возможно существование фазовых диаграмм различных типов. Под изоморфными диаграммами понимают такие, в которых наблюдается полная растворимость в твердой фазе. Пример таких диаграмм — это сплавы меди и никеля. Для сплавов, принадлежащих к классу изоморфных систем, обсужден механизм образования микроструктуры как в равновесных, так и в неравновесных условиях, а также влияние состава композиции на ее механические свойства.

Бинарные эвтектические системы

Образование микроструктуры в эвтектических системах

Эвтектическая реакция, реализуемая в некоторых сплавах, состоит в том, что при охлаждении жидкая фаза в изотермических условиях распадается на две различные твердые фазы. Такая реакция известна для систем медь–серебро или свинец–олово. В этом случае полная растворимость во всей области составов не наблюдается. Вместо этого твердые растворы образуются только в граничной области составов, т. е. имеет место ограниченная растворимость одного компонента сплава в другом. При равновесном охлаждении таких систем, в которых существуют эвтектические составы, возможно образование микроструктур четырех типов.

Равновесные диаграммы систем с промежуточной фазой или соединением

Эвтектоидные и перитектические реакции

Конгруэнтные фазовые переходы

Другие равновесные фазовые диаграммы имеют довольно сложную структуру: для них характерно образование промежуточных соединений или фаз, а также возможность существования более чем одной эвтектики и других ре-

акций, включая эвтектоидные, перитектические и конгруэнтные переходы. Такие ситуации имеют место для сплавов медь–цинк и магний–олово.

Фазовые диаграммы керамик

Обсуждались фазовые диаграммы для следующих систем: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$ и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. Анализ фазовых диаграмм таких систем особенно важен для оценки применения керамик при высоких температурах.

Правило фаз Гиббса

Рассмотрено правило фаз Гиббса, представляющее собой простое уравнение, связывающее число степеней свободы для системы, находящейся в равновесии, число компонентов и число переменных, не связанных с композиционным составом.

Фазовая диаграмма системы железо–карбид железа ($\text{Fe--Fe}_3\text{C}$).

Образование микроструктур в сплавах железа с углеродом

Особое внимание уделено системе железо–углерод, и частности фазовой диаграмме железо–карбид железа, которая особенно важна с точки зрения технологических применений. Образование микроструктуры во многих сталях, получаемых в системе железо–углерод, зависит от эвтектоидной реакции, при которой гранецентрированная фаза аустенита (содержащая 0,76 %вес. углерода) в изотермических условиях распадается на объемно центрированную фазу α -феррита (с содержанием углерода 0,022 %вес.) и интерметаллическое соединение — цементит (Fe_3C). Микроструктура получаемого при этом железоуглеродистого сплава эвтектоидного состава — перлит и микрокомпоненты, состоящие из чередующихся слоев феррита и цементита. Микроструктура сплавов, в которых содержание углерода ниже, чем в эвтектоиде (называемые гипозэвтектоидами), образована проэвтектоидной ферритовой фазой и перлитом. Для гипозэвтектоидных систем, в которых содержание углерода выше, чем в эвтектоидном составе, микрокомпоненты представляют собой перлит и проэвтектоидный цементит.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Аустенит	Правило рычага
Гиперэвтектоидный сплав	Правило фаз Гиббса
Гипозэвтектоидный сплав	Предел растворимости
Граничный твердый раствор	Промежуточный твердый раствор
Изоморфизм	Проэвтектоидный феррит
Инвариантная точка	Проэвтектоидный цементит
Компонент	Равновесие
Конгруэнтный переход	Свободная энергия
Линия ликвидуса	Связующая линия (конода)
Линия солидуса	Система
Линия сольвуса	Фаза
Метастабильная система	Фазовая диаграмма
Микрокомпонент	Феррит
Перитектическая реакция	Цементит
Первичная фаза	Эвтектическая реакция
Перлит	Эвтектоидная реакция

ЛИТЕРАТУРА

ASM Handbook, Vol. 3, *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, OH, 1992.

ASM Handbook, Vol. 9, *Metallography and Microstructures*, ASM International, Materials Park, OH, 2004.

Bergeron, C.G. and S.H. Risbud, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.

Hansen, M. and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1958. *First Supplement* (R.P. Elliott), 1965. *Second Supplement* (F.A. Shunk), 1969. Reprinted by Genium Publishing Corp., Schenectady, NY.

Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapter 7.

Massalski, T.B., H. Okamoto, P.R. Subramanian, and L. Kacprzak (Editors), *Binary Phase Diagrams*,

2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1990. Three volumes. Also on CD-ROM with updates.

Okamoto, H., *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 2000.

Petzow, G., *Ternary Alloys, A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*, Wiley, New York, 1988–1995. Fifteen volumes.

Phase Equilibria Diagrams (for Ceramists), American Ceramic Society, Westerville, OH, 1964 and 2005. Also on CD-ROM.

Villars, P., A. Prince, and H. Okamoto (Editors), *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, OH, 1995. Ten volumes. Also on CD-ROM.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Предел растворимости

10.1. Исходя из фазовой диаграммы сахар–вода, показанной на рис. 10.1:

а) Сколько сахара может раствориться в 1000 г воды при 80 °C (176 °F)?

б) Если насыщенный сахарный раствор, о котором шла речь в части (а), охлаждается до 20 °C (68 °F), часть сахара выпадет осадок. Каким при этом будет состав полученного насыщенного раствора (в %вес. сахара) при 20 °C?

в) Какое количество сахара выпадет в осадок из раствора при его охлаждении до 20 °C?

Микроструктура

10.2. Назовите три переменные, которые определяют микроструктуру сплава.

Фазовая диаграмма однокомпонентной (униарной) системы

10.3. На основании данных, представленных на рис. 10.2 – фазовой диаграммы H₂O – опишите, при каком изменении давления лед, находящийся при температуре –15 °C под давлением 10 атм, может а) расплавиться, б) сублимировать.

Бинарные изоморфные системы

10.4. Ниже приведены точки, отвечающие линиям солидуса и ликвидуса для системы медь–золото. Постройте фазовую диаграмму для этой системы и обозначьте полученные при этом области фазового состояния системы.

Состав: содержание золота, %вес.	Температура на линии, °C	
	солидуса	солидуса
0	1085	1085
20	1019	1042
40	972	996
60	934	946
80	911	911
90	928	942
95	974	984
100	1064	1064

Интерпретация фазовых диаграмм

(Бинарные изоморфные системы)

(Бинарные эвтектические системы)

(Равновесные диаграммы с промежуточными фазами или соединениями)

10.5. Обозначьте фазы, которые присутствуют в системе, и их состав для следующих сплавов:

а) 25 %вес. свинца – 75 %вес. магния при 425 °C (800 °F);

б) 55 %вес. цинка – 45 %вес. меди 600 °C (1110 °F);

в) 7,6 фунта меди – 144,4 фунта цинка при 600 °C (1110 °F);

г) 4,2 моля меди – 1,1 моля серебра при 900 °C (1650 °F).

10.6. Можно ли получить сплав меди и серебра, в котором бы в условиях равновесия α-фаза имела бы следующий состав: 4 %вес. серебра – 96 %вес. меди, а β-фаза имела бы состав: 95 %вес.

серебра и 5 %вес. меди? Если это возможно, то какова должна быть температура такого сплава? Если это невозможно, объясните, почему.

10.7. Сплав, состоящий из 50 %вес. никеля и 50 %вес. меди, медленно охлаждается от 1400 °C (2550 °F) до 1200 °C (2190 °F).

а) При какой температуре появляются первые следы твердой фазы?

б) Каков композиционный состав этой твердой фазы?

в) При какой температуре происходит отверждение жидкости?

г) каков композиционный состав последних следов жидкости непосредственно перед отверждением?

10.8. Определите относительное содержание (в массовых долях) фаз для сплавов и температур, перечисленных в задаче 10.5.

10.9. Сплав магния и свинца массой 7,5 кг состоит из твердой α -фазы, композиционный состав которой при температуре 300 °C (570 °F) лежит несколько ниже предела растворимости.

а) Каков вес свинца в этом образце сплава?

б) Если этот сплав нагреть до 400 °C (750 °F), какое количество свинца может раствориться в α -фазе до достижения предела растворимости в этой фазе?

10.10. Сплав, состоящий из 40 %вес. свинца и 60 %вес. магния, нагревается до некоторой температуры, лежащей в области (α + жидкость). Массовая доля каждой фракции составляет 0,5. Определите:

а) температуру, при которой находится этот сплав;

б) композиционный состав обеих фаз.

10.11. В гипотетическом сплаве двух компонентов *A* и *B* существует α -фаза, обогащенная компонентом *A*, и β -фаза, обогащенная компонентом *B*. Массовые доли обоих компонентов при одной и той же температуре приведены ниже

Состав сплава	Доля	
	α -фазы	β -фазы
70 %вес. <i>A</i> — 30 %вес. <i>B</i>	0,78	0,22
35 %вес. <i>A</i> — 65 %вес. <i>B</i>	0,36	0,64

Определите композиционный состав на фазовой границе (или при пределе растворимости) для обеих фаз при той же температуре.

10.12. Можно ли получить сплав меди с серебром состава 20 %вес. серебра — 80 %вес. меди, который бы в равновесных условиях состоял из α -фазы и жидкости, массовые доли каковых составляли бы: $W_\alpha = 0,80$ и $W_L = 0,20$? Если «да», то при какой температуре это было бы возможно? Если существование такого сплава невозможно, то объясните, почему.

10.13. Возможно ли в образце сплава весом 5,7 кг, состоящего в равновесных условиях из 50 %вес. свинца и 50 %вес. магния, иметь α -фазу и Mg_2Pb -фазу с массами, соответственно 5,13 и 0,57 кг? Если «да», то при какой температуре это было бы возможно? Если существование такого сплава невозможно, то объясните, почему.

10.14. Определите относительное содержание (в объемных долях) фаз в сплавах и при температурах, указанных в задачах 10.5, *a* и *b*.

Ниже приведены примерные значения плотностей различных металлов при заданных температурах

Металл	Температура, °C	Плотность, г/см ³
Медь	600	8,68
Магний	425	1,68
Свинец	425	10,96
Цинк	600	6,67

Механические свойства изоморфных сплавов

10.15. Требуется изготовить медно-никелевый сплав с прочностью до холодного упрочнения равной 380 МПа (55 000 *psi*) и пластичностью не менее 45% *EL*. Можно ли изготовить такой сплав? Если «да», то каким должен быть его композиционный состав? Если существование такого сплава невозможно, то объясните, почему.

Образование микроструктуры в эвтектических сплавах

10.16. Кратко объясните, почему после отверждения сплава эвтектического состава образующаяся микроструктура состоит из чередующихся слоев двух твердых фаз.

10.17. Можно ли создать сплав магния со свинцом при температуре 460 °C (860 °F), в котором массовые доли первичной α -фазы и общего содержания α -фазы составляли бы, соответственно, 0,60 и 0,85? Возможно ли это, и если нет, то почему?

10.18. Для сплава свинца с оловом состава 80 %вес. олова и 20 %вес. свинца при 180 °C (355 °F) определите:

а) массовые доли α - и β -фаз;

б) массовые доли первичного β и эвтектического микрокомпонентов;

в) массовую долю эвтектической β -фазы.

10.19. Предположим, что для гипотетического сплава *A* и *B* имеется фазовая диаграмма, подобная фазовой диаграмме системы свинец–олово на рис. 10.8. Примем, что: 1) на границах фазовой диаграммы со стороны *A* и *B* компонентов существуют, соответственно, α - и β -фазы; 2) состав эвтектики таков: 36 %вес. *A* и 64 %вес. *B*; 3) состав α -фазы при эвтектической температуре таков: 88 %вес. *A* и 12 %вес. *B*. Определите состав сплава,

если доли первичной β -фазы и полного содержания β -фазы равны 0,367 и 0,768 соответственно.

10.20. Схематично изобразите микроструктуру сплава, состоящего из 64 %вес. цинка и 36 %вес. меди, которая при очень медленном охлаждении образуется при следующих температурах: 900 °С (1650 °F), 820 °С (1510 °F), 750 °С (1380 °F) и 600 °С (1110 °F). Обозначьте все фазы и их примерный состав.

10.21. Схематично изобразите микроструктуру сплава, состоящего из 52 %вес. цинка и 48 %вес. меди, образующуюся при очень медленном охлаждении при следующих температурах: 950 °С (1740 °F), 860 °С (1580 °F), 800 °С (1470 °F) и 600 °С (1110 °F). Обозначьте все фазы и их примерный состав.

10.22. Предел прочности чистой меди и чистого серебра при комнатной температуре составляет, соответственно, 209 и 125 МПа.

а) Схематично изобразите зависимость предела прочности от состава во всем диапазоне концентраций — от чистой меди до чистого серебра при комнатной температуре.

Подсказка: Вы можете обратиться к разделам 10.10 и 10.11, а также воспользоваться уравнением (10.24) в задаче 10.36.

б) На том же графике схематично изобразите такую же зависимость, но при 600 °С.

в) Объясните форму построенных зависимостей, а также разницу между ними.

Равновесные диаграммы для систем, содержащих промежуточные фазы или соединения

10.23. Элементы A и B образуют два интерметаллических соединения A_3B и AB_3 . Состав этих соединений таков: 91 %вес. A — 9,0 %вес. B и 53,0 %вес. A — 47,0 %вес. B соответственно. Элемент A — это цирконий. Определите, что представляет собой элемент B .

Конгруэнтные фазовые переходы

Бинарные эвтектические системы

Фазовые диаграммы бинарных систем с промежуточной фазой или соединением

Эвтектоидные и перитектические реакции

10.24. На рис. 10.40 представлена фазовая диаграмма системы олово–золото. Как видно, в этой системе существует только одна однофазная область. Укажите и обозначьте все точки (температуры и составы сплава), в которых происходят эвтектические, эвтектоидные, перитектические и конгруэнтные фазовые превращения. Кроме того, запишите реакции, отвечающие этим переходам при охлаждении системы.

10.25. Постройте гипотетическую фазовую диаграмму для металлов A и B в области температур между комнатной (20 °С) и 700 °С, основываясь на следующей информации:

- температура плавления металла A равна 480 °С;

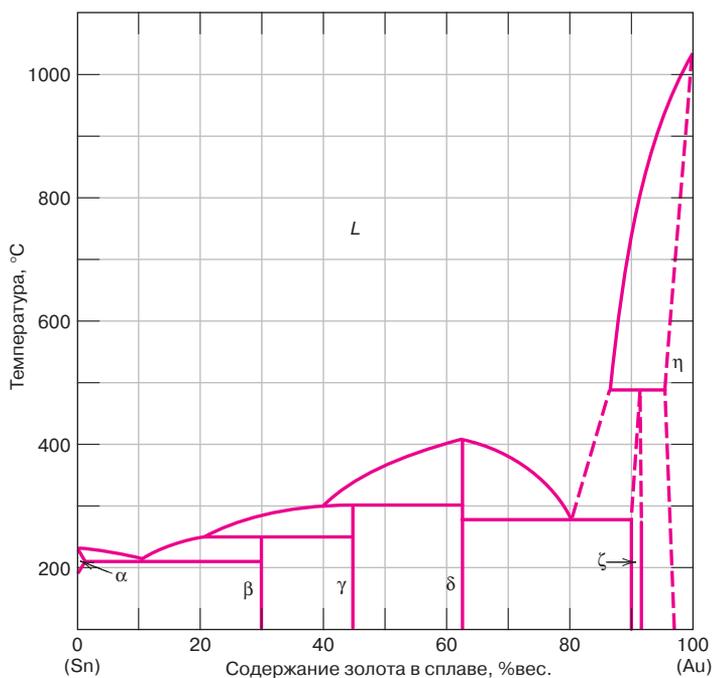


Рис. 10.40. Фазовая диаграмма системы олово–золото (воспроизведено с разрешения *Metals Handbook, 8th Edition, Metallography, Structures and Phase Diagrams, American Society for Metals, Metals Part, OH, 1973*)

- максимальная растворимость металла *B* в *A* составляет 4 %вес. при 420 °С;
- растворимость металла *B* в *A* при комнатной температуре равна 0%;
- первая эвтектическая точка отвечает температуре 420 °С и составу: 18 %вес. *B* — 82 %вес. *A*;
- вторая эвтектическая точка отвечает температуре 475 °С и составу: 42 %вес. *B* — 58 %вес. *A*;
- металлы *A* и *B* образуют интерметаллическое соединение, которому соответствует состав 30 %вес. *A* и 70 %вес. *B*. Точка конгруэнтного перехода для этого соединения 525 °С;
- температура плавления металла *B* равна 600 °С;
- максимальная растворимость металла *A* в *B* составляет 13% при 475 °С;
- растворимость металла *A* в *B* при комнатной температуре равна 3 %вес. *A*.

Фазовые диаграммы керамик

10.26. На рис. 10.24 была представлена фазовая диаграмма для системы $MgO-Al_2O_3$. Из нее видно, что твердый раствор шпинели существует в некоторой области составов, откуда следует, что это нестехиометрическое соединение и может существовать при составах, отличающихся от 50 %вес. $MgO - 50$ %вес. Al_2O_3 .

а) Максимальное отклонение от стехиометрического состава в сторону, обогащенную Al_2O_3 , наблюдается около 2000 °С (3630 °F) и соответствует примерно 82 %мол. (92 %вес. Al_2O_3). Определите тип вакансий, которые существуют в этом соединении.

б) Максимальное отклонение от стехиометрического состава в сторону, обогащенную MgO , наблюдается около 2000 °С (3630 °F) и соответствует примерно 39 %мол. (62 %вес. Al_2O_3). Определите тип вакансий *b*, которые существуют в этом соединении, и их процентное содержание.

Правило фаз Гиббса

10.27. На рис. 10.41 показана фазовая диаграмма воды в координатах температура–давление. Примените правило фаз Гиббса к точкам *A*, *B* и *C*, отмеченным на этом рисунке, т. е. определите число степеней свободы для каждой из этих точек — число наружных варьируемых параметров, которые должны быть установлены для полной характеристики системы.

Фазовая диаграмма системы железо–карбид железа ($Fe-Fe_3C$).

Образование микроструктур в сплавах железа с углеродом

10.28. Какова концентрация углерода в сплаве железо–углерод для системы, в которой общее содержание цементита составляет 0,10%?

10.29. Имеется 3,5 кг аустенита, содержащего 0,95 %вес. углерода. Образец охлажден ниже 727 °С (1341 °F).

- Что собой представляет проэвтектоидная фаза?
- Каков вес фаз феррита и цементита?
- Каков вес перлита и проэвтектоидной фазы?
- Схематически изобразите и обозначьте элементы микроструктуры.

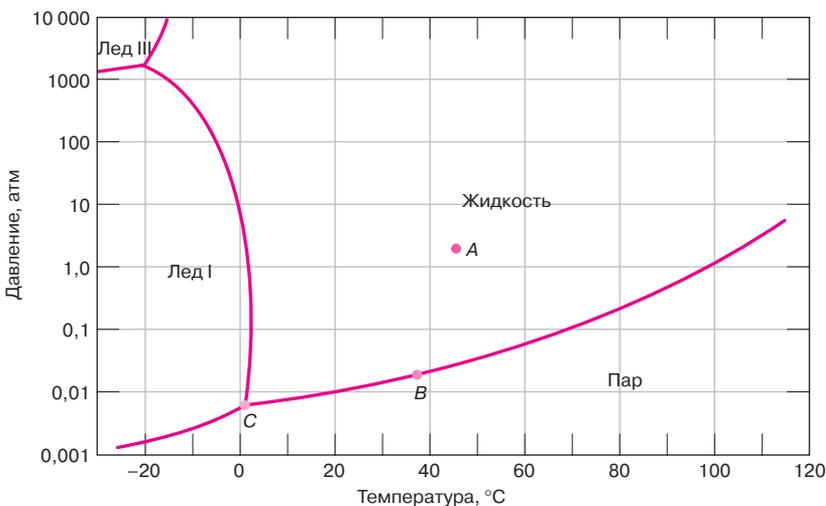


Рис. 10.41. Фазовая диаграмма воды, построенная в координатах логарифм давления–температура

10.30. Рассчитайте массовые доли проэвтектоидного феррита и перлита, образующихся в сплаве железо–углерод, если содержание углерода в нем составляет 0,35 %вес.

10.31. Массовые доли всего феррита и всего цементита в сплаве железо–углерод составляют, соответственно, 0,91 и 0,09. Относится ли этот сплав к гипозвтектоидным или гиперэвтектоидным? Почему?

10.32. Образец сплава весом 1,5 кг, содержащий 99,7 %вес. железа и 0,3 %вес. углерода охлаждается до температуры, несколько меньшей эвтектоидной температуры.

а) Каков вес образовавшегося проэвтектоидного феррита?

б) Каков вес образовавшегося эвтектоидного феррита?

в) Каков вес образовавшегося цементита?

10.33. Можно ли получить сплав железа с углеродом, в котором массовая доля всего цементита и проэвтектоидного феррита составляла бы 0,057 и 0,36 %вес. соответственно. Объясните, почему это можно или нельзя сделать.

10.34. Подсчитайте массовую долю эвтектоидного цементита в сплаве железо–углерод, содержащем 1,00 %вес. углерода.

10.35. Массовая доля *эвтектоидного* феррита в сплаве железо–углерод составляет 0,71. Исходя из этих данных, оцените, можно ли определить состав этого сплава. Если можно, то определите его композиционный состав. Если нет, то объясните, почему.

10.36. Довольно часто свойства многофазных сплавов можно аппроксимировать выражением

$$E(\text{сплав}) = E_{\alpha} V_{\alpha} + E_{\beta} V_{\beta}, \quad (10.24)$$

где E — некоторое свойство (например, модуль упругости, твердость и т. д.). Символом V обозначены объемные доли фаз. Подстрочные индексы α и β указывают на фазы в многофазной системе, или на микрокомпоненты.

Используя это выражение, рассчитайте твердость по Бринеллю сплава, состоящего из 99,75 %вес. железа и 0,25 %вес. углерода.

Примите, что твердость по Бринеллю феррита и перлита составляет, соответственно, 80 и 280, и что объемные доли могут быть приближенно приняты равными массовым долям.

Влияние других компонентов в сплавах

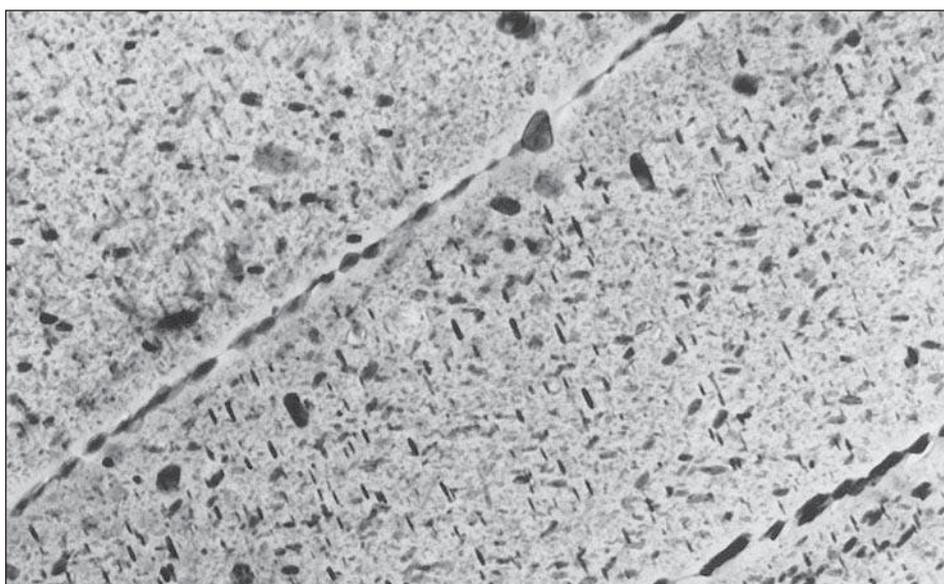
10.37. Известно, что некая сталь содержит 93,65 %вес. железа, 6,0 %вес. марганца и 0,35 %вес. углерода.

а) Какова примерно температура эвтектоида для этого сплава?

б) Что представляет собой проэвтектоидная фаза, если материал охлажден до температуры, несколько ниже температуры эвтектоидного перехода?

в) Рассчитайте относительное содержание проэвтектоидной фазы и перлита. При этом примите, что при добавлении марганца не происходит никаких изменений в положении фазовых границ.

Глава 11. Фазовые превращения



На верхней фотографии показан Боинг 767 в полете.

На нижнем снимке приведена электронная микрофотография, сделанная на просвет, на которой показана микроструктура алюминиевого сплава, применяемого для изготовления поверхностной оболочки крыльев, деталей их внутреннего строения, а также некоторых поверхностей фюзеляжа.

Марка этого сплава 7150–T651, а состав таков: 6,22% цинк, 2,3% медь, 2,3% магний, 0,12% цирконий, остальное — алюминий. Сплав был упрочнен методом выделения частиц новой фазы (дисперсионного твердения). Светлое поле на этом снимке — матрица, образованная твердым раствором алюминия. Большая часть темных мелких частиц пластинчатой формы — выделившиеся частицы упрочняющей η' фазы, а остальные — равновесная η фаза $MgZn_2$. Обратите внимание на то, что границы зерен «декорированы» такими частицами.

Увеличение $\times 80475$.

(Фотография воспроизведена с разрешения *Boeing Commercial Airplane Company*. Электронная микрофотография любезно предоставлена *G. H. Narayanan* и *A. G. Miller, Boeing Commercial Airplane Company*.)

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ?

Создание комплекса требуемых механических характеристик материала часто происходит в результате фазовых превращений, в процессах термической обработки. Временные и температурные зависимости различных фазовых переходов обычно описываются с помощью модифицированных фазовых диаграмм. Важно понимать, как использовать такие диаграммы для правильного выбора режима термической обработки сплава

с тем, чтобы получить требуемые механические свойства материала при комнатной температуре. Например, предел прочности эвтектидного сплава железа с углеродом (при содержании углерода 0,76 %вес.) может варьироваться в пределах от 700 МПа (100 000 фунт/дюйм²) до 2000 МПа (300 000 фунт/дюйм²) в зависимости от использованного режима термической обработки материала.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Постройте примерную кривую зависимости степени превращения от логарифма времени для типичного случая перехода из одной твердой фазы в другую; приведите уравнение, описывающее этот процесс.
2. Кратко опишите микроструктуру каждого из следующих микрокомпонентов, которые могут образовываться в сталях: мелкодисперсный перлит, крупнозернистый перлит, сфероидиты, бейнит, мартенситы и отпущенный мартенсит.
3. Кратко охарактеризуйте механические свойства каждого из следующих микрокомпонентов: мелкодисперсный перлит, крупнозернистый перлит, сфероидиты, бейнит, мартенситы и отпущенный мартенсит. Исходя из особенностей микроструктуры или кристаллической структуры, объясните причины наблюдаемых механических свойств.
4. Если вам дана диаграмма изотермического превращения (или превращения при непрерывном охлаждении) некоего сплава железа с углеродом, выберите режим термической обработки, обеспечивающий получение заданной микроструктуры.
5. Исходя из известной фазовой диаграммы, опишите и объясните два режима термической обработки, которые обеспечивают упрочнение металлического сплава с помощью дисперсионного твердения.
6. Схематично изобразите диаграмму, показывающую зависимость прочности (или твердости) при комнатной температуре от логарифма времени при термической обработке с выделением фазы при постоянной температуре. Объясните характер построенной кривой, исходя из механизма упрочнения выделившимися частицами новой фазы (методом дисперсионного твердения).
7. Схематично покажите зависимость удельного объема от температуры для кристаллического, частично кристаллического и аморфного материалов, обозначив на этой зависимости температуры стеклования и плавления.
8. Перечислите четыре характеристики или структурные компоненты полимерных материалов, которые влияют как на температуру плавления, так и на температуру стеклования.

11.1. ВВЕДЕНИЕ

Механические и иные свойства многих материалов зависят от их микроструктуры, которая часто формируется в результате фазовых превращений. В первой части этой главы будут описаны основные принципы фазовых превращений. Далее будет обсуждаться роль этих превращений в создании микроструктуры сплавов железо–углерод, а также некоторых других сплавов, и зависимость механических свойств материала от этих микроструктурных превращений. В заключительной части главы будут рассмотрены явления кристаллизации, плавления и стеклования в полимерах.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ

Одна из причин разнообразия свойств металлических материалов связана с тем, что на них можно воздействовать различными способами. Три различных механизма упрочнения, а именно измельчение зерен, образование твердых растворов и деформационное упрочнение, были описаны в главе 8. Еще один доступный способ влияния на механические свойства материала состоит в регулировании его микроструктуры.

Формирование микроструктуры как в одно-, так и в двухфазных системах включает в себя процесс фазовых превращений, т. е. изменение числа и/или природы фаз. В первой части настоящей главы будут кратко обсуждены основные принципы фазовых превращений в твердых материалах. Поскольку в большинстве случаев фазовые превращения не происходят мгновенно, необходимо рассмотреть зависимости скорости этих процессов от времени, т. е. обсудить понятие **скорости превращения**.

скорость превращения

Вслед за этим будут рассмотрены вопросы, связанные с формированием двухфазной микроструктуры в сплавах железа с углеродом. Для понимания этого процесса необходимо ввести в рассмотрение модифицированные фазовые диаграммы, которые способствуют пониманию характеристик образующейся микроструктуры в зависимости от режима термической обработки. И наконец, будут рассмотрены иные микрокомпоненты, кроме перлита, и их влияние на механические свойства материала.

11.2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

фазовые превращения

Фазовые превращения играют важную роль в процессах переработки материалов и, как правило, влияют на образование микроструктуры. Для удобства обсуждения фазовые превращения будем разделять на три различные группы. К первой группе относятся превращения, контролируемые процессами диффузии, причем в этом случае не происходит изменений ни числа участвующих в превращениях фаз, ни их композиционный состав. К этой группе относятся отверждение чистых металлов, аллотропные переходы, а также рекристаллизация и рост зерен (см. разделы 8.13 и 8.14).

К следующей группе превращений относятся также контролируемые диффузией переходы, при которых происходят изменения состава фаз и часто их количество. Образованная при этом микроструктура обычно состоит из двух фаз. К этой группе превращений относятся эвтектоидные реакции, описываемые уравнением (10.19); дальнейшее обсуждение этих превращений содержится в разделе 11.5.

Третью группу превращений составляют бездиффузионные процессы, происходящие, например, в метастабильных фазах. К ним относится мартенситное превращение, подробно рассматриваемое в разделе 11.5, которое происходит в некоторых сплавах.

11.3. КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

При фазовых превращениях обычно образуется, по крайней мере, одна новая фаза, которая по своим физическим и/или химическим характеристикам и структуре отличается от исходной фазы. При этом образование новой фазы не происходит мгновенно. Напротив, формирование новой фазы начинается с появления маленьких частиц этой фазы (или этих фаз), которые растут, пока полностью не завершится превращение.

Процесс образования новой фазы может быть явным образом разделен на две стадии — образование зародыша (**нуклеация**) и **рост**. Нуклеация состоит в появлении очень маленьких частиц (ядер, зародышей) новой фазы, часто состоящих всего из нескольких сотен атомов. Эти зародыши могут расти. На стадии роста происходит увеличение размеров частиц новой фазы, что приводит к исчезновению исходной фазы. Фазовое превращение завершается тогда, когда вследствие роста частиц новой фазы достигается равновесное состояние системы. Ниже будут рассмотрены механизмы обеих стадий фазового превращения.

нуклеация рост

Нуклеация (зародышеобразование)

Различают два типа нуклеации — *гомогенную* и *гетерогенную*. Различие между ними связано с местом, в котором происходит образование зародыша. При гомогенной нуклеации зародыши новой фазы возникают равномерно по всему объему ранее существовавшей фазы, в то время как при гетерогенной нуклеации зародыши образуются преимущественно на структурных неоднородностях, таких как поверхности сосуда, в котором находится материал, нерастворимые примеси, границы зерен и т. п.

Мы начнем рассмотрение с обсуждения гомогенной нуклеации, поскольку теория и описание этого явления проще, чем в случае гетерогенного процесса.

Гомогенная нуклеация

Теория гомогенной нуклеации основана на использовании такого термодинамического понятия как **свободная энергия** (или свободная энергия Гиббса) G . Если говорить коротко, то этот термодинамический параметр является функцией других параметров, один из которых это внутренняя энергия системы (или энтальпия H), а другой представляет собой меру статистического беспорядка в системе атомов и молекул (и называется энтропией S). В цели настоящего рассмотрения не входит детальное обсуждение принципов термодинамики применительно к системам, образованным различными материалами. Что же касается фазовых переходов, то основную роль в этом процессе играет изменение свободной энергии ΔG , причем, если переход происходит самопроизвольно, эта величина отрицательная.

Для упрощения рассмотрим вначале превращение, происходящее в чистом материале. Будем считать, что зародыши кристаллизации при образовании твердой фазы находятся внутри объема жидкости в форме кластеров атомов, которые достаточно плотно упакованы и образуют структуру, подобную структуре кристалла в твердом теле. Далее примем, что такой зародыш имеет сферическую форму с радиусом r . Эта модель представлена на рис. 11.1.

Можно выделить две составляющие, определяющие изменение свободной энергии в процессе отверждения. Первая из них — разность свободных энергий твердого тела и жидкости. Эта составляющая представляет собой объемное изменение свободной энергии ΔG_v . Эта величина меньше нуля, если температура, при которой происходит отверждение, ниже равновесной температуры перехода. Полная величина изменения свободной энергии, обусловленная этим фактором, равна ΔG_v , умноженной на объем образовавшейся твердой частицы (т. е. на $4/3\pi r^3$). Вторая составляющая изменения свободной энергии обусловлена изменением площади межфазной поверхности, ее величина определяется свободной энергией поверхности γ , умноженной на площадь поверхности образовавшейся твердой частицы (т. е. на $4\pi r^2$).

Тогда можно записать следующую формулу для полного изменения свободной энергии системы при отверждении:

$$\Delta G = 4/3\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma. \quad (11.1)$$

Вклады объемной и поверхностной составляющих, а также изменение полной свободной энергии в зависимости от радиуса представлены на рис. 11.2, *a* и *б*. Здесь следует заметить, что кривая (рис. 11.2, *a*), представляющая первый член с правой стороны уравнения (11.1) (т. е. вклад от изменения объема, входящий в это уравнение со знаком минус), пропорциональна радиусу в кубе, в то время как положительный вклад в изменение свободной

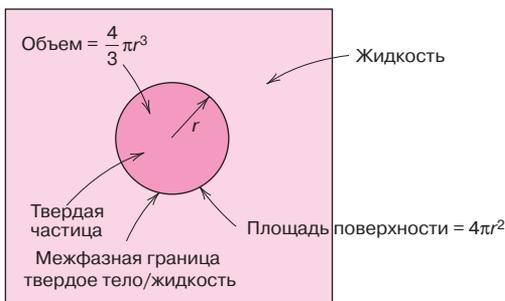


Рис. 11.1. Схема, иллюстрирующая образование зародыша в виде частицы твердой фазы в жидкости

свободная энергия

Полное изменение свободной энергии при отверждении

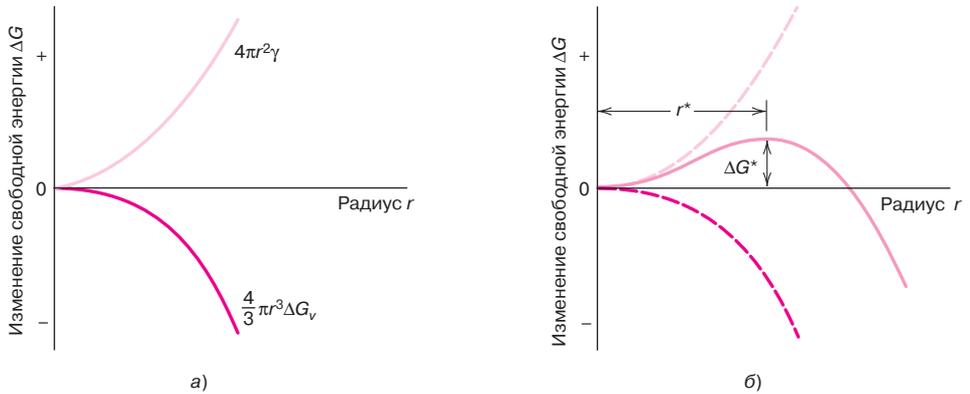


Рис. 11.2. *a* — схема, иллюстрирующая изменения вкладов объемной и поверхностной свободной энергии в изменение полной свободной энергии при образовании сферического эмбриона или зародыша новой фазы при отверждении жидкости; *б* — схема, иллюстрирующая изменение полной свободной энергии при образовании сферического эмбриона или зародыша новой фазы, из которой видно определение критического значения изменения свободной энергии ΔG^* и критического радиуса r^*

энергии, обусловленный возрастанием поверхности, пропорционален квадрату радиуса. Поэтому кривая, представляющая полное изменение свободного объема (рис. 11.2, *б*), вначале возрастает, затем проходит через максимум и потом начинает убывать. С точки зрения физики явления это означает, что начальная стадия образования кластера в жидкости связана с возрастанием свободной энергии. По достижении некоторого критического радиуса r^* дальнейший рост твердой частицы сопровождается убыванием свободной энергии. Если же размер кластера меньше критического значения r^* , то он склонен распасться и раствориться в жидкости. Эти частицы субкритического размера называются *эмбрионами*, а частицы, радиус которых превышает r^* , называются ядрами, или *зародышами*.

Величина критической свободной энергии ΔG^* достигается при критическом радиусе r^* , чему отвечает максимум на кривой рис. 11.1, *б*.

Эта величина трактуется как *свободная энергия активации*, т. е. величина, которая необходима для образования стабильного зародыша. Ее эквивалентный смысл — это величина энергетического барьера, который необходимо преодолеть для образования новой фазы.

Поскольку величины ΔG^* и r^* отвечают максимуму на зависимости изменения полной свободной энергии от радиуса на рис. 11.2, *б*, можно достаточно просто получить аналитические выражения для этих величин. Так, дифференцируя уравнение (11.1) по r и приравнявая результат вычислений к нулю, получим:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = \frac{4}{3} \pi \Delta G_v (3r^2) + 4\pi\gamma(2r) = 0. \quad (11.2)$$

Критическое значение радиуса при образовании устойчивого зародыша твердой фазы

Отсюда получается следующее выражение для критического радиуса зародыша при гомогенной нуклеации в процессе образования твердой фазы:

$$r^* = -2\gamma/\Delta G_v. \quad (11.3)$$

Теперь, подставляя это выражение для r^* в уравнение (11.1), получим следующее выражение для критического значения изменения свободной энергии:

$$\Delta G^* = 16\pi\gamma^3/3(\Delta G_v)^2. \quad (11.4)$$

Критическое значение изменения свободной энергии при активации процесса образования твердой фазы

Таким образом, движущей силой процесса отверждения является изменение свободной энергии, связанной с объемным компонентом. Эта величина

на зависит от температуры. При температуре равновесного перехода T_m величина ΔG равна нулю. При понижении температуры значение ΔG становится все большим и при этом отрицательным.

Можно показать, что температурная зависимость ΔG выражается формулой

$$\Delta G_v = \Delta H_f(T_m - T)/T_m, \quad (11.5)$$

где ΔH_f — это скрытая теплота плавления (т. е. теплота, затрачиваемая в процессе фазового перехода); T_m — температура перехода, выраженная в градусах Кельвина.

Подстановка этого выражения для ΔG_v в уравнения (11.3) и (11.4) дает

$$r^* = \left(\frac{-2\gamma T_m}{\Delta H_f} \right) \left(\frac{1}{T_m - T} \right) \quad (11.6)$$

и

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(T_m - T)^2}. \quad (11.7)$$

Зависимость критического радиуса от поверхностной энергии, скрытой теплоты плавления, температуры плавления и температуры перехода
Выражение для свободной энергии активации

Таким образом, из приведенных уравнений видно, что величины как критического радиуса r^* , так и свободной энергии активации ΔG^* уменьшаются по мере понижения температуры. (Параметры γ и ΔH_f , входящие в эти выражения, сравнительно малочувствительны к изменению температуры.)

На рис. 11.3 приведена схема, иллюстрирующая зависимости ΔG от r при двух температурах. Физически полученные результаты означают, что при понижении температуры в области, лежащей ниже равновесной температуры отверждения T_m , система становится более склонной к переходу в твердое состояние. При этом число устойчивых зародышей n^* (т. е. имеющих радиус, превышающий r^*) в зависимости от температуры выражается формулой

$$n^* = K_1 \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (11.8)$$

где константа K_1 характеризует общее число зародышей в твердой фазе.

Что касается роли температуры, то ее изменение оказывает большее влияние на значения ΔG^* , входящее в числитель подэкспоненциального выражения, чем собственно изменение температуры T в знаменателе этого выражения. Соответственно, при понижении температуры ниже T_m экспоненциальный член в формуле (11.8) также понижается, так что величина n^* возрастает. Температурная зависимость n^* представлена на рис. 11.4, а

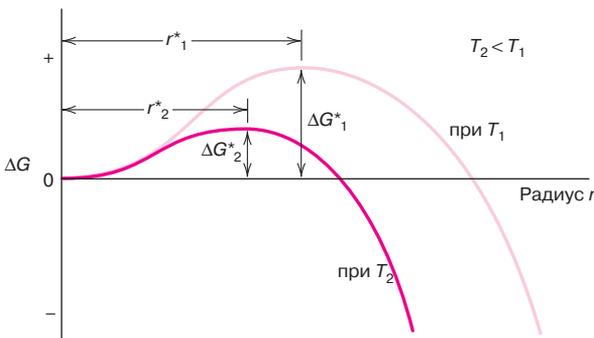


Рис. 11.3. Схематическое представление взаимосвязи между свободной энергией и радиусом эмбриона (зародыша) для двух различных температур. На рисунке отмечены критические значения изменения свободной энергии ΔG^* и критического радиуса r^* для каждой из этих температур

Существует еще один фактор, зависящий от температуры, который влияет на процесс нуклеации. Это образование кластеров атомов вследствие диффузии на короткие расстояния при образовании зародышей. Влияние температуры на скорость диффузии (т. е. величину коэффициента диффузии) было представлено формулой (6.8). Рассматриваемый диффузионный эффект связан с частотой v_d , с которой атомы в жидкой фазе контактируют друг с другом, образуя зародыши твердой фазы. Другими словами, зависимость v_d от температуры такая же, как и температурная зависимость коэффициента диффузии, а именно

$$v_d = K_2 \exp(-Q_d/kT), \quad (11.9)$$

где Q_d — параметр, не зависящий от температуры и имеющий смысл энергии активации процесса диффузии; K_2 — также не зависящий от температуры множитель. Таким образом, из уравнения (11.9) вытекает, как температура влияет на значения v_d . Соответствующая зависимость графически представлена на рис. 11.4, б. Она является просто обратной зависимостью n^* от температуры.

Высказанные выше принципиальные положения теперь будут применены для оценки другого важнейшего параметра — скорости гомогенной нуклеации \dot{N} , который представляет собой число зародышей, образующихся в единице объема в течение одной секунды.

Эта величина просто пропорциональна произведению n^* (из уравнения (11.8)) и v_d (из формулы (11.9)), т. е.

Формула для скорости гомогенной нуклеации

$$\dot{N} = K_3 n^* v_d = K_1 K_2 K_3 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \right]. \quad (11.10)$$

Здесь коэффициент K_3 представляет собой число атомов на поверхности зародыша.

На рис. 11.4, в схематично представлен характер зависимости скорости нуклеации от температуры, а также сюда перенесены кривые из рис. 11.4, а и б. Из рассмотрения рис. 11.4, в следует, что по мере понижения температуры ниже T_m скорость образования зародышей вначале возрастает, достигает максимума, а затем существенно убывает.

Форма полученной температурной зависимости \dot{N} объясняется следующим образом. Для верхней части кривой (где наблюдается резкое и очень

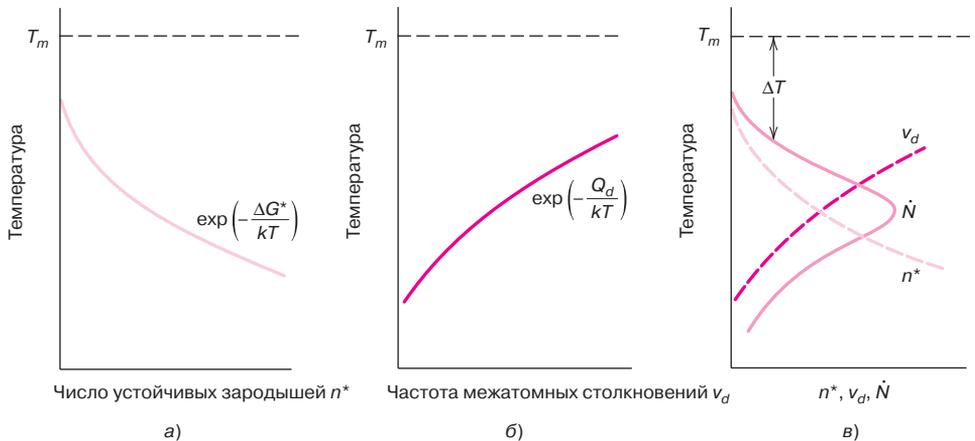


Рис. 11.4. Для процесса отверждения схематично представлены: а — температурная зависимость числа устойчивых зародышей; б — температурная зависимость числа межатомных столкновений; в — температурная зависимость скорости нуклеации (здесь также показаны кривые из рисунков а и б)

сильное увеличение \dot{N} по мере понижения температуры) член ΔG^* , входящий в уравнение (11.10), намного больше, чем Q_d , так что экспонента $\exp(-\Delta G^*/kT)$ много меньше, чем экспонента $\exp(-Q_d/kT)$. Другими словами, нуклеация при высоких температурах подавляется из-за малости движущей силы, связанной с активацией процесса. По мере понижения температуры достигается такое состояние, при котором ΔG^* оказывается меньше, чем величина Q_d , не зависящая от температуры. Это приводит к следующему неравенству: $\exp(-Q_d/kT) < \exp(-\Delta G^*/kT)$, т. е. при низких температурах понижение подвижности атомов подавляет процесс образования зародышей. Эти соображения объясняют форму построенной на рис. 11.4, в температурной зависимости скорости нуклеации.

При этом температурная зависимость \dot{N} обязательно проходит через максимум при некоторой промежуточной температуре, где значения ΔG^* и Q_d оказываются величинами одного порядка.

Приведенное выше обсуждение дополняется следующими качественными комментариями. Во-первых, хотя приведенные выше вычисления относились к частицам сферической формы, тот же подход применим к зародышевым частицам любой формы с аналогичным результатом. Во-вторых, сформулированные выше рассуждения и выводы могут быть использованы для фазовых переходов различных типов, не обязательно для отверждения (перехода от жидкости к твердому состоянию), но и, например, для перехода из твердого состояния в газообразное, или из одного твердого состояния в другое.

Однако во всех различных случаях значения ΔG_v и γ , конечно, будут разными в зависимости от типа фазового превращения, также различной будет и скорость диффузии атомных элементов материала. Кроме того, в случае перехода из одного твердого состояния в другое могут происходить изменения объема, сопровождающие образование новой фазы. Эти изменения приводят к возникновению внутренних микроскопических деформаций, которые следует учитывать при рассмотрении величины ΔG , входящей в уравнение (11.1), и влияют на значения r^* и ΔG^* .

Из рис. 11.4, в следует, что при охлаждении жидкости заметная скорость нуклеации (т. е. скорость отверждения) наблюдается только при температурах, меньших равновесной температуры отверждения или плавления T_m . Это явление называют *переохлаждением*, и степень переохлаждения, необходимая для заметного образования зародышей, может быть весьма значительной, даже порядка нескольких сотен градусов Кельвина.

В табл. 11.1 приведены типичные значения степени переохлаждения при гомогенной нуклеации для ряда материалов.

Таблица 11.1. Степень переохлаждения (ΔT) при гомогенной нуклеации для ряда металлов

Металл	ΔT , °C
Сурьма	135
Германий	227
Серебро	227
Золото	230
Медь	236
Железо	295
Никель	319
Кобальт	330
Палладий	332

Источник: D. Turnbull and R.E. Cech «Microscopic Observation of the Solidification of Small Metal Droplets», J. Appl. Phys., 21, 808 (1950).

ЗАДАЧА 11.1. Расчет критического радиуса зародыша и свободной энергии активации

- а) Для процесса отверждения чистого золота рассчитайте величину критического радиуса r^* и свободной энергии активации ΔG при гомогенной нуклеации. Примите значения скрытой теплоты плавления и поверхностной энергии равными $-1,16 \cdot 10^9$ Дж/м³ и $0,132$ Дж/м² соответственно. Используйте величину степени переохлаждения из табл. 11.1.
- б) Определите количество атомов, образующих зародыш критического размера. При этом примите, что величина параметра решетки твердого золота при температуре плавления равна $0,413$ нм.

Решение

- а) Чтобы рассчитать величину критического радиуса зародыша, используем уравнение (11.6), приняв температуру плавления золота равной 1064 °С. Степень переохлаждения, согласно данным табл. 11.1, составляет 230 °С. Величина ΔH_f отрицательная. Тогда имеем:

$$r^* = \left(-\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f} \right) \left(\frac{1}{T_m T} \right) = \left[\frac{(2)(0,132 \text{ Дж/м}^2)(1064 + 273 \text{ К})}{-1,16 \cdot 10^9 \text{ Дж/м}^2} \right] \left(\frac{1}{230 \text{ К}} \right) =$$

$$1,32 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1,32 \text{ нм.}$$

Для расчета свободной энергии активации воспользуемся формулой (11.7), которая дает:

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(T_m - T)} = \left[\frac{(16)\pi(0,132 \text{ Дж/м}^2)^3 (1064 + 273 \text{ К})^2}{3(-1,16 \cdot 10^9 \text{ Дж/м}^2)^2} \right] \left[\frac{1}{(230 \text{ К})^2} \right] =$$

$$= 9,64 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

- б) Для определения количества атомов, образующих зародыш критических размеров (принимая, что он имеет сферическую форму с радиусом r^*), прежде всего, необходимо найти число элементарных ячеек, которые затем будут умножены на число атомов в каждой ячейке. Число элементарных ячеек находится как отношение объема критического зародыша к объему элементарной ячейки. Поскольку элементарная ячейка золота обладает гранцентрированной структурой (и представляет собой куб), ее элементарный объем равен a^3 , где a — параметр решетки (т. е. длина ее ребра). Это значение равно $0,413$ нм, как указано в формулировке задачи. Поэтому число элементарных ячеек в зародыше критического размера равно

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r^{*3}}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}(\pi)(1,32 \text{ нм})^3}{(0,413 \text{ нм})^3} = 137 \text{ элементарных ячеек.} \quad (11.11)$$

Поскольку четыре атома в гранцентрированной ячейке эквивалентны (см. раздел 3.4), общее количество атомов в элементарной ячейке составляет 137 ячеек (4 атома) = 548 атомов/зародыш.

Гетерогенная нуклеация

Хотя степень переохлаждения при гомогенной нуклеации может быть очень значительной (достигая сотен градусов), на практике она составляет всего несколько десятков градусов. Причина этого состоит в том, что энергия активации (т. е. энергетический барьер) процесса образования зародышей — ΔG^* в уравнении (11.4) — понижается, если зародыш образуется на ранее существовавшей поверхности, поскольку в этом случае поверхностная энергия γ оказывается существенно меньшей. Другими словами, зародыш легче образуется на поверхности или на межфазной границе, чем в других местах. Этот тип нуклеации называется *гетерогенным*.

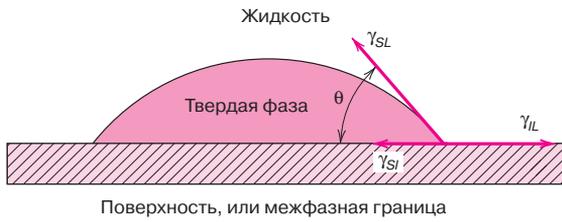


Рис. 11.5. Гетерогенная нуклеация при образовании твердой фазы из жидкости. Поверхностные энергии взаимодействия твердой фазы и поверхности γ_{SP} твердой фазы и жидкости γ_{SL} и жидкости и поверхности γ_{LL} . Эти величины представлены векторами. Показан также угол смачивания θ

Чтобы понять природу этого явления, рассмотрим процесс образования зародыша из жидкой фазы на плоской твердой поверхности. При этом принимается, что и жидкость и твердое тело «смачивают» эту поверхность, т. е. обе фазы распределяются по поверхности и покрывают ее. Эта ситуация схематично показана на рис. 11.5.

Поверхностные энергии, представленные на этом рисунке векторами, относятся к границам двух фаз — γ_{SP} , γ_{SL} и γ_{LL} . Угол θ — это угол между векторами γ_{SL} и γ_{LL} . Рассмотрение баланса между силами, действующими в плоскости рисунка, приводит к следующему соотношению:

$$\gamma_{LL} = \gamma_{SL} + \gamma_{SL} \cos \theta. \quad (11.12)$$

Теперь, используя ту же методологию, которая была применена выше для расчета критического радиуса зародыша при гомогенной нуклеации (и опуская соответствующие промежуточные вычисления), можно рассчитать значения этих параметров для гетерогенной нуклеации. В результате получаются следующие соотношения:

$$r^* = -2\gamma_{SL} / \Delta G_v \quad (11.13)$$

и

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^2}{3\Delta G_v^2} \right) S(\theta). \quad (11.14)$$

Сомножитель $S(\theta)$ в последней формуле отражает влияние угла смачивания (т. е., в конечном счете, формы зародыша). Его численное значение лежит между нулем и единицей¹.

Из формулы (11.13) следует, что величина критического радиуса одна и та же, что для гомогенной, что для гетерогенной нуклеации, поскольку значение γ_{SL} — это то же самое, что γ в формуле (11.3). Однако из формулы (11.14) видно, что величина активационного барьера при гетерогенной нуклеации меньше, чем в случае гомогенной нуклеации (формула (11.4)) на величину, отражаемую функцией $S(\theta)$, т. е.

$$G^*_{\text{гет}} = \Delta G^*_{\text{гом}} S(\theta). \quad (11.15)$$

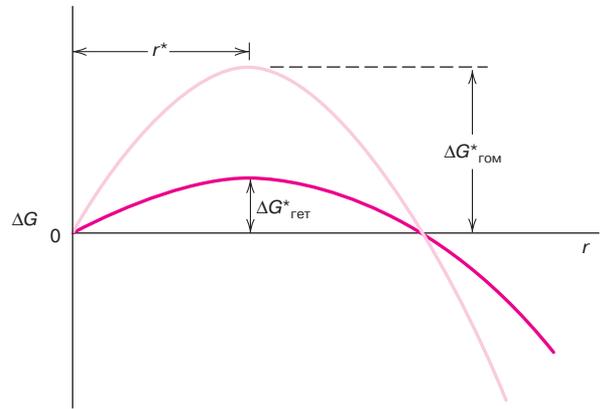
На рис. 11.6 схематично представлены зависимости ΔG от радиуса зародыша, причем рассмотрены оба варианта нуклеации, так что видна разница между $\Delta G_{\text{гет}}$ и $\Delta G_{\text{гом}}$ при одинаковой величине критического радиуса r^* . Более низкое значение ΔG^* , отвечающее случаю гетерогенной нуклеации, означает, что активационный барьер при этом ниже, чем при гомогенном зародышеобразовании. Вследствие этого гетерогенный процесс протекает легче, чем

¹ Например, для значений угла θ 30 и 90° значения функции $S(\theta)$ составляют, соответственно, около 0,01 и 0,5.

Соотношение между поверхностными энергиями на границах твердой фазы и поверхности, твердой фазы и жидкости и жидкости и поверхности, и углом смачивания при гетерогенной нуклеации

Критический радиус стабильного зародыша при гетерогенной нуклеации
Критическое значение энергии активации, требуемое для образования зародыша критического размера при гетерогенной нуклеации

Рис. 11.6. Схема, иллюстрирующая зависимость свободной энергии от размера зародыша. Показаны оба варианта — гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. Отмечены также значения критической свободной энергии и критической величины зародыша



гомогенный (см. уравнение (11.10)). Если рассматривать этот вопрос с точки зрения скорости нуклеации, то оказывается, что кривая, представляющая зависимость \dot{N} от температуры (рис. 11.4, в), смещена в сторону более высоких температур в случае гетерогенного зародышеобразования. Этот эффект представлен также на рис. 11.7, из которого видно, что для осуществления фазового перехода по механизму гетерогенной нуклеации требуется намного меньшая степень переохлаждения ΔT , чем при гомогенном процессе.

Рост

Стадия роста при фазовом переходе начинается тогда, когда размер зародыша превысит критический размер r^* , т. е. тогда, когда образуется устойчивое ядро процесса. Обратите внимание на то, что появление зародышей будет продолжаться одновременно с ростом частиц новой фазы. Конечно же, нуклеация не может происходить в тех областях, в которых образовалась новая фаза. Более того, процесс роста новой фазы прекращается тогда, когда растущие частицы встречаются с существующими областями этой фазы, поскольку в этих областях переход уже завершен.

Рост частиц новой фазы происходит посредством диффузии атомов на большие расстояния, которая обычно состоит из нескольких последовательных этапов, например, диффузия в пределах исходной фазы, пересечении межфазной границы и, наконец, диффузия в зародыше.

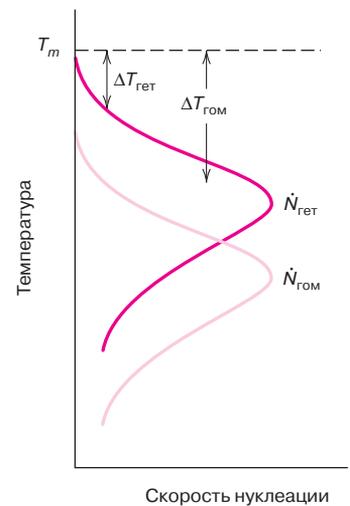


Рис. 11.7. Температурные зависимости скорости нуклеации для гомогенного и гетерогенного образования зародышей. На рисунке показаны также степени переохлаждения ΔT , необходимые для осуществления обоих процессов

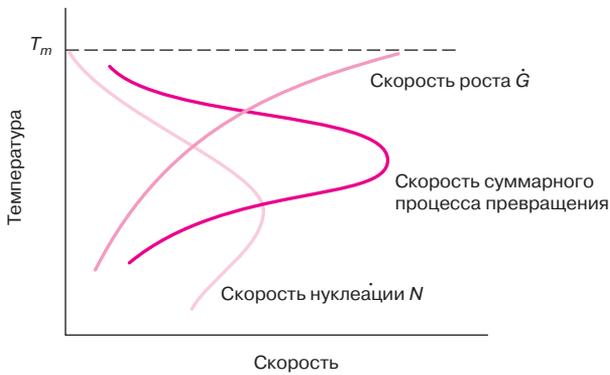


Рис. 11.8. Схема, иллюстрирующая температурные зависимости скоростей нуклеации \dot{N} , роста \dot{G} и суммарного процесса

Соответственно, скорость роста \dot{G} определяется скоростью диффузии, и ее температурная зависимость такая же, как температурная зависимость коэффициента диффузии (см. уравнение (6.8)), а именно:

$$\dot{G} = C \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right). \quad (11.16)$$

где энергия активации Q и предэкспоненциальный множитель C не зависят от температуры¹.

Температурная зависимость \dot{G} представлена одной из кривых на рис. 11.8. Там же показана температурная зависимость скорости нуклеации \dot{N} (и вновь почти всегда речь идет о гетерогенной нуклеации). При некоторой конкретной температуре значение общей скорости превращения определяется произведением величин \dot{G} и \dot{N} . Третья кривая, показанная на рис. 11.8, представляет суммарный эффект. Эта кривая в целом подобна кривой для скорости нуклеации, но пик (или максимум) оказывается смещенным по отношению к температурной зависимости \dot{N} .

Хотя рассматриваемые выше закономерности относились к процессу отверждения, те же самые общие положения в полной мере относятся также к переходам типа твердое тело – твердое тело и твердое тело – газ.

Как будет показано ниже, скорость превращения и время, требуемое для достижения определенной степени превращения (например, 50% от полного превращения, $t_{0,5}$) обратно пропорциональны друг другу (уравнение (11.18)). Поэтому, если логарифм времени превращения (т. е. $\lg t_{0,5}$) построить в зависимости от температуры, то полученная кривая будет иметь ту же форму, что кривая на рис. 11.9, б. Эта С-образная кривая представляет собой зеркальное отображение (хотя и в вертикальной плоскости) кривой для скорости превращений, показанной на рис. 11.8. Поэтому довольно часто кинетические кривые для фазового превращения представляются через логарифм времени, отвечающего некоторой степени превращения, от температуры (см., например, раздел 11.5).

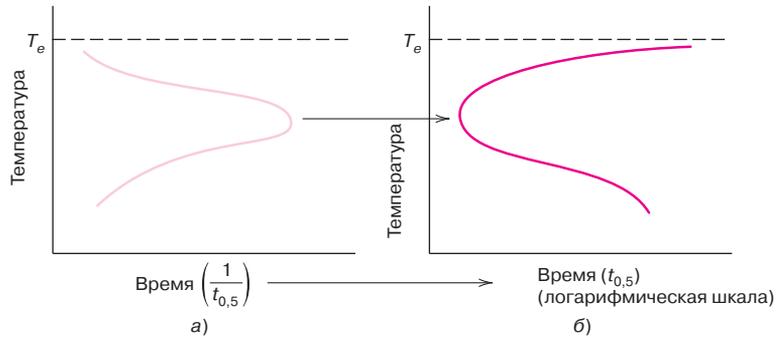
Ряд физических явлений можно объяснить, исходя из зависимости скорости превращения от температуры, как показано на рис. 11.8. Прежде всего, размер образующихся частиц новой фазы будет зависеть от температуры, при которой происходит превращение. Так, например, если превращение происходит вблизи равновесной температуры плавления T_m , что отвечает низкой скорости образования зародышей и высокой скорости роста частиц новой фазы, то будет получаться небольшое число частиц, а расти они будут быстро. Поэтому формируемая микроструктура будет представлять собой

¹ Процессы, скорость которых зависит от температуры так, как это следует из уравнения (11.16), иногда называют **термически активированными**. Иногда также уравнения экспоненциального типа для скорости процесса называют *уравнениями Аррениуса*

Зависимость скорости роста частиц от энергии активации и температуры

термически активированные процессы

Рис. 11.9. Схема, показывающая (а) температурную зависимость скорости превращения и (б) логарифм времени, отвечающего определенной степени (0,5) превращения. Кривые на рис. а и б построены для одних и тех же данных. Поэтому временная шкала (в логарифмическом масштабе) на рис. б представляет собой обратную шкалу скорости на рис. а



небольшое число крупных частиц (т. е. будет получаться крупнозернистая структура). И наоборот, если превращение осуществляется при низкой температуре, то скорость нуклеации будет большой, а скорость роста низкой. В результате будет получено большое количество мелких зерен (т. е. структура окажется мелкозернистой).

Из рис. 11.8 также следует, что если провести охлаждение очень быстро вплоть до низких температур, при которых скорость превращения становится исключительно малой, то можно получить неравновесную фазовую структуру (см., например, разделы 11.5 и 11.11).

Кинетика твердофазных превращений

В предыдущих разделах рассматривалась температурная зависимость скорости нуклеации, роста и превращения при образовании новой фазы. Важное значение при термической обработке материалов также имеет *временная зависимость* скорости, которую часто называют **кинетикой** процесса. Далее, поскольку очень часто материаловедов и инженеров интересуют переходы, происходящие в твердой фазе, ниже будет обсуждаться только кинетика твердофазных превращений.

Во многих кинетических исследованиях рассматривается изменение во времени степени превращения при поддержании температуры постоянной. Ход процесса превращения обычно отслеживается либо с помощью микроскопических наблюдений, либо по изменению некоторого физического параметра (например, электропроводности), который зависит от степени превращения. Далее экспериментальные результаты представляются в виде зависимости количества образующейся новой фазы от логарифма времени. Получаемая при этом S-образная кривая, по форме аналогичная кривой, по-

КИНЕТИКА

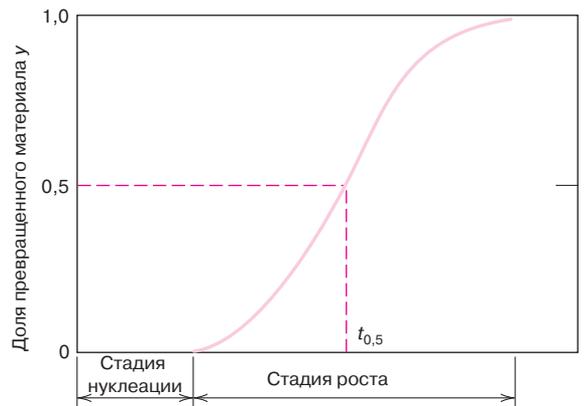


Рис. 11.10. Зависимость доли превращенного материала от логарифма времени, типичная для многих твердофазных реакций, происходящих при постоянной температуре

Логарифм времени выдержки при заданной температуре t

казанной на рис. 11.10, представляет типичный характер кинетического поведения для большинства твердофазных реакций. На этом же рисунке также отмечены стадии нуклеации и роста.

Для твердофазных превращений, представляемых кинетической кривой на рис. 11.10, доля превращенного материала (или степень превращения) y выражается как функция времени t с помощью следующего уравнения:

$$y = 1 - \exp(-kt^n), \quad (11.17)$$

где y и n — константы этого уравнения, не зависящие от времени.

Это уравнение называется *уравнением Аврами*.

Простые преобразования позволяют получить следующее выражение для обратного времени 50% превращения, называемого полупериодом процесса:

$$\text{скорость} = 1/t_{0,5} \quad (11.18)$$

Температура оказывает огромное влияние на кинетику и, следовательно, время превращения. Это показано на рис. 11.11, где представлены зависимости y от $\lg t$ для нескольких температур, полученные для процесса рекристаллизации меди.

Подробное обсуждение влияния температуры и времени на фазовые переходы содержится в разделе 11.5.

Уравнение Аврами —
временная зависимость
степени превращения

Скорость превращения —
величина, обратная
полупериоду
превращения

11.4. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ И РАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Фазовые переходы, которые происходят в металлических сплавах при изменении температуры, композиционного состава и внешнего давления, являются основой методологии термической обработки, приводящей к фазовым превращениям. Эти переходы соответствуют пересечению фазовых границ на фазовой диаграмме состав — температура при охлаждении или нагревании сплава.

В процессе фазового превращения имеет место тенденция к приближению к равновесному состоянию, которое полностью характеризуется фазовой диаграммой, рассматриваемой относительно температуры, состава и соотношения содержания фаз. Как говорилось в предыдущем разделе, большинство фазовых превращений происходят во времени, так что скорость процесса важна для получения соотношений между термической обработкой и развитием микроструктуры. Существенное ограничение для использования фазовых диаграмм состоит в том, что они не позволяют оценить период времени, требуемый для достижения равновесия.



Рис. 11.11. Степень кристалличности в зависимости от времени при различных температурах для чистой меди. (Воспроизведено с разрешения *Metallurgical Transactions*, Vol. 188, 1950. Публикация *The Metallurgical Society of AIME, Warrendale PA*. Заимствовано из *B.F. Decker and D. Harker, "Recrystallization of Rolled Copper", Trans AIME, 188, 1950, p. 888.*)

переохлаждение и перегрев

Скорость приближения к равновесию для твердых материалов столь мала, что редко удается достичь получения равновесных структур. Если фазовые превращения инициируются изменениями температуры, то равновесные условия достигаются только в том случае, если охлаждение или нагревание происходят исключительно медленно, что практически нереализуемо.

Для иных условий, когда охлаждение не происходит в равновесных условиях, переход смещается в сторону более низких температур, чем это предсказывается из фазовой диаграммы. При нагревании сдвиг происходит в сторону более высоких температур. Эти явления называют **переохлаждением** и **перегревом**, соответственно.

Степень переохлаждения и перегрева зависит от скорости изменения температуры. Чем выше скорость охлаждения или нагревания, тем больше степени переохлаждения или перегрева. Так, например, при обычных скоростях охлаждения, эвтектоидная реакция в системе железо–углерод смещается от 10 до 20 °С (от 18 до 35 °F) ниже равновесной температуры перехода¹.

Во многих технически важных случаях предпочтительным состоянием микроструктуры остается метастабильное, лежащее между начальным и равновесным состояниями. В иных же случаях наилучшей может быть структура, удаленная от равновесия. Именно поэтому важно изучать влияние времени и температуры на фазовые превращения. Поэтому знание кинетических закономерностей во многих случаях важнее, чем построение конечных равновесных фазовых диаграмм.

МИКРОСТРУКТУРА И ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА С УГЛЕРОДОМ

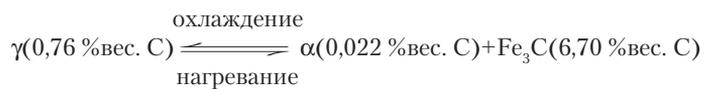
Ниже будут рассмотрены приложения изложенных выше основных понятий, касающихся фазовых превращений в твердых фазах, применительно к системе железо–углерод. При этом целью рассмотрения будет установление соответствия между режимом термической обработки, формированием микроструктуры и механическими свойствами материала. Указанная система выбрана исходя из того, что сплавы такого рода хорошо знакомы, а при разных режимах термообработки можно получать микроструктуру и механические свойства различных сталей, варьируемые в очень широких пределах.

11.5. ДИАГРАММЫ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ

Перлит

Вновь обратимся к эвтектоидной реакции в системе железо–карбид железа:

Эвтектоидная реакция
для системы
железо–карбид железа



Эта реакция имеет определяющее значение для формирования микроструктуры в стальных сплавах. В процессе охлаждения аустенит в промежуточной области содержания углерода преобразуется в феррит, в котором содержание углерода много меньше, и цементит с более высоким содержанием углерода. Перлит представляет собой один из микрокомпонентов фазового

¹ Следует обратить внимание на то, что кинетика термической обработки, описанная в разделе 11.3, ограничена случаем изотермического режима. В настоящем же разделе речь идет, напротив, о фазовых превращениях, происходящих при изменяющихся температурах. То же различие существует в отношении разделов 11.5 (диаграммы изотермических превращений) и 11.6 (диаграммы фазовых превращений при непрерывном охлаждении).

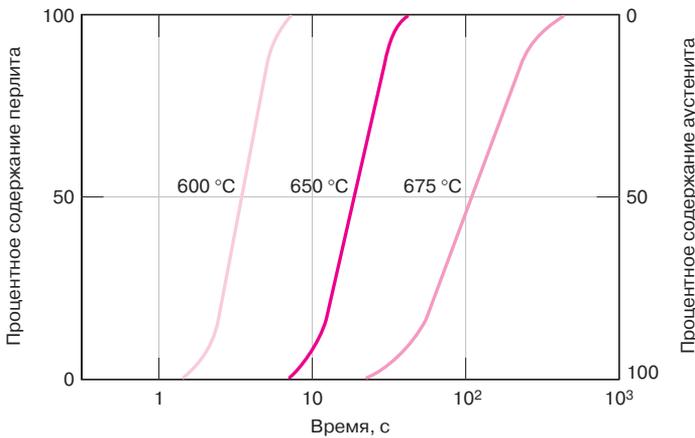


Рис. 11.12. Кинетика изотермического перехода, из аустенита в перлит, представленная в виде зависимости процента вещества, претерпевшего превращение, от логарифма времени для железоуглеродного сплава эвтектоидного состава (0,76 %вес. углерода)

перехода (рис. 10.31). Механизм образования перлита был рассмотрен в разделе 10.20 и продемонстрирован на рис. 10.32.

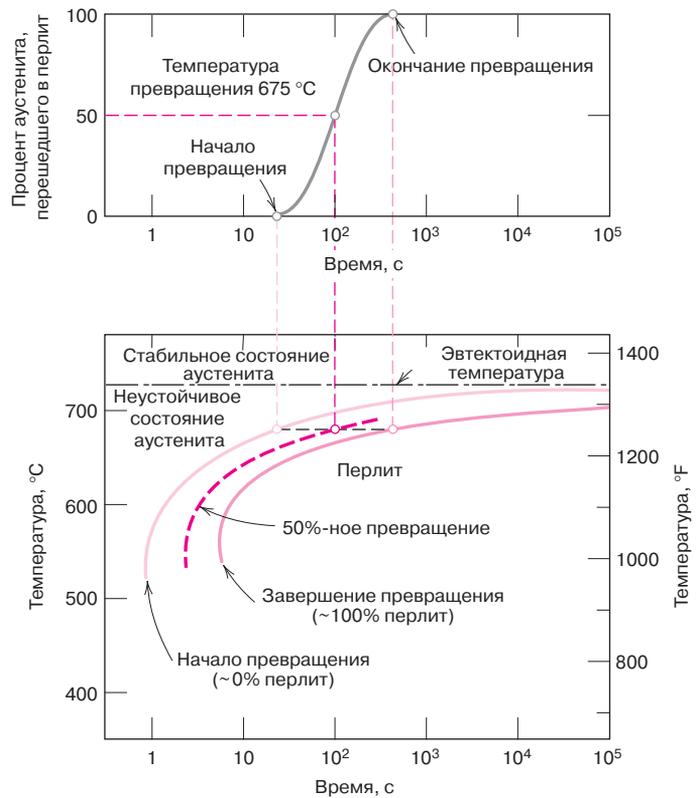
Температура играет важную роль в переходе из аустенита в перлит. Температурная зависимость кинетики перехода сплава железо–углерод эвтектоидного состава показана на рис. 11.12, на котором S-образные кривые представляют зависимость процента вещества, претерпевшего превращение, от логарифма времени для трех температур. Для каждой кривой экспериментальные данные, представленные на рис. 11.12, были получены путем быстрого охлаждения образца, состоящего на 100% из аустенита, до заданной температуры; далее температура поддерживалась постоянной.

Более удобный способ представления температурной и временной зависимостей степени превращения показан в нижней части на рис.11.13. Здесь вертикальная и горизонтальная оси представляют собой шкалу температуры и логарифма времени. Проведены две сплошные кривые. Одна из них показывает, какое время необходимо для того, чтобы при каждой температуре начался процесс превращения, а вторая — время, требуемое для завершения процесса. Проведенная пунктирная линия отвечает 50%-ному превращению. Эти кривые получены перестроением серии зависимостей процента превращенного материала от времени при различных температурах. Кривая S-образной формы в верхней части рис. 11.13, отвечающая температуре 675 °C (1247 °F), иллюстрирует методику построения кривых в нижней части рисунка.

При интерпретации данных, представленных на этой диаграмме, обратите внимание, прежде всего, на показанную на рисунке пунктирной линией эвтектоидную температуру, 727 °C (1341 °F). Выше этой температуры существует только фаза аустенита, как это указано на рисунке. Переход из аустенита в перлит происходит, если только сплав охлажден ниже этой температуры (переохлажден по сравнению с эвтектоидом). Время, необходимое для начала, а потом для завершения этого превращения, зависит от температуры. Соответствующие кривые в начале и в конце процесса почти параллельны и асимптотически приближаются к эвтектоиду. Слева от кривой, отвечающей началу превращения, существует только аустенит, но он находится в неустойчивом состоянии, а справа от кривой, соответствующей завершению процесса, существует только перлит. В промежутке между крайними кривыми происходит переход из аустенита в перлит, и оба микрокомпонента сосуществуют.

В соответствии с уравнением (11.18), скорость превращения при некоторой выбранной температуре обратно пропорциональна времени, необходимому для того, чтобы реакция произошла на 50% (что отвечает пунктирной линии на рис. 11.13). Таким образом, чем короче это время, тем выше скорость реакции. Поэтому сразу после пересечения эвтектоиды (что соответствует очень небольшой степени переохлаждения) требуются очень большие

Рис. 11.13. Пример того, каким образом зависимости времени, необходимого для фазового превращения (в нижней части рисунка), получаются из изотермической зависимости процента превращенного вещества от логарифма времени (в верхней части рисунка) (заимствовано из *H. Boyer* (редактор) *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for metals, 1977, p. 369.)



промежутки времени, порядка 10^5 с) чтобы достичь 50%-ного превращения, т. е. скорость реакции очень мала. При снижении температуры скорость реакции возрастает, так что при 540 °C (1000 °F) полупериод превращения составляет всего 3 с.

При использовании диаграммы типа представленной на рис. 11.13 существуют определенные трудности. Во-первых, представленная диаграмма относится только к сплаву железо–углерод эвтектоидного состава. Для других составов конфигурации кривых иные. Во-вторых, эти диаграммы относятся только к случаю, когда температура поддерживается постоянной на всем протяжении хода реакции превращения. Поэтому условия, для которых справедливы эти диаграммы, называются изотермическими, а графики, представленные на рис. 11.13, являются **диаграммами изотермических превращений**. Их иногда также называют диаграммами «*время-температура-трансформация*» (или *T-T-T*-диаграммами от английских терминов: *Time-Temperature-Transformation*).

Наложение кривой, представляющей характер термической обработки в изотермических условиях (кривая *ABCD*), на диаграмму изотермического превращения для сплава железо–углерод эвтектоидного состава, приведено на рис. 11.14. Режим очень быстрого охлаждения аустенита представлен почти вертикальной линией *AB*, а режим изотермической обработки показан горизонтальным отрезком *BCD*. Конечно, время увеличивается при движении вдоль этой линии слева направо. Превращение аустенита в перлит начинается в точке пересечения графиков *C* (через примерно 3,5 с) и завершается в точке *D* через 15 с.

На рис. 11.14 также схематично показаны примеры микроструктур, получаемых при различной длительности охлаждения по ходу реакции.

Толщины слоев феррита и цементита относятся друг к другу примерно как 8 к 1. Однако абсолютные значения толщины зависят от температуры,

**диаграмма
изотермических
превращений**

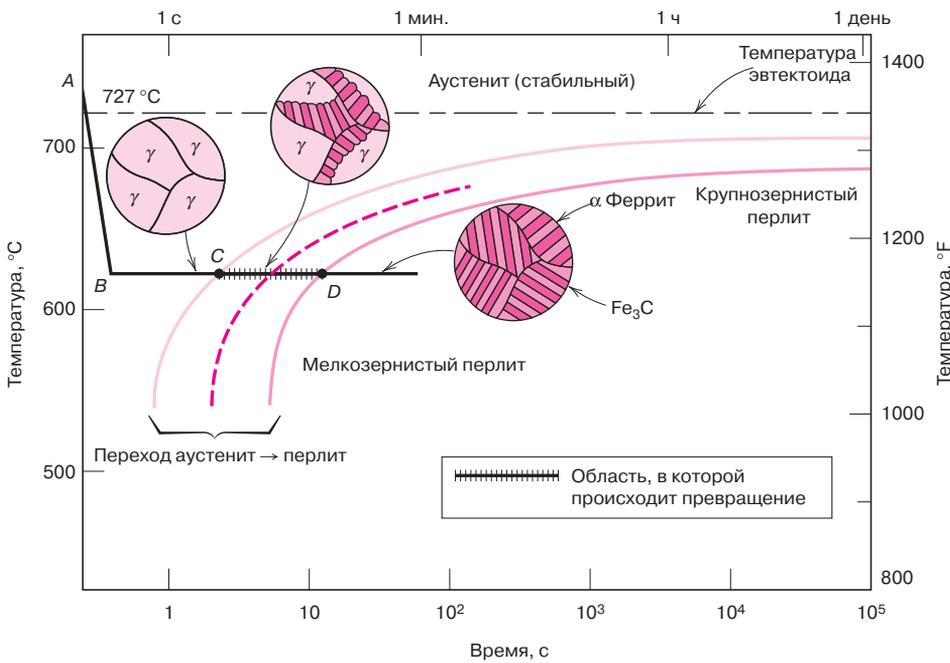


Рис. 11.14. Диаграмма изотермических превращений для сплава железо – углерод эвтектоидного состава и наложенной на нее кривой изотермической термообработки ABCD. Показаны также микроструктуры до начала превращения, в процессе перехода аустенита в перлит и после завершения реакции. (Займствовано из H. Boyer (редактор) *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 28.)

при которой происходит изотермическое превращение. При температурах, лежащих несколько ниже линии эвтектоида, образуются относительно толстые слои как α -феррита, так и фазы Fe_3C .

Такая структура называется **крупнозернистым** (или **грубым**) **перлитом**, и область, в которой формируется такая структура, показана в правой части кривой на рис. 11.14. При таких температурах скорость диффузии сравнительно высока, так что в ходе переноса (рис. 10.32) атомы углерода перемещаются на относительно большие расстояния, что и приводит к образованию толстых ламелей. По мере снижения температуры скорость диффузии углерода уменьшается, и слои становятся постепенно все более тонкими. Такая структура, образованная тонкими ламелями вблизи 540 °C, называется **мелкозернистым перлитом**, как это также показано на рис. 11.14.

Как будет показано в разделе 11.17, механические свойства зависят от толщины ламелей. Микрофотографии крупно- и мелкозернистого перлита представлены на рис. 11.15.

При охлаждении сплавов железо–углерод с составами, отличающимися от эвтектоидных, образуется проэвтектоидная фаза (или феррит и цементит), которая сосуществует с перлитом, как это обсуждалось в разделе 10.10. Поэтому на диаграмму изотермического превращения должны быть нанесены дополнительные кривые, отвечающие проэвтектоидному превращению. Часть такой диаграммы для состава, содержащего 1,13 %вес. углерода, показана на рис. 11.16.

Бейнит

При превращении аустенита, кроме перлита, образуются и другие микрокомпоненты. Один из них называется **бейнит**. Микроструктура бейнита образована фазами феррита и цементита, и при ее формировании также существен-

крупнозернистый перлит

мелкозернистый перлит

бейнит

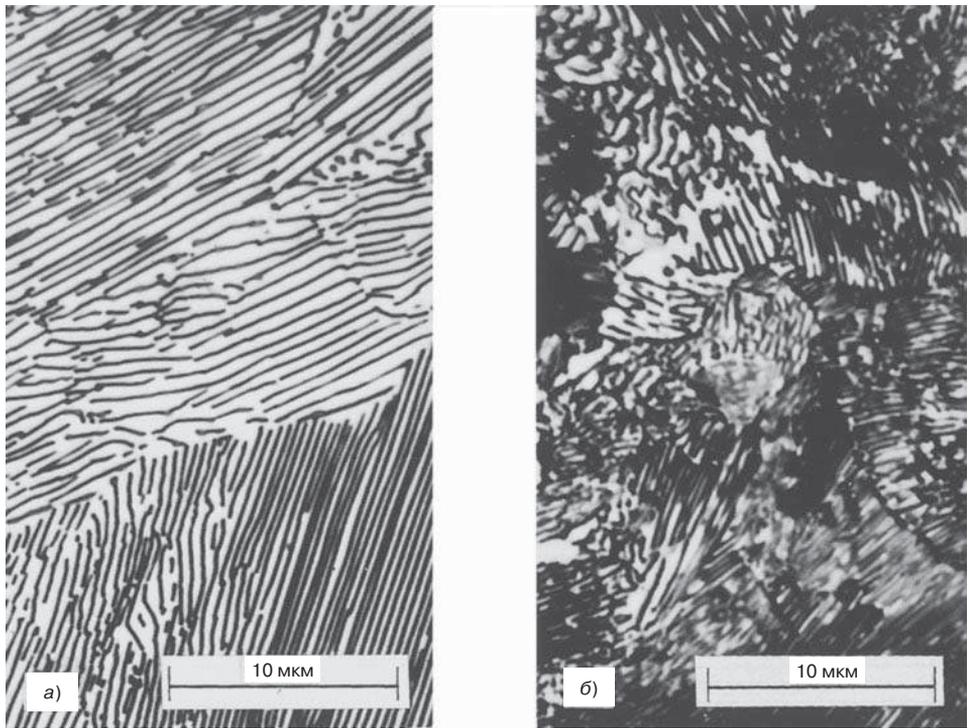


Рис. 11.15. Микрофотографии крупнозернистого (а) и мелкозернистого (б) перлита. Увеличение 3000. (Займствовано из R.M. Ralls et al., *An Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 361. 1976. John Wiley & Sons, New York.)

ную роль играют диффузионные процессы. Бейнит, в зависимости от температуры, при которой осуществляется превращение, формируется в виде иголок или пластин. Микроструктурные элементы бейнита столь малы, что они могут быть обнаружены только с помощью электронного микроскопа.

На рис. 11.17 показана электронная микрофотография зерен бейнита (распологающихся по диагонали от нижнего левого к верхнему правому углу). Они состоят из ферритовой матрицы и удлинённых частичек Fe_3C . На

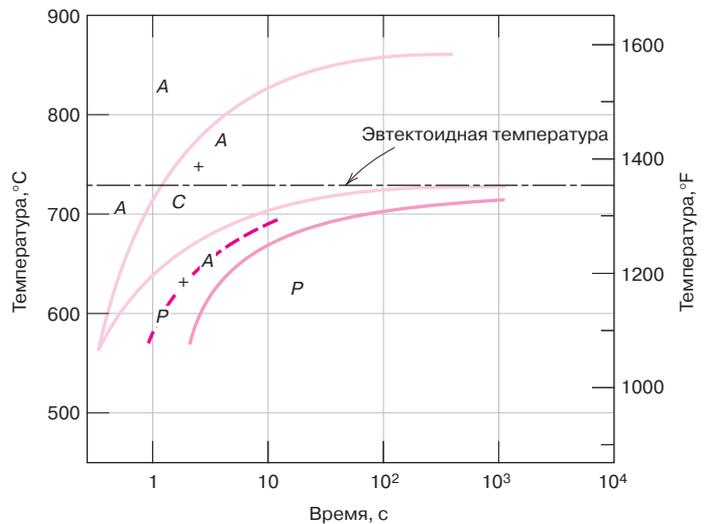


Рис. 11.16. Диаграмма изотермических превращений для сплава железо–углерод, содержащего 1,13% вес. углерода. *A* – аустенит; *C* – проэвтектоидный цементит; *P* – перлит. (Займствовано из H. Boyer (редактор) *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 33.)

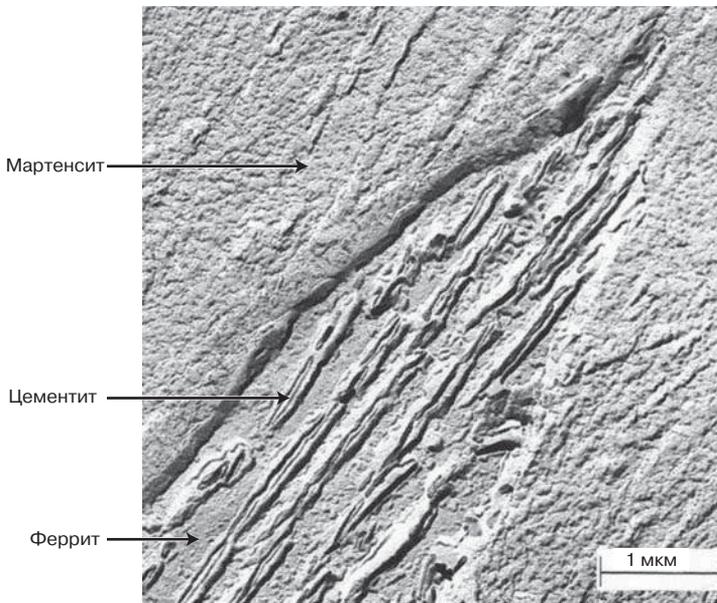


Рис. 11.17. Просвечивающая электронная микрофотография, на которой видна структура фазы бейнита. Зерна бейнита располагаются от левого нижнего угла до верхнего правого угла снимка. Они образованы вытянутыми и игольчатыми частицами Fe_3C в матрице феррита. Фаза, окружающая зерна бейнита, это мартенсит. (Воспроизведено с разрешения *Metals Handbook, 8th Edition, Vol. 8. Metallography, Structure and Phase Diagrams, American Society for Metals, Materials Part, OH, 1973.*)

этой микрофотографии обозначены различные фазы. Кроме того, фаза, окружающая игольчатые структурные элементы, это мартенсит; данная структура будет обсуждаться в последующем разделе. Следует также отметить, что при образовании бейнита отсутствует проэвтектоидная фаза.

Кинетика (температурно-временная зависимость) превращения бейнита также может быть представлена в виде диаграммы изотермических превращений. Переход происходит при температурах ниже тех, при которых образуется перлит. Кривые, представляющие начало, завершение и полупериод превращения, представляют собой просто продолжение диаграмм, построенных для превращения перлита, как это показано на рис. 11.18. Представлен-

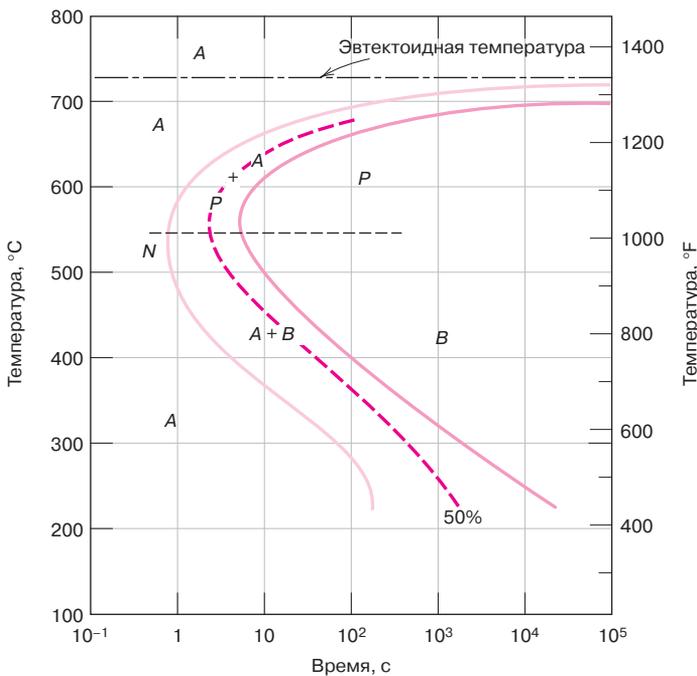


Рис. 11.18. Диаграмма изотермических превращений сплава железо–углерод эвтектоидного состава, включающая как превращение аустенита в перлит ($A-P$), так и аустенита в бейнит ($A-B$) (заимствовано из *H. Boyer* (редактор) *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams, American Society for Metals, 1977, p. 28.*)

ные диаграммы для сплава железо–углерод эвтектоидного состава продолжены на этом рисунке в сторону более низких температур. Все эти кривые имеют С-образную форму и «носик» в точке *N*, в которой скорость превращения максимальна. Как можно видеть, в то время как перлит образуется выше «носика», т. е. в температурной области между 540 и 727 °С (от 1000 до 1341 °F), то в области температур между 215 и 540 °С (от 420 до 1000 °F) в результате превращения получается бейнит.

Следует заметить, что процессы образования перлита и бейнита конкурируют между собой, и если часть сплава уже превратилась либо в перлит, либо в бейнит, формирование другого микрокомпонента становится невозможным без повторного нагрева с образованием аустенита.

Сфероидиты

Если сплав, в котором образовалась микроструктура перлитного или бейнитного типа, нагревается и выдерживается ниже эвтектоидной температуры в течение достаточно длительного времени — например при 700 °С (1300 °F) в течение 18–24 ч, то образуется микроструктура иного типа, называемая **сфероидитом** (рис. 11.19).

В этом случае вместо чередующихся слоев феррита и цементита или же микроструктуры, характерной для бейнита, фаза Fe_3C выделяется в виде вкраплений почти сферической формы, распределенных в непрерывной матрице α -фазы. Это превращение происходит вследствие дополнительной диффузии углерода без изменений состава или относительного содержания фаз феррита и цементита. Микрофотография на рис. 11.20 демонстрирует структуру перлитной стали, в которой произошло частичное образование сфероидитов. Движущей силой этого процесса является уменьшение площади межфазной границы между α и Fe_3C фазами.

Кинетика образования сфероидитов не рассматривалась при построении диаграммы изотермического превращения.

Контрольный вопрос 11.1

Какая микроструктура более устойчива — перлитная или сфероидитная? Объясните, почему.

сфероидиты

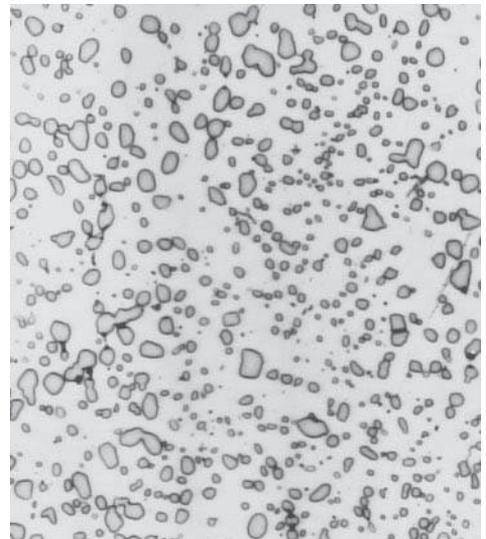


Рис. 11.19. Микрофотография стали со сфероидитной структурой. Маленькие вкрапления — это цементит. Непрерывная фаза образована α -ферритом. Увеличение $\times 1000$. (Фотография 1971 г. представлена *United States Steel Corporation*.)

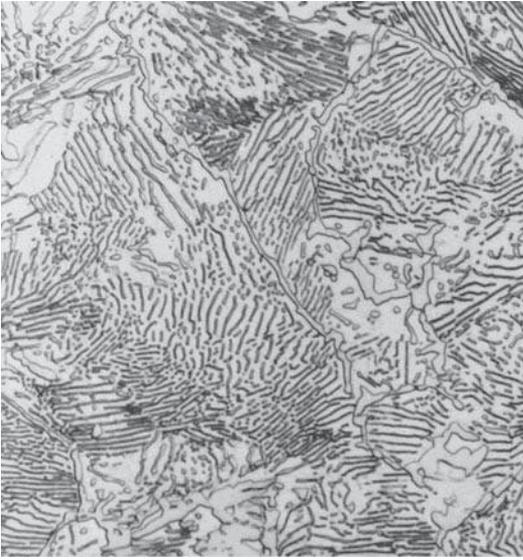


Рис. 11.20. Микрофотография перлитной стали, в которой частично произошло образование сфероидитов. Увеличение $\times 1400$. (Фотография представлена *United States Steel Corporation*.)

Мартенсит

При быстром охлаждении (или закалке) сплава железо–углерод с аустенитной структурой до сравнительно низких температур (порядка температуры окружающей среды) может образоваться еще один микрокомпонент, называемый **мартенситом**.

Мартенсит — это неравновесная однофазная структура, которая формируется при бездиффузионном превращении аустенита. Ее можно трактовать как структуру, которая представляет собой продукт превращения, возникший вследствие конкуренции процессов образования перлита и бейнита. Мартенситная структура появляется тогда, когда скорость охлаждения достаточно высока, чтобы предотвратить диффузию углерода. Если бы диффузия могла произойти, то это привело бы к образованию фаз феррита и цементита.

В действительности, механизм мартенситного превращения не вполне ясен. Можно полагать, что при этом превращении большое число атомов совершают кооперативное движение, и при этом соседние атомы лишь незначительно смещаются друг относительно друга. Вследствие этого гранецентрированная решетка аустенита переходит в объемно центрированную тетрагональную структуру мартенсита. Единичная ячейка такой кристаллической структуры (рис. 11.21) представляет собой просто объемно центрированный куб, у которого одна из сторон несколько вытянута в одном направлении. Эта структура, очевидно, отлична от объемно центрированной структуры феррита.

В мартенсите все атомы углерода сохраняются на своих местах, выступая как межструктурные внедрения. Таким образом, они образуют пересыщен-

мартенсит

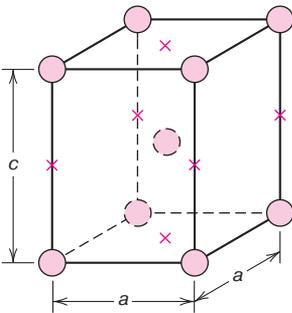


Рис. 11.21. Объемно центрированная тетрагональная ячейка в мартенситной стали. Кружочками показано положение атомов железа, и крестиками — возможные места, занимаемые атомами углерода. В тетрагональной ячейке $c > a$

Рис. 11.22. Микрофотография, демонстрирующая мартенситную структуру. Игольчатые зерна — это фаза мартенсита. А белые области — аустенит, который не успел претерпеть превращение при быстром охлаждении. Увеличение 1220. (Фотография предоставлена *United States Steel Corporation*.)



ный твердый раствор, который, в принципе, способен к быстрому превращению в другие структуры, если поднять температуру до уровня, при котором становится заметным процесс диффузии. Тем не менее, мартенситная структура многих сталей сохраняется при комнатной температуре неограниченно долгое время.

Мартенситное превращение не уникально только для сплавов железа с углеродом. Аналогичные явления были обнаружены и для других сплавов, в которых возможны частичные бездиффузионные превращения.

Поскольку мартенситное превращение не связано с диффузионными процессами, оно происходит практически мгновенно. Зерна мартенситной структуры образуются и растут с очень высокой скоростью — со скоростью звука в мартенситной матрице. Поэтому можно считать, что во всех практически важных случаях мартенситный переход не зависит от времени.

Зерна мартенситной структуры имеют вид плоскостей или иголок, как показано на рис. 11.22. Белая часть изображения на этом рисунке — это аустенит (остающаяся не превращенной при быстром охлаждении фаза аустенита). Как уже упоминалось, мартенсит может сосуществовать с другими микрокомпонентами структуры, например, перлитом.

Поскольку мартенсит представляет собой неравновесную структуру, ему нет места на фазовой диаграмме системы железо — карбид железа на рис. 10.28. Однако переход из аустенита в мартенсит показан на диаграмме изотермического превращения. Поскольку мартенситное превращение бездиффузионное и происходит мгновенно, оно не может изображаться так же, как перлитная или бейнитная реакции. На рис. 11.23 начало мартенситного превращения представлено в виде горизонтальной линии, обозначенной индексом *M*. Две другие — горизонтальная и пунктирная — линии, обозначенные как *M* (50%) и *M* (90%), показывают степень превращения аустенита в мартенсит. Температуры, при которых располагаются эти линии, варьируются в зависимости от состава сплава. Но они, тем не менее, должны располагаться достаточно низко с тем, чтобы исключить возможность диффузии углерода¹.

Горизонтальное расположение этих линий указывает на то, что мартенситное превращение происходит независимо от временного фактора, и явля-

¹ Сплав, для которого показана микрофотография на рис. 11.22, не является сплавом железа с углеродом эвтектоидного состава. Более того, температура, при которой происходит 100%-ное мартенситное превращение, лежит ниже комнатной температуры. А поскольку эта микрофотография получена при комнатной температуре, на ней видно некоторое количество сохранившейся (не превращенной) аустенитной фазы.

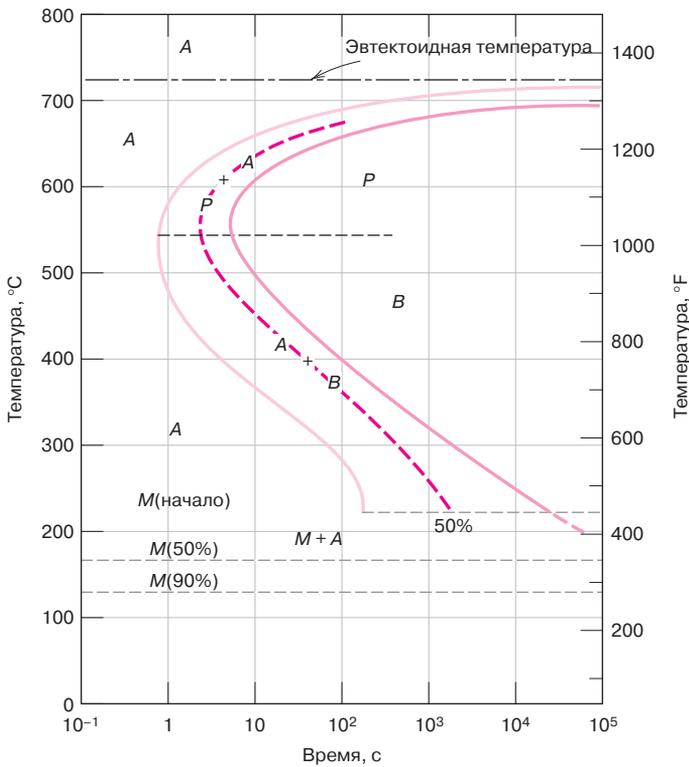


Рис. 11.23. Полная диаграмма изотермического превращения для сплава железа с углеродом эвтектоидного состава. *A* – аустенит; *B* – бейнит; *M* – мартенсит; *P* – перлит

ется функцией только от температуры, до которой сплав быстро охлаждается (или закаляется). Переходы такого типа называют **атермическими превращениями**.

атермическое превращение

Рассмотрим сплав эвтектоидного состава, который быстро охлаждается от температуры, превышающей 727 °С (1341 °F), до, скажем, температуры 165 °С (330 °F). Из диаграммы изотермических превращений, показанной на рис. 11.23, видно, что 50% аустенита при таком режиме охлаждения мгновенно превращаются в мартенсит. И сколь бы долго впоследствии сплав не выдерживался при этой температуре, никаких дальнейших превращений не происходит.

Добавление в железо-углеродные сплавы иных элементов (например, Сг, Ni, Мо или W) может привести к значительным изменениям положения и формы диаграмм изотермических превращений.

Возможные изменения состоят в следующем:

- 1) смещение в сторону более длительных периодов времени положения «носика» на диаграмме перехода из аустенита в перлит (а также и «носика», связанного с проэвтектоидной фазой, если она существует);
- 2) появление отдельного «носика», связанного с образованием фазы бейнита.

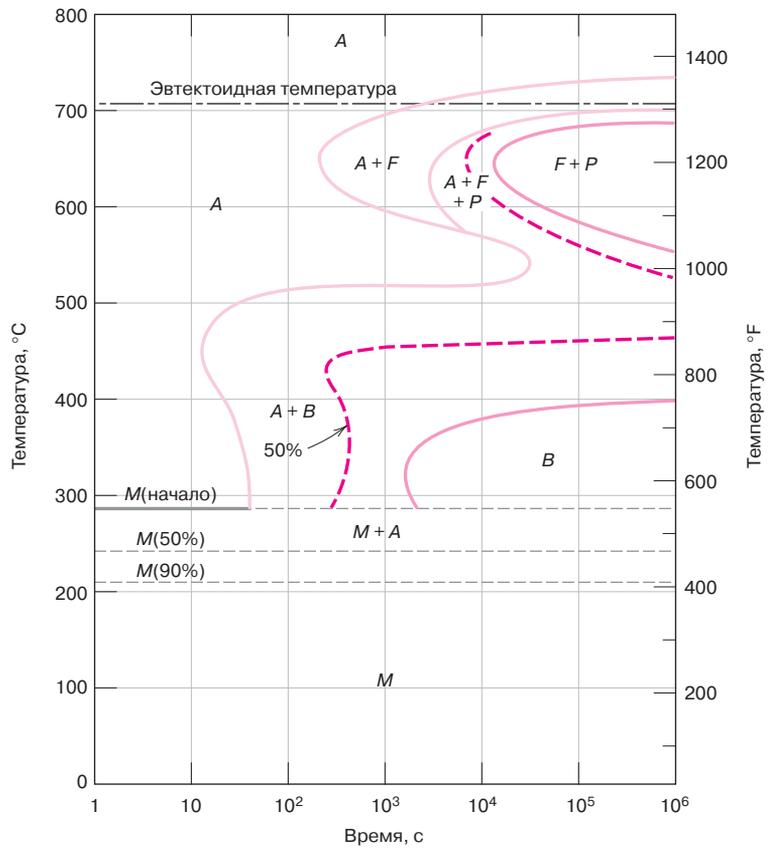
Эти изменения можно обнаружить, сравнивая рис. 11.23 и 11.24, которые построены для сплавов железо–углерод и легированного сплава соответственно.

Стали, в которых углерод является основным компонентом сплава, называют **черными металлами**, а стали, содержащие другие элементы, включая перечисленные выше, в значительных концентрациях, называют **легированными сталями**.

простые черные металлы
легированные стали

Более подробному обсуждению классификации и свойств сплавов на основе железа посвящена глава 13.

Рис. 11.24. Диаграмма изотермического превращения для легированной стали марки 4340. A – аустенит; B – бейнит; P – перлит; M – мартенсит; F – проэвтектоидный феррит (заимствовано из *H. Boyer* (редактор) *Atlas of isothermal Transformation and cooling Transformation Diagrams*, American Society for metals, 1977, p. 181)



Контрольный вопрос 11.2

Приведите два основных различия между мартенситным и перлитным превращениями

ЗАДАЧА 11.2. Определение микроструктуры для трех случаев изотермической термической обработки стали

Используя диаграмму изотермического отверждения сплава железо–углерод эвтектоидного состава (рис. 11.23), определите характер получаемой микроструктуры (природу и примерное содержание микрокомпонентов) небольшого образца, который был подвергнут перечисленным ниже режимам термической обработки.

Во всех случаях примите, что начальная температура образца была 760 °C (1400 °F) и что перед началом термической обработки образец выдерживался при этой температуре достаточно долго, чтобы сформировалась однородная аустенитная структура.

- Быстрое охлаждение до 350 °C (660 °F), затем выдержка при этой температуре в течение 10^4 с и последующая закалка охлаждением до комнатной температуры.
- Быстрое охлаждение до 250 °C (480 °F), затем выдержка при этой температуре в течение 100 с и последующая закалка охлаждением до комнатной температуры.
- Быстрое охлаждение до 650 °C (1200 °F), затем выдержка при этой температуре в течение 20 с, быстрое охлаждение до 400 °C (750 °F) с выдержкой при этой температуре в течение 10^3 с и последующая закалка охлаждением до комнатной температуры.

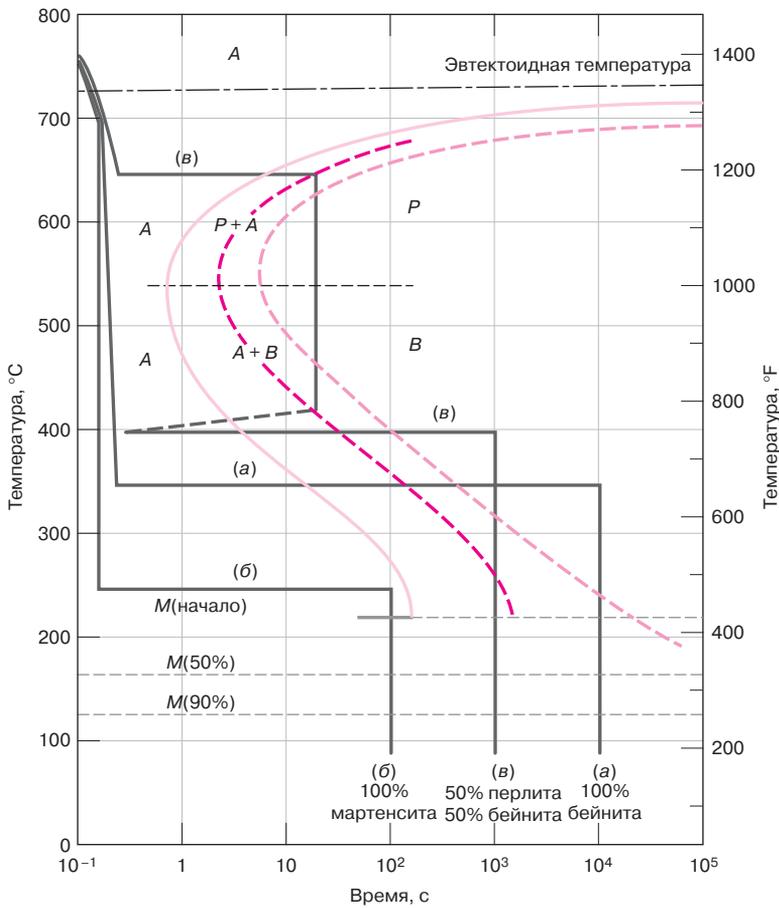


Рис. 11.25. Диаграмма изотермических превращений для сплава железо-углерод эвтектоидного состава, на которой показаны заданные режимы термической обработки (а), (б) и (в), согласно формулировке задачи 11.2

ЗАДАЧА 11.2 (продолжение)

Решение

Температурно-временные режимы термической обработки, описанные в формулировке задачи, показаны на рис. 11.25. В каждом случае начальное охлаждение происходит достаточно быстро для того, чтобы исключить любые превращения.

- При 350 °C происходит изотермический переход аустенита в бейнит; эта реакция начинается примерно через 10 с и полностью завершается за примерно 500 с. Поэтому за время (10⁴ с), заданное в формулировке задачи, образец на 100% переходит в фазу бейнита. В последующем, даже при завершающей закалке, никаких структурных превращений происходить не может, несмотря на то что линия закалки пересекает область мартенсита на диаграмме.
- В этом случае требуется примерно 150 с при температуре 250 °C для того, чтобы началось превращение бейнита, так что через 100 с образец все еще полностью, на 100%, обладает структурой аустенита. При последующем охлаждении образца, когда пересекается мартенситная область, начиная с температуры примерно 215 °C, все большая часть аустенита мгновенно превращается в мартенсит. Этот процесс полностью завершается при достижении комнатной температуры, так что микроструктура образца в конце процесса закалки на 100% состоит из мартенсита.

ЗАДАЧА 11.2 (окончание)

в) При изотермической выдержке образца при 650 °С перлит начинает образовываться через 7 с. В течение 20 с только примерно 50% структуры образца переходит в фазу перлита. Быстрое охлаждение образца до 400 °С, происходящее вдоль вертикальной линии на диаграмме, практически никак не сказывается на переходе оставшегося аустенита в перлит или бейнит, даже несмотря на то что линия охлаждения проходит через области перлита и бейнита на диаграмме. При 400 °С отсчет времени начинается сначала (рис. 11.25), поэтому по истечении 10³ с все оставшиеся 50% аустенита полностью превращаются в бейнит. При дальнейшей закалке — охлаждении до комнатной температуры — никакие дальнейшие структурные преобразования невозможны, поскольку не осталось аустенита. Поэтому микроструктура полученного в конце термообработки образца состоит на 50% из перлита и на 50% из бейнита.

Контрольный вопрос 11.3

Сделайте копию диаграммы изотермического превращения для сплава железо–углерод эвтектического состава (рис. 11.23) и затем покажите на ней, каким образом можно получить материал, состоящий на 100% из мелкозернистого перлита.

11.6. ДИАГРАММА ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ОХЛАЖДЕНИИ

Режим изотермической температурной обработки не слишком удобен с практической точки зрения, поскольку в этом случае требуется очень быстро охладить сплав, а затем поддерживать высокую температуру. В большинстве случаев термической обработки сталей используют режимы, в которых материал подвергается непрерывному охлаждению до комнатной температуры. Диаграммы изотермических превращений справедливы только при условии поддержания постоянной температуры. Для того чтобы понять, что происходит при непрерывном изменении температуры, необходимо модифицировать эти диаграммы.

При непрерывном охлаждении значения времени, требуемого для начала и завершения реакции, увеличиваются. Поэтому изотермические кривые смещаются в сторону больших времен и более низких температур, как это показано на рис. 11.26 для сплава железо–углерод эвтектоидного состава.

**диаграмма превращений
при непрерывном
охлаждении**

Графическое изображение таких модифицированных диаграмм для кривых, представляющих начало и завершение реакций, называют **диаграммами превращения при непрерывном изменении температуры**. В процессе термической обработки такого типа можно варьировать скорость охлаждения. Так, на рис. 11.27 показаны две кривые, соответствующие умеренно быстрому и медленному охлаждению стали эвтектоидного состава. Превращение начинается в момент, соответствующий пересечению кривой охлаждения с графиком, представляющим условия начала превращения, продолжается до тех пор, пока кривая охлаждения не пересечет график, отвечающий условию завершения превращения. Микроструктуры материала, получаемые при умеренно быстром и медленном охлаждении на рис. 11.27, состоят из мелко- и крупнозернистого перлита соответственно.

Обычно бейнит не образуется, если сплав эвтектоидного состава или любой иной сплав черного металла непрерывно охлаждается до комнатной температуры. Это происходит вследствие того, что за то время, когда мог бы

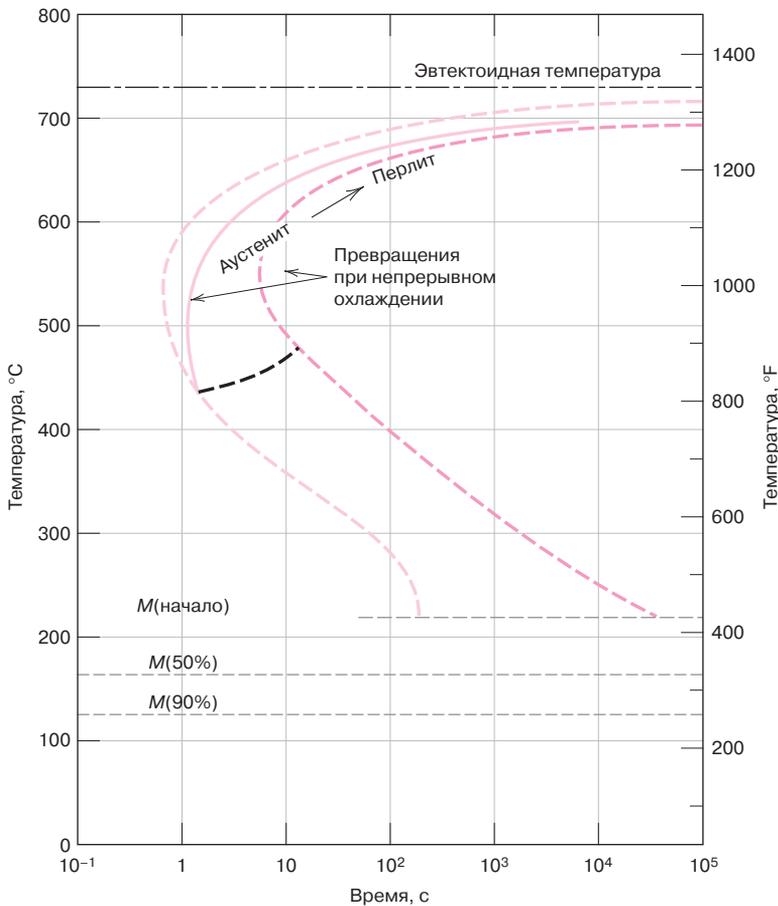


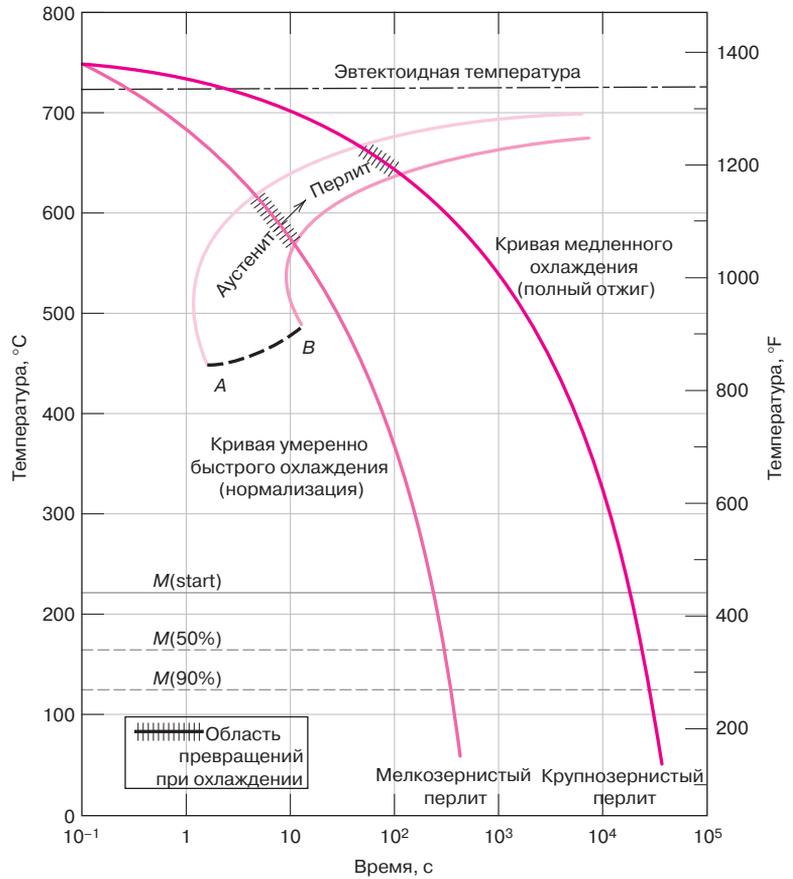
Рис. 11.26. Совмещение диаграмм изотермических превращений и превращений при непрерывном изменении температуры для сплава железо-углерод эвтектоидного состава (заимствовано из *H. Boyer* (редактор) *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 376.)

образоваться бейнит, весь аустенит переходит в фазу перлита. Поэтому область, в которой происходит превращение аустенита в перлит, завершается до «носика», как показано на рис. 11.27 в виде кривой *AB*. При любом режиме охлаждения, пересекающем линию *AB* (рис. 11.27), превращение завершается в точке пересечения. При продолжении охлаждения непрореагировавшая часть фазы аустенита переходит в мартенсит при пересечении линии *M* (начало).

Что касается представления мартенситного превращения на этой диаграмме, то линии *M* (начало), *M* (50%) и *M* (100%) отвечают одним и тем же температурам, что и при изотермическом, и при непрерывном охлаждении. Это можно проверить, сопоставляя рис. 11.23 и 11.26 для сплава эвтектоидного состава.

При использовании режима непрерывного охлаждения стального сплава существует критическая скорость закалки, такая, что при соответствующей минимальной скорости охлаждения образуется полностью мартенситная структура. Линия, представляющая критическую скорость охлаждения, при ее наложении на диаграмму превращений при непрерывном охлаждении проходит непосредственно мимо «носика», отвечающего за образование перлита, как это показано на рис. 11.28. Из этого рисунка также видно, что при скоростях охлаждения, превышающих критическое значение, может существовать только фаза мартенсита. Далее, существует область скоростей охлаждения, в которой образуется как перлит, так и мартенсит. И наконец, при очень малых скоростях охлаждения формируется полностью перлитная структура.

Рис. 11.27. Кривые умеренно быстрого и медленного изменения температуры, наложенные на диаграмму превращений при непрерывном охлаждении для сплава железо–углерод эвтектоидного состава



Углерод и другие легирующие элементы также смещают «носики», отвечающие образованию перлита (как и проэвтектической фазы) и бейнита в сторону более длительных времен, что уменьшает критическую скорость охлаждения. Следует подчеркнуть, что одна из задач легирования сталей состоит в способствовании образованию мартенсита, так что полностью мартенситная структура может образовываться в изделиях со сравнительно толстым поперечным сечением.

На рис. 11.29 показана диаграмма превращений при непрерывном охлаждении для того же стального сплава, для которого на рис. 11.24 представлена диаграмма изотермических превращений. Наличие «носика» в области бейнита свидетельствует о возможности образования этой фазы при термической обработке в режиме непрерывного охлаждения. Несколько наложенных на диаграмму кривых охлаждения показывают существование критической скорости охлаждения, а также поведение материала при превращениях, микроструктуру получаемого, в конечном счете, сплава и роль скорости охлаждения.

Интересно заметить, что критическая скорость охлаждения понижается даже в присутствии углерода. В действительности, железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода менее 0,25 %вес. при термической обработке обычно не образуют мартенсита, поскольку для этого потребовались бы чрезвычайно высокие скорости охлаждения, выходящие за рамки практического интереса.

К числу других легирующих элементов, которые представляют интерес для термической обработки сталей, относятся хром, никель, молибден,

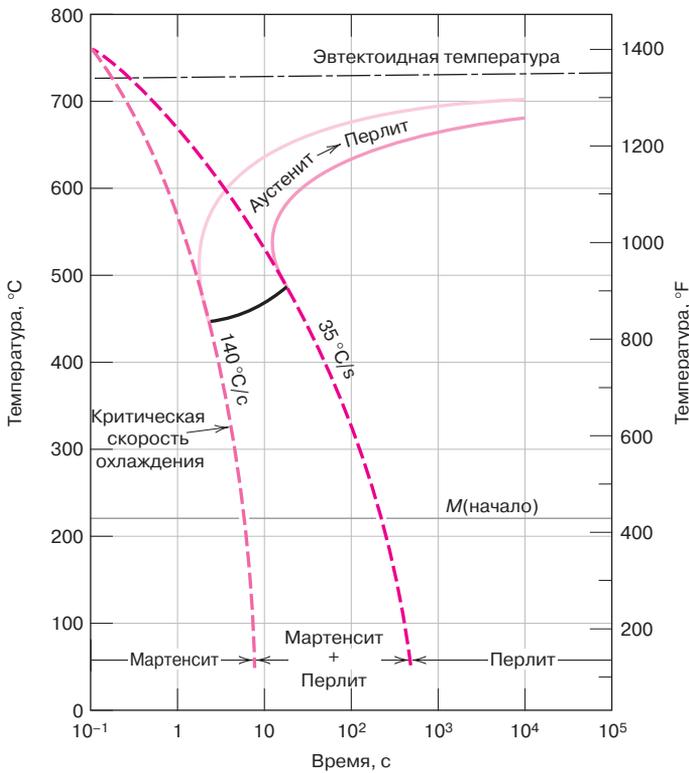


Рис. 11.28. Диаграмма превращений при непрерывном охлаждении для сплава железо–углерод эвтектоидного состава, на которую наложены кривые охлаждения: демонстрация зависимости микроструктуры от превращений, происходящих при охлаждении

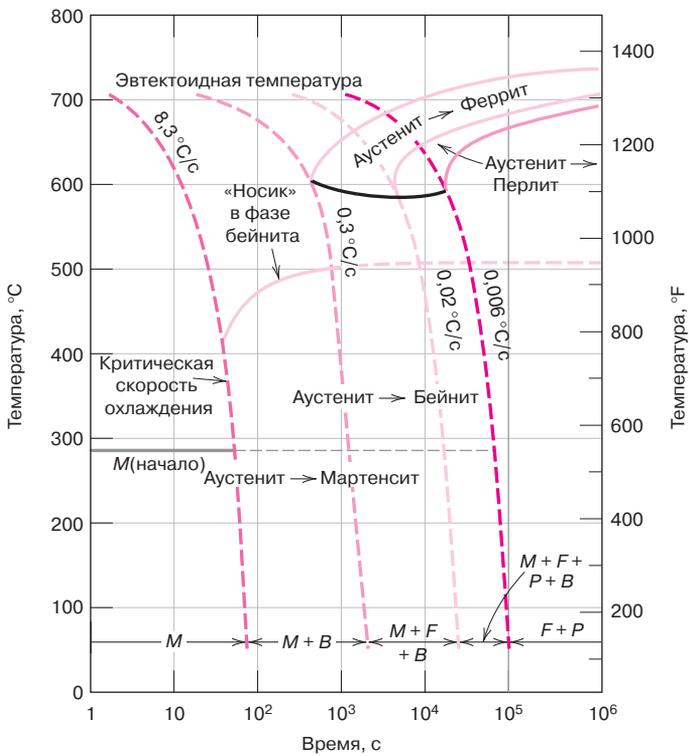


Рис. 11.29. Диаграмма превращений при непрерывном охлаждении для стального сплава марки 4340, на которую наложены несколько кривых охлаждения: демонстрация зависимости микроструктуры получаемого материала от превращений, происходящих в процессе охлаждения (заимствовано из H.E. McGannon (редактор) *The Making, Shaping and Treating of Steel*, 9th Edition, United State Steel Corporation, Pittsburg, 1971, p. 1096.)

магний, кремний и вольфрам. Однако все эти элементы в процессе закалки должны находиться в форме твердого раствора в аустените.

Суммируя сказанное выше в отношении диаграммы превращений при изотермическом и непрерывном охлаждении, можно сказать, что в некотором смысле это тоже фазовые диаграммы, к которым в качестве еще одного параметра добавлено время. Каждая из таких диаграмм строится для сплавов определенного состава, и в качестве переменных здесь выступают температуры и время. Эти диаграммы позволяют предсказывать, какая микроструктура образуется в течение выбранного времени как при постоянной температуре, так и в различных режимах непрерывного охлаждения соответственно.

Контрольный вопрос 11.4

Кратко опишите простейший режим термической обработки при непрерывном охлаждении сплава 4340, который бы позволил перейти от структуры (мартенсит + бейнит) к структуре (феррит + перлит)

11.7. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С УГЛЕРОДОМ

Ниже будут обсуждаться механические свойства сплавов железа с углеродом, основываясь на рассмотренных выше особенностях их микроструктуры, а именно мелко- и крупнозернистом перлите, сфероидите, бейните, мартенсите. Во всех случаях, за исключением мартенситной структуры, в материале присутствуют две фазы (т. е. феррит и цементит), основной целью здесь является установление соответствия между свойствами материала и его микроструктурой, существующей в различных сплавах.

Перлит

Цементит — структура, гораздо более твердая и более хрупкая по сравнению с ферритом. Поэтому, увеличивая относительное содержание Fe_3C в сплаве при сохранении неизменным содержания всех остальных микрокомпонентов, можно получить более твердый и прочный материал. Это показано на рис. 11.30, *а*, на котором представлены зависимости прочности, предела текучести, а также числа твердости по Бринеллю от содержания углерода в сплаве (что эквивалентно весовой доле карбида железа). Как видно, все три параметра возрастают при увеличении содержания углерода в сплаве. Поскольку цементит — это хрупкий компонент, увеличение его содержания приводит к уменьшению как пластичности, так и ударной прочности (или ударной энергии разрушения). Эти эффекты показаны на рис. 11.30, *б* для той же самой перлитной стали.

Толщина слоев для каждой из фаз — феррита и цементита — влияет на механические свойства материала. Мелкозернистый перлит более жесткий и обладает большей прочностью по сравнению с крупнозернистым перлитом, как это видно из сравнения двух верхних кривых на рис. 11.31, *а*, где в качестве аргумента использовано содержание углерода в сплавах.

Причины наблюдаемых зависимостей связаны с явлениями, происходящими на границе раздела α - Fe_3C фаз. Прежде всего следует отметить большую степень адгезии фаз на границе раздела. Поэтому более жесткая и прочная фаза цементита резко ограничивает деформации более мягкой фазы феррита в областях, примыкающих к границам раздела. В этом смысле цементит усиливает феррит. Степень такого усиления существенно выше для мелкозернистого перлита, поскольку в этом случае больше площадь межфазной границы на единицу объема материала. Кроме того, границы раздела фаз играют роль барьера для перемещения дислокаций в том же смысле, что и границы зерен (раздел 8.9). В мелкозернистой структуре перлита содер-

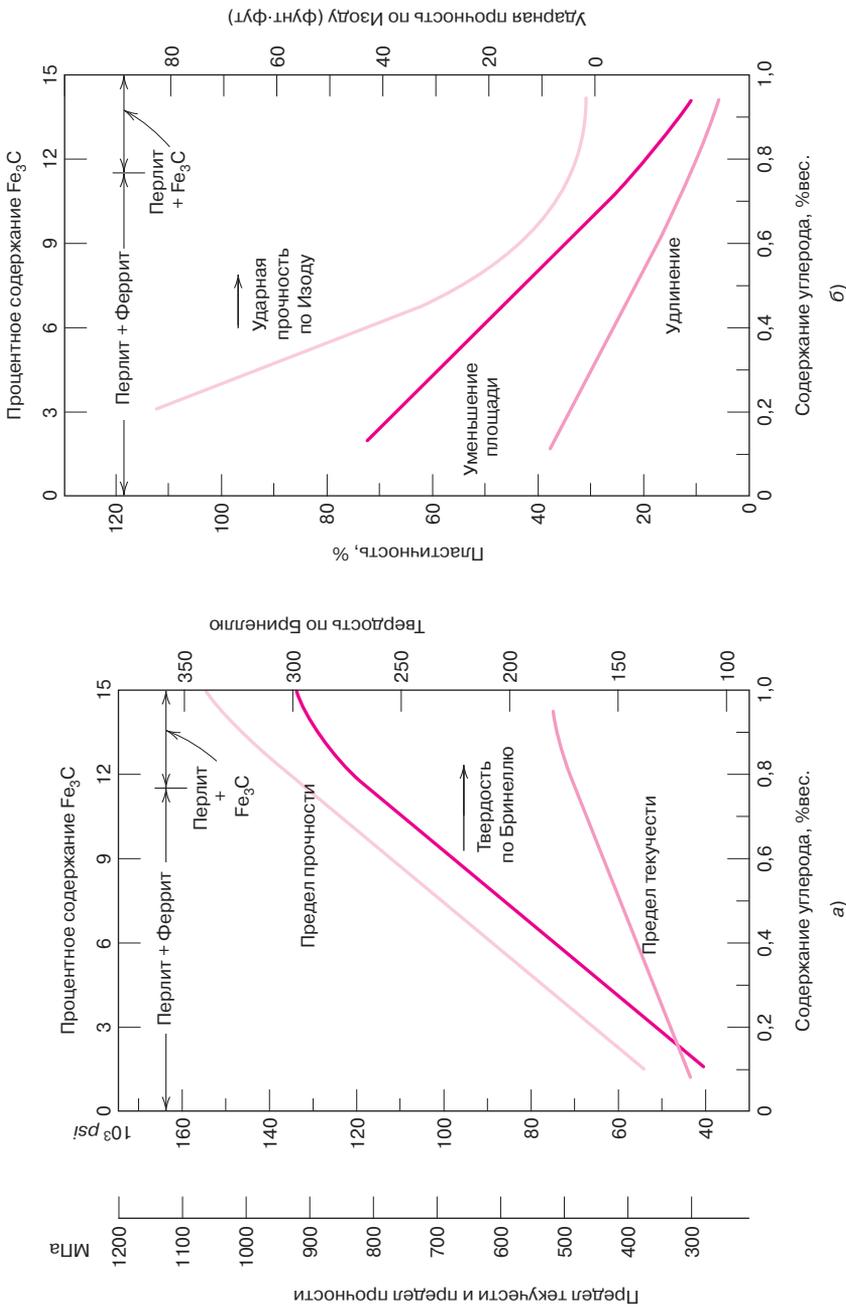


Рис. 11.30. а — зависимости прочности, предела текучести и твердости по Бринеллю от содержания углерода в черных металлах, в которых микроструктура образована перлитом; б — пластичность (в % от относительного удлинения (EL)) и ударная прочность по Изоду от содержания углерода в черных металлах, в которых микроструктура образована перлитом. (Данные заимствованы из *Metal Handbook. Heat Treating, Vol. 4, 9th Edition, V. Masseria (Managing Editor), American Society for Metals, 1981, p. 9.*)

жится большее число границ, через которые должна пройти дислокация при пластическом деформировании. Поэтому большая степень усиления и дополнительные ограничения при перемещении дислокаций в мелкозернистом перлите обеспечивают его большую твердость и прочность.

Крупнозернистый перлит более пластичен, чем перлит с мелкозернистой структурой, что иллюстрирует сравнение двух кривых на рис. 11.31, б, которые представляют зависимость относительного изменения площади от содержания углерода в сплавах для двух сопоставляемых структур. Такое поведение является следствием больших ограничений пластических деформаций в мелкозернистом перлите.

Сфероидит

Другие элементы микроструктуры также связаны с формой и распределением фаз. В этом отношении очевидно, что фаза цементита образует структурные элементы существенно иной формы и упаковки в перлите и сфероидитах (рис. 11.15 и 11.19).

Сплавы, в которых микроструктура образована перлитом, характеризуются большей прочностью и твердостью по сравнению со сплавами, обладающими сфероидитной структурой. Это видно из рис. 11.31, а, на котором сопоставлены значения твердости как функции содержания углерода в сплавах, структура которых либо перлитная различных типов, либо сфероидитная. Наблюдаемое поведение этих сплавов опять-таки обусловлено эффектом усиления, обусловленным затруднениями при передвижении дислокаций

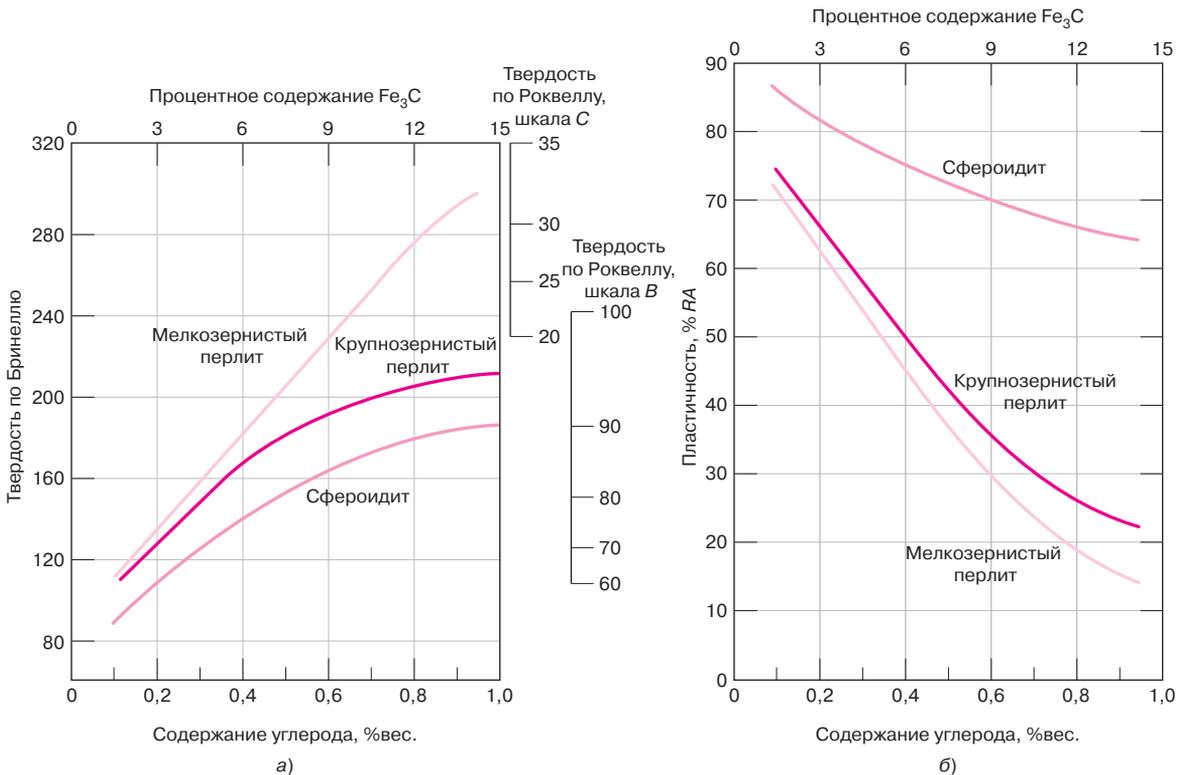


Рис. 11.31. а — твердость по Бринеллю и по Роквеллу для черных металлов в зависимости от содержания углерода: сопоставляются свойства мелко- и крупнозернистой структуры перлита и сфероидитной структуры; б — пластичность (выраженная в %RA) для черных металлов в зависимости от содержания углерода: сопоставляются свойства мелко- и крупнозернистой структуры перлита и сфероидитной структуры. (Данные заимствованы из *Metal Handbook: Heat Treating, Vol. 4, 9th Edition, V. Masseria (Managing Editor), American Society for Metals, 1981, p. 9 and 17.*)

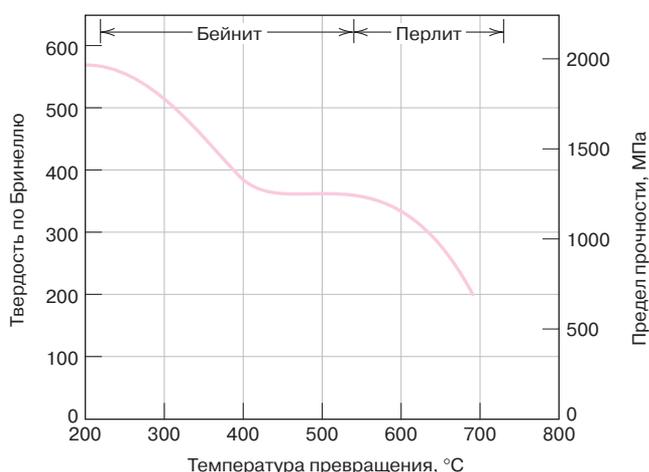


Рис. 11.32. Зависимости предела прочности при растяжении и твердости по Бринеллю (при комнатной температуре) от температуры изотермического превращения для сплава железо–углерод эвтектоидного состава. Данные представлены для того температурного диапазона, в котором происходит образование бейнита и перлита. (Займствовано из *E.S. Davenport, «Isothermal Transformation in Steel», Trans. ASM, 27, 1939, p. 846.*)

через границу феррит–цементит, как это обсуждалось выше. В сфероидитной структуре площадь граничных поверхностей, отнесенная к единице объема, меньше, чем в других рассматриваемых случаях. Поэтому перемещение дислокаций через межфазную границу осуществляется несколько более свободно, что приводит к тому, что материал получается более мягким и менее прочным. Фактически сплавы со сфероидитной структурой самые мягкие и самые слабые из всех стальных сплавов.

Как и следовало ожидать, сфероидитные сплавы исключительно пластичны, намного больше, чем сплавы с мелко- и крупнозернистой структурой (рис. 11.31, б). К тому же они характеризуются наибольшей ударной вязкостью, поскольку вероятность встречи любой образующейся трещины, распространяющейся в пластичной матрице феррита, с хрупкими частицами цемента очень мала.

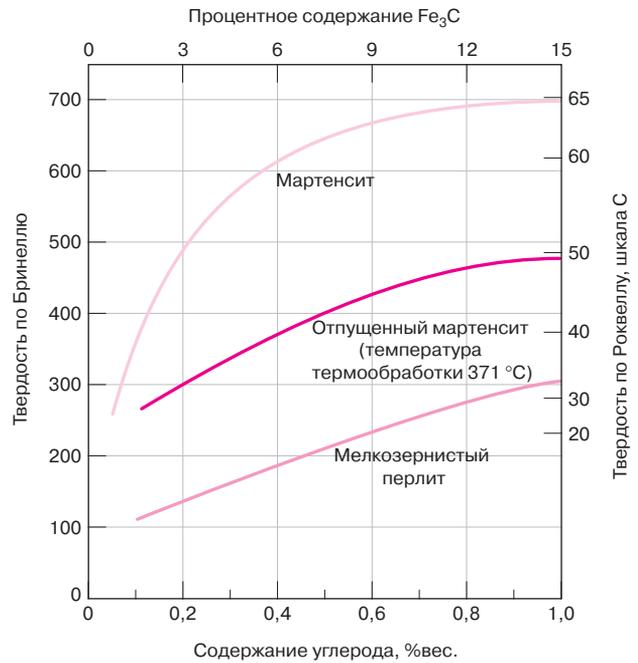
Бейнит

Бейнитные стали обладают крайне мелкомасштабной структурой (т. е. образованной очень мелкими частичками α -феррита и Fe_3C), поэтому они, в общем случае, более прочные и более твердые по сравнению с перлитными сталями. При этом они обладают оптимальным сочетанием прочности и пластичности. На рис. 11.32 представлены данные, иллюстрирующие влияние температуры превращения на предел прочности и твердость сплавов железо–углерод эвтектоидного состава в той области температур, в которой образуются перлит и бейнит (в соответствии с диаграммой изотермического превращения для этого сплава (показанной на рис. 11.18)). Температурные области образования различных структур показаны в верхней части рисунка.

Мартенсит

Из всех возможных структур, которые могут быть созданы в стали данного состава, мартенситная структура обладает наибольшей прочностью и твердостью, а также наибольшей хрупкостью и минимальной пластичностью. Твердость мартенситной стали зависит от содержания углерода вплоть до концентрации порядка 0,6 %вес., как это показано на рис. 11.33. На этом рисунке изображены зависимости твердости сталей с мартенситной и мелкозернистой перлитной структурой в зависимости от весового содержания углерода (верхняя и нижняя кривые, соответственно). В отличие от перлитных сталей, прочность и твердость мартенсита не связана с микроструктурой. В значительно большей степени эти характеристики материала обусловлены эффективностью влияния атомов углерода, располагающихся в пространстве между атомами в кристаллической решетке, на торможение движения

Рис. 11.33. Зависимость твердости (при комнатной температуре) от содержания углерода для черных металлов со структурой мартенсита, мартенсита, отпущенного при 371 °C (700 °F) и перлита. (Займствовано из *Edgar C. Bain, Functions of the Alloying Elements in Steel, American Society for Metals, 1939, p. 36, and R.A. Grange, C.R. Hribal and L.F. Porter, Metal. Trans, A, Vol. 8A, p. 1776.*)



дислокаций (т. е. это эффект образования твердого раствора, обсуждавшийся в разделе 8.10), а также небольшим числом плоскостей скольжения, по которым перемещаются дислокации, в объемно-центрированной тетрагональной решетке.

Плотность аустенита несколько выше, чем мартенсита. Поэтому в процессе фазового превращения при закалке происходит некоторое увеличение общего объема. Поэтому крупные изделия при их быстрой закалке могут растрескиваться из-за образования внутренних напряжений. Это представляет собой реальную техническую проблему, особенно для сплавов с содержанием углерода, превышающим 0,5 %вес.

Контрольный вопрос 11.5

Расположите перечисленные ниже сплавы железа с углеродом в соответствии с их микроструктурой в порядке убывания прочности:

- 0,25 %вес. углерода, сфероидитная структура;
- 0,25 %вес. углерода, крупнозернистая перлитная структура;
- 0,60 %вес. углерода, мелкозернистая перлитная структура;
- 0,60 %вес. углерода, крупнозернистая перлитная структура.

Объясните ваш ответ.

Контрольный вопрос 11.6

Объясните, какие условия термической обработки в изотермическом режиме необходимы для стали эвтектоидного состава, если требуется получить материал с твердостью по Роквеллу 93 по шкале B.

11.8. ОТПУЩЕННЫЙ МАРТЕНСИТ

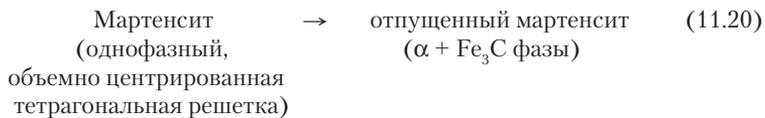
Мартенсит, полученный в результате закалки, очень жесткий материал и обладает столь высокой хрупкостью, что его в действительности нельзя использовать в большинстве практически важных случаев. Кроме того, внутренние

напряжения, возникающие в процессе закалки, ослабляют материал. Пластичность и сопротивление удару мартенсита могут быть существенно повышены, а внутренние напряжения устранены при термической обработке, называемой *отпуском*.

Отпуск мартенсита производится путем нагревания мартенситной стали до температур, лежащих несколько ниже эвтектидной температуры, и выдержки материала при этой температуре в течение заданного времени.

Обычно отпуск происходит в области температур от 250 до 650 °С (от 480 до 1200 °F). Однако внутренние напряжения могут устраняться даже при температуре порядка 200 °С (390 °F)

Процесс отпуска мартенсита основан на диффузии углерода при повышенных температурах. Соответствующую реакцию перехода к **отпущенному мартенситу** можно записать следующим образом:



отпущенный мартенсит

Реакция превращения мартенсита при его отпуске

т. е. однофазный мартенсит с объемно центрированной тетрагональной кристаллической решеткой, пересыщенный углеродом, превращается в отпущенный мартенсит, состоящий из устойчивых фаз феррита и цементита, как это показано на диаграмме железо – карбид железа.

Микроструктура отпущенного мартенсита образована исключительно маленькими и однородно распределенными в объеме частичками цементита, на фоне ферритной матрицы. Эта структура подобна структуре сфероидита за исключением того, что частички цементита гораздо более мелкие. Электронная микрофотография, сделанная под очень большим увеличением, иллюстрирует структуру отпущенного мартенсита (рис. 11.34).

Отпущенный мартенсит почти такой же твердый и прочный материал, как исходный мартенсит, но у него существенно улучшена пластичность и ударная прочность. Например, на рис. 11.33, представляющем зависимость твердости от содержания углерода, средняя кривая построена для отпущенного мартенсита. Наблюдаемые высокие значения твердости и прочности обусловлены большой площадью межфазной поверхности, образующейся при контакте феррита и цементита с учетом того, что образовавшиеся многочисленные частички цементита обладают очень маленьким размером. Твердая фаза цементита действует в роли армирующего компонента по границам с фазой феррита, а также образует барьер на границе фаз, препятствующий перемещению дислокаций при пластическом деформировании материала. При этом непрерывная фаза феррита обладает очень высокой пластичностью

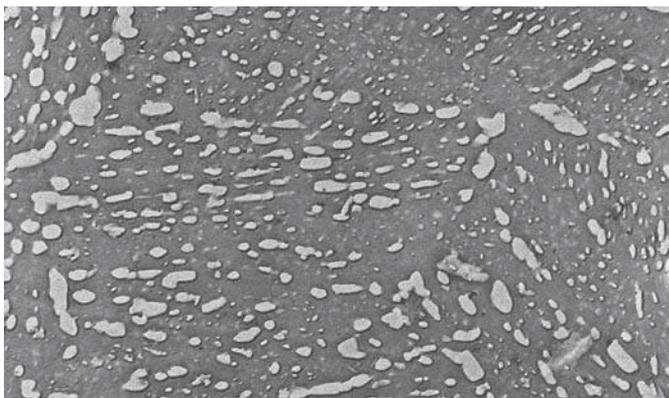
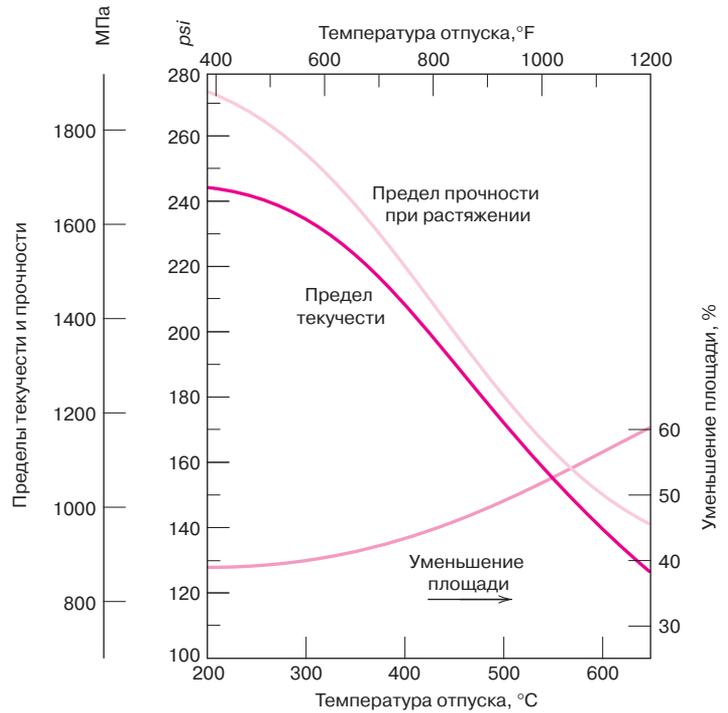


Рис. 11.34. Электронная микрофотография, представляющая структуру отпущенного мартенсита. Отпуск происходил при 594 °С (1100 °F). Маленькие вкрапления — частички цементита, матрица — α -феррит. Увеличение $\times 9300$. (United State Steel Corporation, 1971 г.)

Рис. 11.35. Зависимости прочности и предела текучести, а также пластичности (в % RA), измеренных при комнатной температуре, от температуры отпуска для стали марки 4340, закаленной в масле. (Воспроизведено из рисунка, любезно предоставленного Republic Steel Corporation).



и стойкостью к удару, что позволяет удачно сочетать два основных свойства материала в отпущенном мартенсите.

Размер частичек фазы мартенсита влияет на механические свойства отпущенного мартенсита. Увеличение размера частиц приводит к уменьшению поверхности между фазами феррита и цементита, в результате чего материал становится более мягким и менее прочным, т. е. возрастает пластичность и ударная прочность. Размер частичек фазы цементита зависит от режима термической обработки. Регулирование этого процесса производится путем варьирования температуры и времени обработки, причем в большинстве случаев технологический процесс отпуска реализуется в условиях постоянной температуры.

Поскольку диффузия атомов углерода играет важную роль в рассматриваемом процессе перехода мартенсита в отпущенный мартенсит, повышение температуры способствует ускорению диффузии и, следовательно, возрастанию скорости роста частичек фазы цементита и размягчению материала.

Зависимости предела текучести и прочности, а также пластичности от температуры отпуска мартенситной стали показаны на рис. 11.35. До начала этого процесса сталь была закалена в масле, что необходимо для создания мартенситной структуры. Время отпуска для каждой температуры было выбрано равным одному часу. Данные такого типа по влиянию отпуска на свойства материала обычно приводятся производителями стали.

Временная зависимость твердости при нескольких температурах показана на рис. 11.36 для стали эвтектоидного состава, закаленной в воде. Время представлено в логарифмическом масштабе. По мере продолжения процесса отпуска твердость снижается, что соответствует росту и коалесценции частиц цементита. При температурах отпуска, приближающихся к температуре эвтектоида 700 °C (1300 °F) и выдержке в течение нескольких часов, структура приближается к сфероидитной (рис. 11.19), в которой крупные

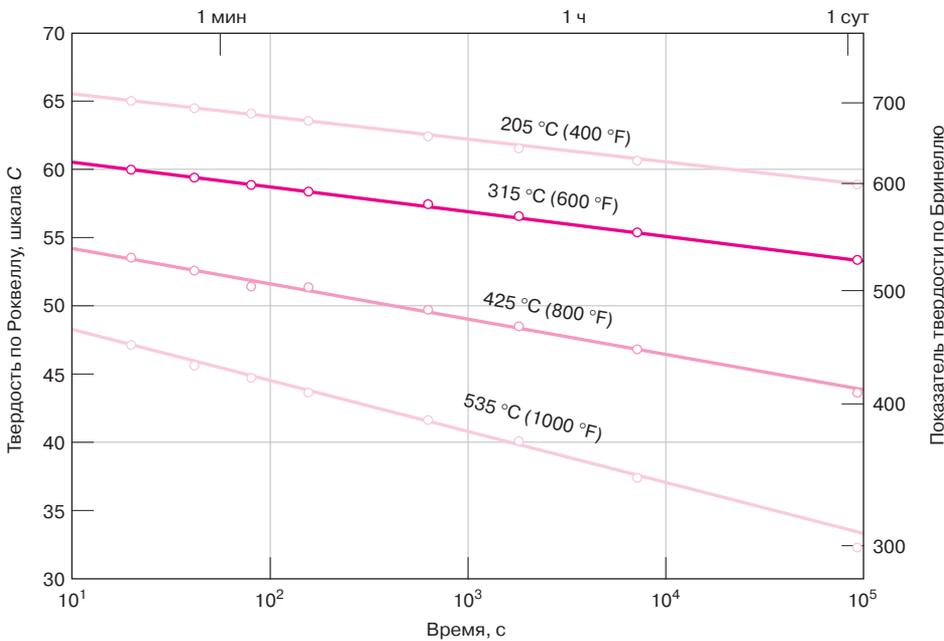


Рис. 11.36. Зависимость твердости, измеренной при комнатной температуре, от продолжительности отпуска эвтектического сплава железа с углеродом (марки 1080). (Воспроизведено из *Edgar C. Bain, Functions of the Alloying Elements in Steel, American Society for Metals, 1939, p. 233.*)

сфероидные частицы располагаются в непрерывной ферритовой матрице. В соответствии с этим слишком глубоко отпущенный мартенсит оказывается сравнительно мягким материалом с высокой стойкостью к ударным нагрузкам.

Контрольный вопрос 11.7

Стальной сплав был закален от температуры, лежащей в области аустенитного состояния, в воде при комнатной температуре так, что образовался мартенсит.

Затем сплав был отпущен при повышенной температуре, которая поддерживалась постоянной.

- Нарисуйте схематично диаграмму, показывающую как пластичность, измеренная при комнатной температуре, изменяется в зависимости от логарифма длительности отпуска при повышенной температуре (не забудьте обозначить оси).
- Наложите на эту схему график изменения свойств при комнатной температуре, обусловленный выдержкой материала при повышенной температуре. Кратко объясните различие свойств при комнатной и повышенной температурах.

Охрупчивание при отпуске

Отпуск некоторых сплавов может приводить к снижению ударной вязкости, измеряемой по стандартным методикам (раздел 9.8). Это явление называется *охрупчиванием при отпуске*. Такой эффект наблюдается, если сталь отпускается при температурах выше 575 °C (1070 °F) и затем медленно охлаждается до комнатной температуры, или если отпуск производится в области температур между 375 и 575 °C (между 700 и 1070 °F).

Было установлено, что стали, склонные к охрупчиванию при отпуске, содержат значительные количества легирующих элементов, таких как магний, никель или хром, а также один или несколько из следующих посторонних элементов: сурьма, фосфор, мышьяк или олово в сравнительно низких концентрациях. Присутствие легирующих и посторонних элементов приводит к значительному повышению температур перехода из пластичного в хрупкое состояние, так что обычная температура окружающей среды оказывается для сплава ниже температуры перехода в хрупкое состояние. Наблюдения показали, что трещина в таких охрупченных материалах проходит вдоль границ гранул предшественника аустенитной фазы. При этом оказалось, что указанные легирующие и посторонние элементы сегрегируются преимущественно в этих областях.

Охрупчивание при отпуске может быть устранено с помощью следующих мер:

- 1) контроля за составом материала и/или
- 2) выполнением отпуска при температурах выше 575 °С или ниже 375 °С с последующей закалкой до комнатной температуры.

Стойкость к удару сталей, которые оказались охрупченными в результате отпуска, можно значительно повысить, нагревая их выше 600 °С (1100 °F) с последующим быстрым охлаждением ниже 300 °С (570 °F).

11.9. ОБЗОР ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

В этом разделе будут обсуждены различные микроструктуры, которые могут создаваться в сплавах железо – углерод в результате их термической обработки. На рис. 11.37 приведена обобщающая схема, показывающая, какими путями возникают эти различные микроструктуры. При этом принимается, что перлит, бейнит и мартенсит появляются в результате непрерывного охлаждения, а формирование бейнита возможно только для стальных сплавов (не для черных металлов), как это было описано выше.

Характеристики микроструктуры и механические свойства сплавов с различными микроструктурами сопоставлены в табл. 11.2.

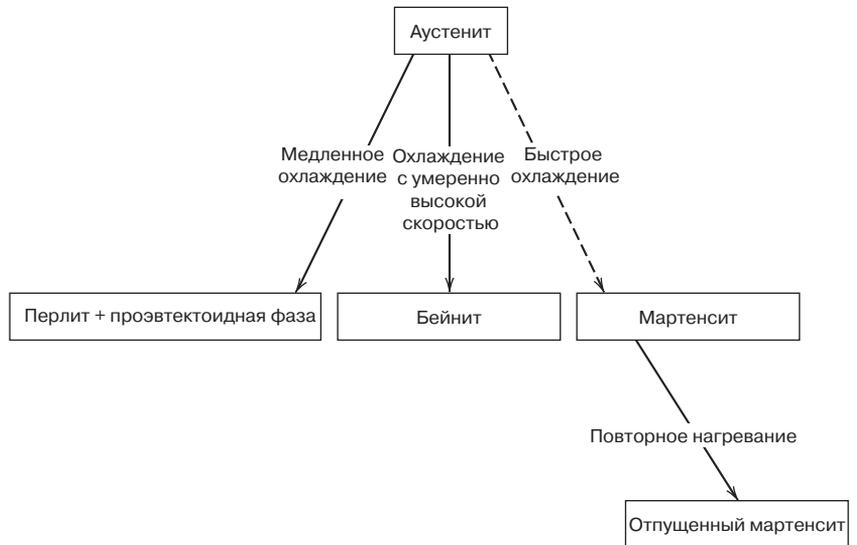


Рис. 11.37. Возможные пути превращения микроструктур, основанные на разложении аустенита. Сплошные стрелки – превращения, связанные с диффузионными процессами; пунктирные – бездиффузионные превращения

Таблица 11.2. Иллюстрация взаимосвязи между микроструктурой и механическими свойствами сплавов железо–углерод

Микрокомпонент	Фазовый состав	Взаимное расположение фаз	Механические свойства (относительные)
Сфероидит	α -Феррит + Fe_3C	Сравнительно небольшие частички Fe_3C , по форме близкие к сферам, диспергированные в матрице α -феррита	Мягкий и пластичный материал
Крупнозернистый перлит	α -Феррит + Fe_3C	Чередующиеся слои α -феррита и сравнительно толстые слои Fe_3C	Материал более твердый и прочный по сравнению со сфероидитом, но не такой пластичный, как сфероидит
Мелкозернистый перлит	α -Феррит + Fe_3C	Чередующиеся слои α -феррита и сравнительно тонкие слои Fe_3C	Материал более твердый и прочный по сравнению с крупнозернистым перлитом, но менее пластичный, чем крупнозернистый перлит
Бейнит	α -Феррит + Fe_3C	Очень мелкие удлиненные частички Fe_3C в матрице α -феррита	По твердости и прочности превосходит мелкозернистый перлит, но твердость ниже, а пластичность выше, чем в мартенсите
Отпущенный мартенсит	α -Феррит + Fe_3C	Очень мелкие включения почти сферических частичек Fe_3C в матрице α -феррита	Прочный материал не такой твердый как мартенсит, но гораздо более пластичный по сравнению с мартенситом
Мартенсит	Однофазная структура с объемно-центрированными тетрагональными ячейками	Гранулы игольчатой формы	Очень твердый и очень хрупкий материал

ДИСПЕРСИОННОЕ ТВЕРДЕНИЕ (УПРОЧНЕНИЕ)¹

Твердость и прочность некоторых металлических сплавов может быть повышена образованием исключительно мелких равномерно распределенных по объему частиц другой фазы в матрице, состоящей из основного вещества. Этот результат может быть достигнут при надлежащей термической обработке в процессе, который называется дисперсионным твердением (или упрочнением), поскольку мелкие частицы новой фазы высаждаются («*precipitate*») в объеме сплава.

Этот процесс также называется «твердением во времени» («*age hardening*»), поскольку возрастание прочности развивается во времени, т. е. когда происходит старение материала. Примеры сплавов, для которых наблюдается дисперсионное твердение: алюминий–медь, медь–бериллий, медь–олово, магний–алюминий. Это явление также наблюдается для некоторых сплавов на основе железа.

¹ Англоязычный термин «*Precipitation Hardening*» на русском языке выражается либо как «дисперсионное твердение», либо как «дисперсионное упрочнение» — *Примеч. перевод*

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Сплавы, обладающие памятью к изменению формы

Металлические сплавы, обладающие памятью к изменению формы, представляют собой группу новых материалов, важных для практического применения. Такие материалы после деформирования под действием тепловой обработки способны восстановить свои первоначальные размеры и форму, поскольку они «помнят», что с ними происходило.

Как правило, деформирование таких материалов осуществляется при сравнительно низких температурах, а эффект памяти проявляется при нагревании¹. К числу материалов, которые способны к восстановлению формы после значительных деформаций, относятся, например, сплавы никеля с титаном (торговая марка «Нитинол» — «*Nitinol*»², а также некоторые сплавы на основе меди (в частности, сплавы Cu-Zn-Al и Cu-Al-Ni).

Сплавы, обладающие памятью к изменению формы, представляют собой полиморфные материалы (см. раздел 3.10), т. е. могут образовывать

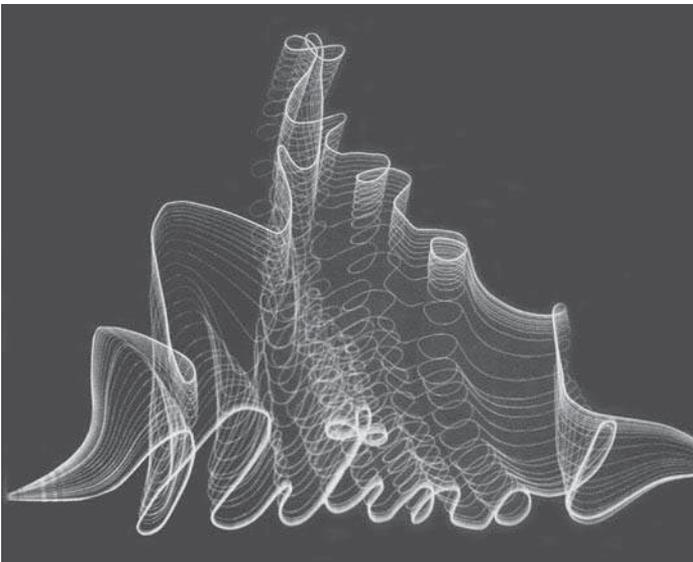
кристаллические структуры (или фазы) двух типов, и эффект восстановления формы связан с фазовым превращением между этими компонентами. Одна из этих фаз (называемая аустенитной) имеет объемно центрированную кубическую решетку, которая существует при повышенных температурах. Эта структура схематично показана на вкладыше как стадия 1 на рис. 11.38. При охлаждении аустенитная структура самопроизвольно превращается в мартенситную фазу. Этот переход подобен мартенситному превращению в сплавах железа с углеродом, описанному в разделе 11.5. Это бездиффузионный переход, в котором участвуют большие группы атомов, переход происходит очень быстро, а степень превращения зависит от температуры. Температуры, при которых начинается и завершается этот процесс, на левой вертикальной оси рис. 11.38 обозначены символами M_s и M_f . Кроме того, этот мартенситный переход в сильной степени связан с явлением двойникования³, что схематично представлено на вставке к рис. 11.38 как стадия 2.

Под влиянием приложенных напряжений происходит деформирование мартенсита (т. е. переход от стадии 2 к стадии 3 на рис. 11.38) путем миграции двойных границ: некоторые области такого типа растут, а другие усаживаются. Деформированная мартенситная структура показана рис. 11.38 как стадия 3.

¹ Сплавы, в которых обсуждаемый эффект проявляется только при нагревании, называются «односторонними» («*one-way*»). Некоторые сплавы способны к восстановлению первоначальных размеров и формы как при нагревании, так и при охлаждении. Такие сплавы называют «двухсторонними» («*two-way*»). Здесь будет рассмотрен только механизм односторонней памяти.

² «Нитинол» — это сокращение, происходящее от названия компонентов сплава: «*Nickel-Titan-Naval Ordnance Laboratory*» — лаборатории, в которой этот сплав был открыт.

³ Явление двойникования описано в разделе 8.8.



Серия фотографий, сделанных в последовательные моменты времени, демонстрирующая эффект памяти об исходной форме образца. Проволока, изготовленная из сплава «Нитинол» была изогнута и скручена таким образом, чтобы она образовала слово «*Nitinol*». Затем проволока была нагрета пропуская через нее электрического тока, и она вернулась в исходное состояние, приняв первоначальную форму. Процесс восстановления был заснят и продемонстрирован в виде серии совмещенных фотоснимков, сделанных в последовательные моменты времени. (Фотография предоставлена *Naval Surface Warfare Center*, ранее *Naval Ordnance Laboratory*.)

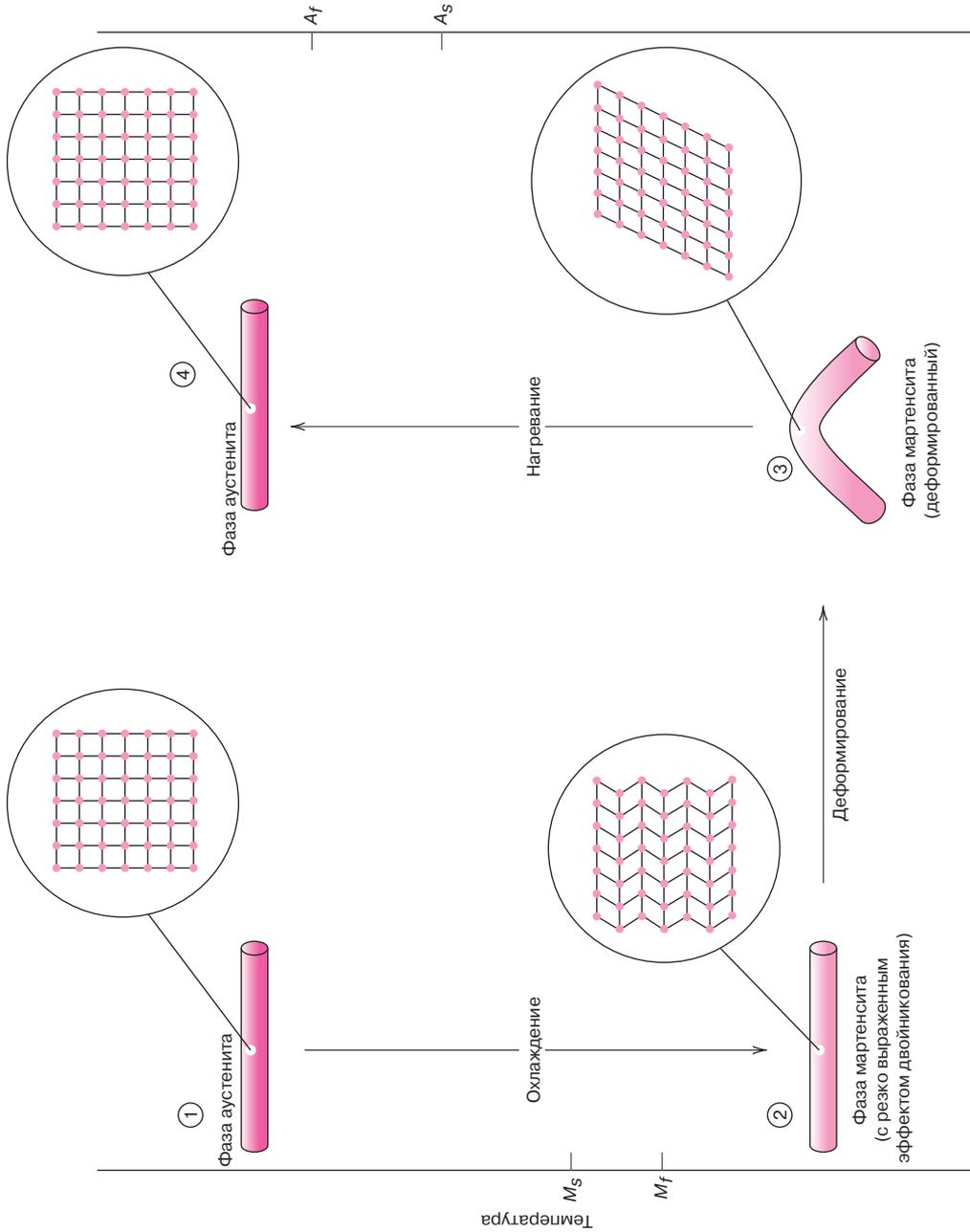


Рис. 11.38. Схема, иллюстрирующая эффект памяти к изменению формы. На вкладышах показана кристаллическая структура для четырех стадий процесса. Обозначения M_s и M_f показывают точки, в которых начинается и завершается мартенситное превращение. Точки, обозначенные как A_s , указывают температуры, при которых начинается и завершается фазовое превращение. (Заммствовано из *BALL, Philip, MADE TO MEASURE, 1977, Princeton University Press.*)

Далее напряжения снимаются, и образец нагревается при сохранении деформированного состояния. При достаточно длительном нагревании материал полностью восстанавливает свое первоначальное состояние — исходные размер и форму (стадия 4). На стадиях 3 и 4 происходят фазовые превращения из деформированного мартенсита в исходную высокотемпературную фазу аустенита.

Переход мартенсита в аустенит в таких сплавах происходит между температурами, обозначенными на рис. 11.38 символами, которые отвечают началу и завершению образования аустенита.

Конечно, рассмотренный цикл «деформирование–восстановление» для материалов, обладающих памятью к изменению формы, может быть многократно повторен.

Исходная форма (которую сплав «помнит») восстанавливается при нагревании до температур, существенно превышающих точку A_f , в которой завершается превращение в аустенит, и последующей достаточно длительной выдержке при этой температуре. Так, например, для полного восстановления формы образца, изготовленного из «Нитинола», требуется выдержать его при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Хотя деформации сплавов, обладающих памятью, лишь выглядят постоянными, их нельзя трактовать ни как пластические деформации (обсуждавшиеся в разделе 7.6), ни в строгом смысле слова как упругие деформации (как это описывалось в разделе 7.3). Их следует называть «термоупругими», поскольку деформации не сохраняются, а восстанавливаются при нагревании.

Зависимость напряжения от деформации для материалов рассматриваемого типа показана на рис. 11.39. Максимальная обратимая деформация таких материалов составляет примерно 8%.

Для сплавов, относящихся к семейству «Нитинолов», температура превращения может изменяться в очень широких пределах (между $-200\text{ }^\circ\text{C}$ и $110\text{ }^\circ\text{C}$), что достигается изменением соотношения компонентов (никеля и титана), а также введением различных легирующих добавок.

Одной из важных областей применения сплавов, обладающих памятью, является изготовление бесшовных, самоуплаивающихся соединений трубопроводов в гидравлических системах самолетов, а также подводных трубопроводах и прокладке труб на судах и подводных лодках. Каждое

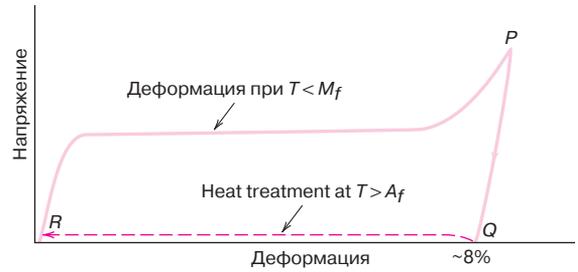


Рис. 11.39. Типичная деформационная кривая для сплавов, обладающих памятью и проявляющих термоупругое поведение. Сплошная кривая получена при температуре, лежащей ниже той, при которой завершается мартенситное превращение (т. е. точки M_f на рис. 11.38).

Снятие внешних напряжений приводит к переходу от точки P к точке Q . Последующее нагревание выше температуры, при которой завершается превращение в аустенит (точки A_f на рис. 11.38) приводит к восстановлению исходной формы образца, которое происходит вдоль пунктирной линии от точки Q до точки R (заимствовано из *ASM Handbook, Vol. 2, Properties and Selection: Non-ferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, J.R. Davis (Manager of Handbook Development). ASM International, 1990, p. 898.)

такое соединение, имеющее форму цилиндрической манжеты, изготавливается с внутренним диаметром, несколько меньшим, чем наружный диаметр соединяемых труб. Затем такая манжета растягивается при некоторой температуре, меньшей, чем температура окружающей среды. Затем манжета натягивается на трубы в месте их соединения и нагревается до комнатной температуры. Нагревание приводит к тому, что манжета усаживается до своего исходного размера, тем самым создавая плотное соединение двух секций труб.

Существуют довольно обширные потенциальные области применения рассматриваемых материалов, например, для изготовления оправочек, брекетов для выпрямления зубов, складывающихся антенн, систем открывания парников, антиожоговые клапаны на шланге душа, клапаны пожарной сигнализации, различные биомедицинские изделия (фильтры для тромбов, саморасширяющиеся коронарные стенты, анкеры для костей). Сплавы, обладающие памятью к изменению формы, также попадают под классификацию «умных материалов» (см. раздел 1.5), поскольку они реагируют на изменение окружающей среды (т. е. на изменение температуры).

Дисперсионное твердение и термическая обработка, направленная на получение отпущенных мартенситных структур — это существенно разные явления, несмотря на то что процесс термической обработки в обоих случаях схож. Принципиальное различие состоит в механизме, который приводит к твердению и повышению прочности, так что эти процессы нельзя смешивать. Это непосредственно вытекает из проведенного в следующем разделе обсуждения механизма дисперсионного твердения.

11.10. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Поскольку дисперсионное твердение обусловлено образованием частичек новой фазы, объяснение этого явления должно основываться на анализе фазовых диаграмм. Хотя в действительности многие сплавы, способные к дисперсионному твердению, представляют собой многокомпонентные системы, т. е. содержат два и более элементов, механизм явления удобно рассмотреть, упрощая ситуацию, на примере бинарной системы. При этом фазовая диаграмма должна иметь вид, аналогичный показанному на рис. 11.40 для условной системы, состоящей из компонентов A и B . На этой диаграмме следует отметить две необходимые особенности: довольно значительный максимальный предел растворимости одного компонента в другом (порядка нескольких процентов) и резкое снижение предела растворимости основного компонента при понижении температуры. Обе эти особенности представлены на гипотетической диаграмме, показанной на рис. 11.40. Максимальная растворимость отвечает составу, представленному точкой M . Кроме того, положение границы между фазами α и $\alpha + \beta$, отвечающей пределу растворимости, таково, что предельная концентрация растворяемого компонента B в растворителе A резко уменьшается до концентрации, отвечающей точке N .

Состав сплава, в котором возможно дисперсионное твердение, должен лежать левее точки максимальной растворимости. Это условие является необходимым, но недостаточным для осуществления процесса дисперсионного твердения. Дополнительные требования обсуждены ниже.

Термическая обработка раствора

Процесс дисперсионного твердения складывается из двух различных этапов **термической обработки**. Первый из них — это термическое воздействие на раствор, при котором все атомы одного компонента полностью растворяются в другом, образуя однофазный раствор.

Рассмотрим, например, поведение сплава состава C_0 на рис. 11.40. Его термическая обработка на первой стадии состоит в нагревании сплава до температуры, лежащей в α -области, скажем до температуры T_0 , и выдержки при этой температуре в течение такого времени, при котором вся β -фаза, если она присутствовала в системе, полностью растворилась бы так, чтобы образовался однофазный раствор с концентрацией C_0 .

За этой стадией следует этап резкого охлаждения, или закалки, до температуры T_1 , которая для многих сплавов просто комнатная температура, при которой полностью исключается образование β -фазы. Это означает, что создается неравновесная ситуация, в которой при температуре T_1 существует только твердый раствор α -фазы, перенасыщенный атомами типа B . В этом состоянии получается относительно мягкий и непрочный сплав. Поскольку для большинства сплавов скорость диффузии при температуре T_1 исключи-

термическая обработка
раствора

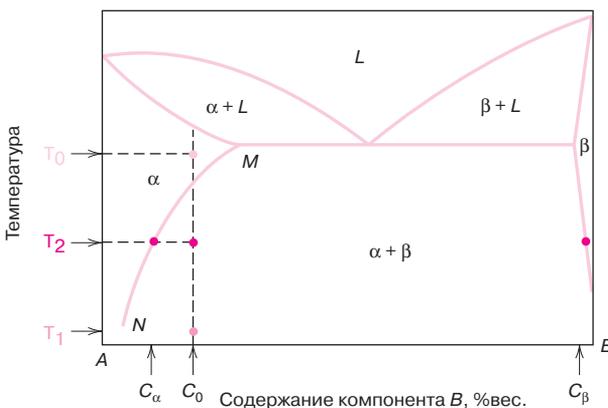
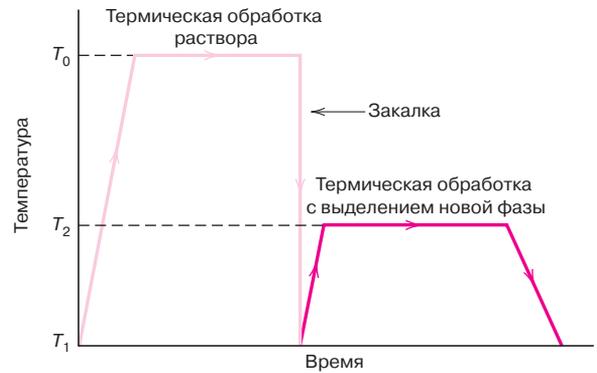


Рис. 11.40. Гипотетическая фазовая диаграмма сплава, в котором может быть осуществлено дисперсионное твердение для материала состава C_0

Рис. 11.41. Схема, показывающая характер изменения температуры во времени для обеих стадий термической обработки при дисперсионном твердении сплава



тельно мала, такой однофазный раствор в виде α -фазы может сохраняться неограниченно длительное время.

Термическая обработка, приводящая к выделению новой фазы

выделение β -фазы

На второй стадии термической обработки пересыщенный твердый раствор (α -фаза) нагревается до некоторой промежуточной температуры T_2 (рис. 11.40), лежащей в ($\alpha + \beta$)-области, в которой скорость диффузии становится вполне заметной. Вследствие этого начинается **выделение β -фазы** в виде мелких диспергированных в объеме частиц состава C_β . Именно этот процесс иногда называют «состариванием» сплава. После выдержки при температуре T_2 в течение достаточного времени сплав охлаждают до комнатной температуры. Обычно скорость охлаждения не играет существенной роли.

Обе стадии термической обработки в процессе дисперсионного твердения показаны на рис. 11.41. Характер образующихся частиц β -фазы и, соответственно, прочность и твердость получаемого материала, зависят как от температуры, при которой осуществляется выделение новой фазы, так и от продолжительности этого процесса. Для некоторых сплавов процесс старения происходит и при комнатной температуре, растягиваясь на длительный период времени.

Зависимость размеров частичек образующейся β -фазы от температуры и времени при изотермическом старении может быть представлена С-образной кривой, подобной показанной на рис. 11.18 для эвтектоидного превращения в стали. Однако более предпочтительно рассматривать зависимости предела прочности или предела текучести или твердости (измеренных при комнатной температуре) от логарифма времени старения при температуре T_2 . Типичный характер зависимости такого рода для сплава, способного к дисперсионному твердению, представлен на рис. 11.42. По мере увеличения продолжительности старения прочность (или твердость) вначале возрастает, проходит через максимум, а затем начинает снижаться.

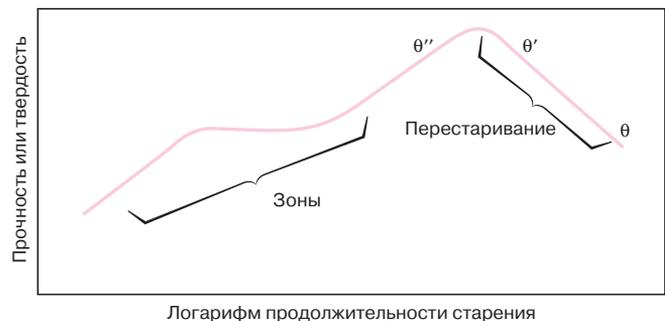


Рис. 11.42. Схема, иллюстрирующая влияние длительности старения при дисперсионном твердении сплава на его прочность и твердость как функции логарифма длительности процесса при постоянной температуре

Эффект снижения прочности при чрезмерно длительной выдержке при температуре термической обработки называют **перестариванием**.

перестаривание

Влияние температуры на процесс старения может быть представлено наложением кривых на одном графике или серией кривых, каждая из которых отвечает своей температуре старения.

11.11. МЕХАНИЗМ ТВЕРДЕНИЯ

Технология дисперсионного старения обычно применяется при термообработке высокопрочных алюминиевых сплавов. Хотя известно довольно большое количество таких сплавов, различающихся по относительному содержанию и природе легирующих элементов, механизм твердения наиболее подробно изучен, пожалуй, для сплавов алюминий–медь. На рис. 11.43 представлена часть фазовой диаграммы системы алюминий–медь со стороны, обогащенной алюминием. Показанная на этой диаграмме α -фаза представляет собой раствор замещения меди в алюминии, θ -фаза — это интерметаллическое соединение CuAl_2 .

Для сплава алюминия с медью состава, скажем, 96 %вес. алюминия — 4 %вес. меди при формировании этой равновесной θ -фазы, обеспечивающей дисперсионное твердение сплава, система должна пройти через несколько промежуточных состояний в определенной последовательности. При этом механические свойства материала зависят от характера частиц, образующихся при промежуточных переходах.

В начальный период (в области малых времен на рис. 11.42) атомы меди образуют кластеры в виде очень маленьких и тонких дисков и толщиной всего в 1 или 2 атома и диаметром примерно в 25 атомов. Они возникают в бесчисленном количестве точек внутри α -фазы. Эти кластеры, иногда называемые зонами, столь малы, что их вряд ли следует рассматривать как частички выделившейся фазы. Однако со временем, вследствие диффузии атомов меди, размер этих частичек увеличивается, и кластеры становятся действительно частичками новой фазы. Эти частички затем проходят через два промежуточных состояния (обозначаемые как фазы θ' и θ'') и лишь затем образуется равновесная θ -фаза (рис. 11.44, в).

Электронная микрофотография, на которой видны частички промежуточных фаз, образовавшихся в алюминиевом сплаве марки 7150, открывает настоящую главу книги.

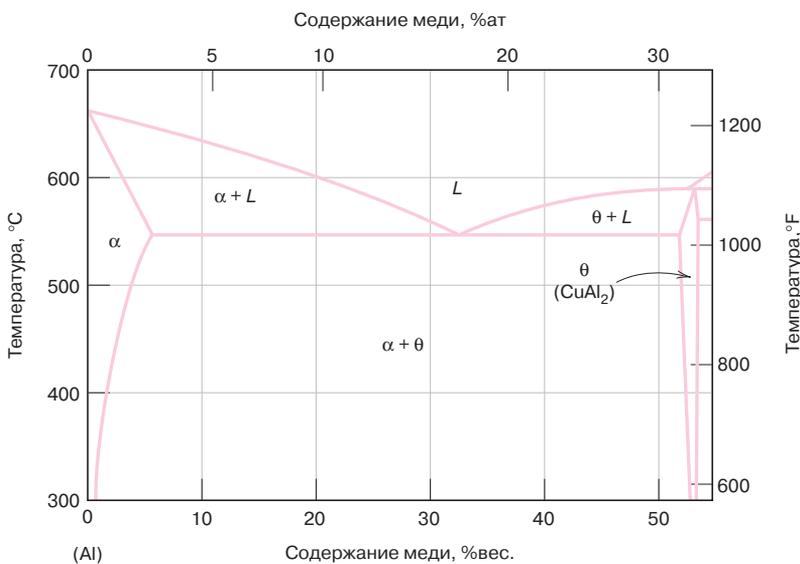


Рис. 11.43. Часть фазовой диаграммы системы алюминий–медь со стороны, обогащенной алюминием. (Займствовано из *J.L. Murray, International Metals Review*, 30, 5, 1985. Воспроизведено с разрешения *ASM International*.)

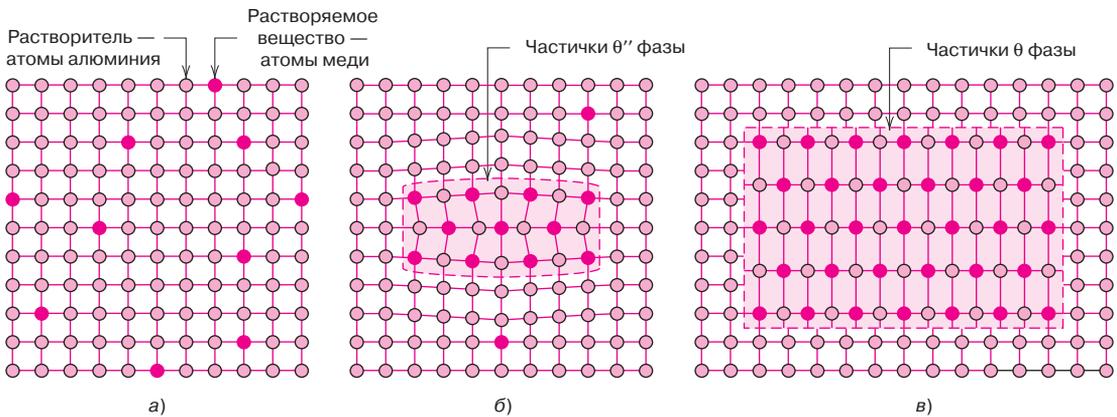


Рис. 11.44. Схема, иллюстрирующая последовательные стадии образования равновесной выделяющейся θ -фазы: а – пересыщенный раствор α -фазы; б – переходная выделяющаяся θ'' -фаза; в – равновесная θ -фаза в матрице α -фазы

Экспериментальные данные, показанные на рис. 11.42, относительно повышения прочности и твердости сплава, являются результатом образования бесчисленного количества частиц новой фазы и метастабильных фаз. Как видно из рисунка, максимальная прочность достигается в момент образования θ'' -фазы, которая может сохраняться при охлаждении сплава до комнатной температуры. Перестаривание обусловлено продолжающимся ростом частичек новой фазы и переходом к θ' и θ -фазам.

Процесс возрастания прочности ускоряется с увеличением температуры. Это видно из рис. 11.45, а, где показана зависимость предела текучести от логарифма времени для алюминиевого сплава 2014 при нескольких температурах старения. В идеальном случае температура и продолжительность старения для дисперсионного упрочнения сплава выбираются, исходя из заданных требований по прочности или твердости, которые должны лежать вблизи максимума соответствующей кривой. С увеличением прочности связано снижение пластичности, как это показано на рис. 11.45, б для того же сплава также при нескольких температурах.

Не все сплавы, даже удовлетворяющие рассмотренным выше требованиям в отношении композиционного состава и особенностей фазовых диаграмм, тем не менее, могут подвергаться процессу дисперсионного твердения. Кроме всего прочего, необходимо оценить деформации решетки на границе раздела фаз между выделяющимися частичками и матрицей. В случае сплава алюминий–медь происходят заметные искажения кристаллической структуры вокруг и вблизи частиц формируемой новой фазы (рис. 11.44, б). Эти структурные искажения эффективно препятствуют перемещению дислокаций в процессе пластических деформаций, и сплав становится более твердым и прочным. Эффект перестаривания, связанный с образованием θ -фазы и приводящий к тому, что сплав становится более мягким и менее прочным, объясняется снижением сопротивления скольжению.

Сплавы, у которых возможно значительное дисперсионное твердение при комнатной температуре за относительно короткие интервалы времени, должны подвергаться закалке и выдержке при более низких температурах. Это относится, в частности, к некоторым алюминиевым сплавам, используемым для изготовления заклепок. Их используют по назначению в том состоянии, когда материал еще остается мягким, а затем ему предоставляется возможность состариваться при комнатной температуре. Этот процесс называется **естественным старением**, в противоположность **искусственному старению**, происходящему при повышенных температурах.

**естественное
и искусственное
старение**

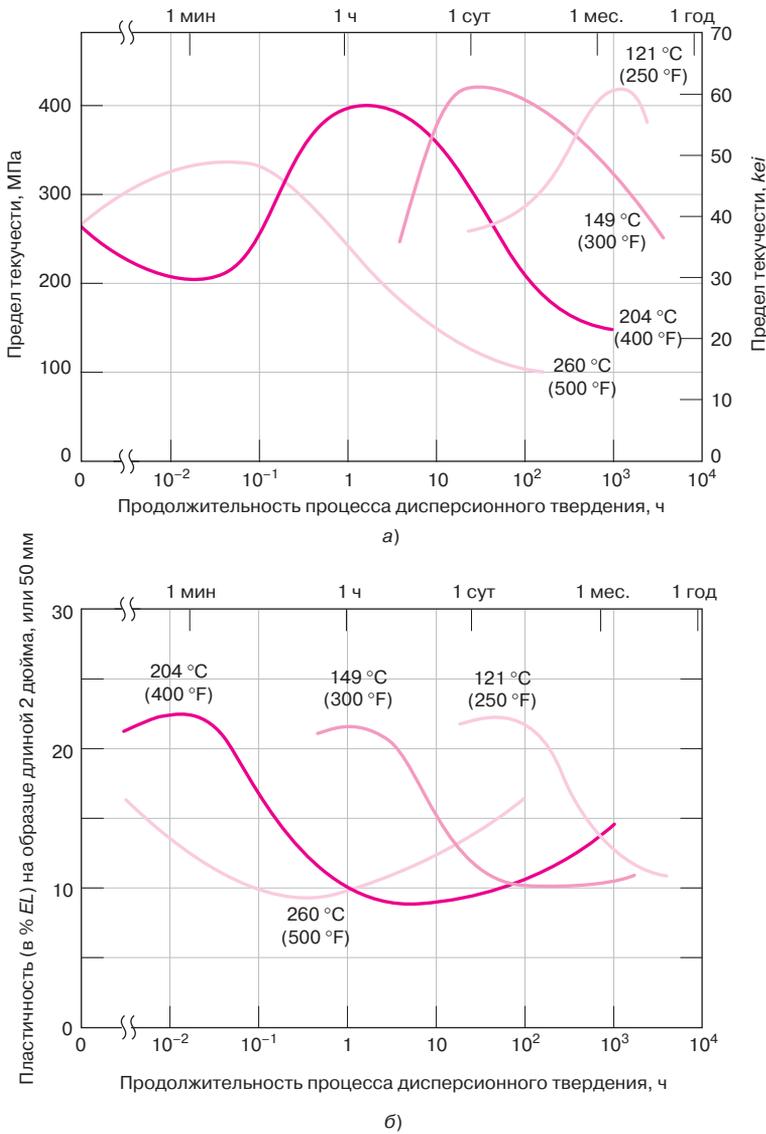


Рис. 11.45. Изменение механических свойств, достигаемое в результате дисперсионного твердения алюминиевого сплава марки 2014 (состав легирующих элементов: кремний 0,9 %вес., медь 4,4 %вес., магний 0,8 %вес., марганец 0,5 %вес.) при четырех различных температурах старения: *a* – предел текучести; *б* – пластичность (в %EL). (Зaimствовано из: *Metals Handbook: Properties and Selection: Non-Ferrous Alloys and Pure Metals, Vol. 2, 9th Edition, H. Baker (Managing Editor), American Society for Metals, 1979, p. 41*)

Контрольный вопрос 11.8

Можно ли с помощью технологии дисперсионного твердения придать алюминиевому сплаву марки 2014 следующие свойства: предел текучести 350 МПа (50 000 фунт/дюйм²) и пластичность не менее 18% EL? Если это можно сделать, то укажите, каким в этом случае должен быть режим дисперсионного твердения. Если нет, то объясните, почему этого сделать нельзя.

11.12. ОСТАЛЬНЫЕ СООБРАЖЕНИЯ

Для создания высокопрочных сплавов можно использовать наложение эффектов деформационного упрочнения и дисперсионного твердения. Порядок осуществления указанных операций важен для получения сплавов с оптимальной комбинацией механических свойств. Обычно сплав получают в виде твердого раствора и затем его закаляют. После этого производят холодную обработку и в заключение — термическую обработку, направленную

на осуществление дисперсионного твердения. На последней стадии процесса происходит некоторая потеря прочности вследствие рекристаллизации.

Если сплав был подвергнут дисперсионному твердению вначале, до механической обработки при низкой температуре, то затраты энергии в процессе деформирования возрастают. Кроме того, при этом могут появиться трещины вследствие того, что процесс дисперсионного твердения сопровождается снижением пластичности материала.

Большинство сплавов, структура которых была сформирована в процессе дисперсионного твердения, имеют ограничения по максимально допустимой температуре эксплуатации. Выдержка материала при температурах, при которых происходит старение, может привести к снижению прочности из-за эффекта перестаривания.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ПЛАВЛЕНИЕ И СТЕКЛОВАНИЕ В ПОЛИМЕРАХ

Фазовые превращения также существенны при проектировании и формировании изделий из полимерных материалов. Ниже будут рассмотрены три группы явлений, связанных с переходами в полимерах, а именно — кристаллизация, плавление и стеклование.

Кристаллизация — это процесс, при котором в результате охлаждения из жидкого расплава, в котором существует статистически неупорядоченная молекулярная структура, формируется упорядоченная (т. е. кристаллическая) фаза.

Плавление — это процесс, обратный кристаллизации, который протекает при нагревании полимера.

Стеклование связано с тем, что аморфный или некристаллический полимер при охлаждении из расплавленного состояния становится жестким твердым телом, но при этом сохраняет неупорядоченную молекулярную структуру, характерную для жидкого состояния вещества.

Конечно, все эти превращения (кристаллизация, плавление, стеклование) сопровождаются изменениями физических и механических свойств материала. Следует также учесть, что в частично кристаллических полимерах имеются кристаллические области, в которых может происходить плавление (кристаллизация), и некристаллические области, которые могут стекловаться.

11.13. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Понимание механизма и кинетики кристаллизации полимеров важно, поскольку степень кристалличности влияет на их механические и теплофизические свойства. Кристаллизация расплавленных полимеров протекает через образование зародышей и их рост, аналогично тому, как это происходит при кристаллизации металлов (см. раздел 11.3). При охлаждении полимеров и переходе через температуру плавления зародыши возникают в таких небольших областях, в которых перепутанные и статистически расположенные молекулы организуются в некоторое упорядоченное состояние и укладываются таким образом, что образуются слои из сложенных макромолекул, как это было показано на рис. 4.12. При температурах, превышающих температуру плавления, эти зародыши неустойчивы из-за тепловых колебаний атомов, которые стремятся разрушить упорядоченную укладку молекул.

Вслед за образованием зародышей на стадии их роста продолжается процесс упорядоченной укладки последующих сегментов макромолекул. При этом толщина ламелей сохраняется постоянной, но они увеличиваются в поперечном направлении, или же — если образуются сферолиты (рис. 4.13) — то увеличивается их радиус.

Кинетика кристаллизации полимеров описывается теми же самыми закономерностями, что и многие твердофазные превращения (рис. 11.10). При-

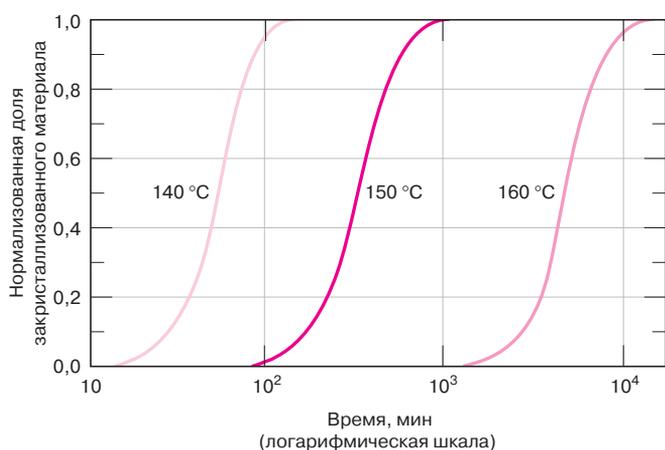


Рис. 11.46. Зависимость нормализованной степени кристалличности полипропилена от логарифма времени при трех различных температурах — 140, 150 и 160 °C (заимствовано из P. Parrini and G. Corrieri, *Makromol. Chem.*, 62, 83, 1963. Воспроизведено с разрешения Hühig & Wept Publishers, Zug, Switzerland.)

мер представлен на рис. 11.46 для кристаллизации полипропилена при трех различных температурах. Здесь видно, что увеличение степени кристалличности (т. е. доли превращенного материала) как функция логарифма времени представляется сигмаобразной кривой.

Аналитическая зависимость, описывающая изменение степени кристалличности y как функция времени t , выражается уравнением Аврами:

$$y = 1 - \exp(-kt^n), \quad (11.17)$$

где k и n — константы, не зависящие от времени, численные значения которых определяются природой кристаллизующихся систем.

Обычно доля закристаллизованного материала определяется по изменению объема образца, поскольку существует различие в плотности жидкой и кристаллической фаз. Скорость кристаллизации определяется так же, как при превращениях, обсуждавшихся в разделе 11.3, и в соответствии с уравнением 11.8. Характеристикой скорости может быть время, за которое происходит превращение 50% материала. Это характерное время зависит от температуры (рис. 11.46), а также от молекулярного веса полимера. С увеличением молекулярного веса скорость кристаллизации убывает.

Для полипропилена (как и для любых других полимеров) достижение 100%-ной кристалличности невозможно. Поэтому на рис. 11.46 на вертикальной оси представлена «нормализованная» доля закристаллизованного материала. Предельное значение, равное 1,0, отвечает максимальной степени кристалличности, которая может быть достигнута в данных испытаниях; в действительности, последняя величина всегда меньше 1.

11.14. ПЛАВЛЕНИЕ

Плавление полимера представляет собой превращение твердого материала, обладающего упорядоченной структурой, в вязкую жидкость, в которой молекулы располагаются в статистическом беспорядке. Это происходит при нагревании, когда достигается **температура плавления** T_m . Плавление полимеров имеет несколько характерных особенностей, которые обычно не наблюдаются при плавлении металлов или керамик. Они связаны с существованием последовательных степеней молекулярной упорядоченности и морфологией lamellarных кристаллов. Прежде всего, плавление полимеров происходит в некотором интервале температур. Это явление более подробно обсуждено ниже. Кроме того, плавление образца зависит от его предыстории, в частности от той температуры, при которой происходила кристаллизация. Толщина lamellarей, образованных сложенными цепями, зависит от температуры кри-

температура плавления

сталлизации: чем больше толщина ламелей, тем выше температура плавления. Наличие посторонних примесей и дефекты кристаллической структуры приводят к понижению температуры плавления. И наконец, наблюдаемый характер плавления зависит от скорости подъема температуры: увеличение темпа возрастания температуры приводит к возрастанию эффективной температуры плавления.

В разделе 8.18 было отмечено, что структура полимерных кристаллов и свойства материала зависят от его термической обработки. Так, отжиг полимера при температуре, несколько меньшей температуры плавления, приводит к увеличению толщины ламелей, поскольку при этом уменьшается число вакансий и других дефектов кристаллов, что и приводит к увеличению толщины ламелей.

11.15. СТЕКЛОВАНИЕ

Стеклование наблюдается в аморфных (или стеклообразных) и частично кристаллических полимерах. Это явление обусловлено уменьшением подвижности больших сегментов молекулярных цепей по мере снижения температуры. Переход в стеклообразное состояние при охлаждении происходит путем постепенного перехода жидкости сначала в высокоэластическое (каучукоподобное) состояние и, в конце концов, в жесткое твердое тело. Температура, при которой полимер переходит из высокоэластического в жесткое твердое состояние называется **температурой стеклования** T_g . Конечно, описанная последовательность событий может происходить и в обратном порядке при нагревании твердого тела, находящегося ниже T_g , до температур, превышающих его температуру стеклования. Кроме того, следует заметить, что переход через температуру стеклования сопровождается резким изменением различных физических свойств материала, например, его жесткости (рис. 7.28), теплоемкости и коэффициента термического расширения.

температура
стеклования

11.16. ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И СТЕКЛОВАНИЯ

Температуры плавления и стеклования представляют собой важные параметры, которые определяют возможности применения полимера. Они определяют, соответственно, верхний и нижний уровни температуры для различных практических областей использования материала, в особенности это важно для частично кристаллических полимеров. Переход в стеклообразное состояние может также определять верхний уровень температуры, до которого возможно использование стеклообразных аморфных полимеров. Далее, значения температур плавления и стеклования влияют на технологические особенности полимерных материалов и композитов на их основе при их переработке в изделия. Эти вопросы будут рассмотрены в последующих главах.

Определение температур, при которых происходит плавление и/или стеклование полимеров, производится так же, как и для керамических материалов — по зависимости их удельного объема (или обратной ему величине плотности) от температуры. Пример такой зависимости показан на рис. 11.47, где графики *A* и *C* построены для аморфного и кристаллического полимеров соответственно. Они имеют те же конфигурации, что и для их керамических аналогов (рис. 14.16)¹. Для кристаллических материалов наблюдается разрыв на температурной зависимости удельного объема при температуре плавления T_m . Для полностью аморфного полимера температурная зависимость

¹ Следует заметить, что никакие инженерные пластики не обладают 100% кристаллическостью. Поэтому график *C* представлен на рис. 11.47 лишь как иллюстрация крайнего случая, который мог бы реализоваться для полимера со 100%-ной кристаллическостью.

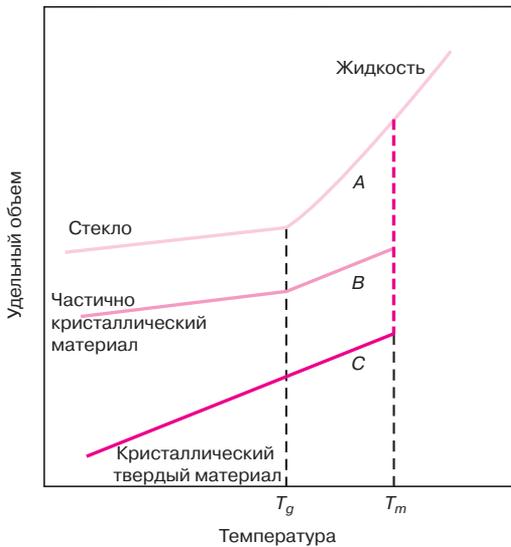


Рис. 11.47. Температурные зависимости удельного объема, измеряемые при охлаждении расплава для полностью аморфного (A), частично кристаллического (кривая B) и кристаллического (кривая C) полимеров

удельного объема не имеет скачков, но при температуре стеклования T_g происходит изменение ее наклона.

Наблюдаемый характер температурной зависимости для частично кристаллического полимера (график B) промежуточный между двумя крайними случаями; в этом случае можно определить существование и температуры стеклования, и температуры плавления. Получаемые при этом значения T_g и T_m отвечают переходам, соответственно, в аморфных и кристаллических областях полимера.

Как уже обсуждалось ранее, характер зависимостей, представленных на рис. 11.47, зависит от скорости нагревания и охлаждения. Значения температур плавления и стеклования для ряда полимеров приведены в табл. 11.3 и в приложении Д.

Таблица 11.3. Температуры плавления и стеклования для некоторых широко распространенных полимеров

Материал	Температура стеклования, °C (°F)	Температура плавления, °C (°F)
Полиэтилен низкой плотности	-110 (-165)	115 (240)
Политетрафторэтилен	-97 (-140)	327 (620)
Полиэтилен высокой плотности	-90 (-130)	137 (279)
Полипропилен	-18 (0)	175 (347)
Полиамид 6,6	57 (135)	265 (510)
Полиэтилентерефталат	69 (155)	265 (510)
Поливинилхлорид	87 (190)	212 (415)
Полистирол	100 (212)	240 (465)
Поликарбонат	150 (300)	265 (510)

11.17. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И СТЕКЛОВАНИЯ

Температура плавления

В процессе плавления полимеров происходит перестройка молекулярной структуры, состоящая в переходе от упорядоченного к неупорядоченному состоянию. Химическое строение молекул влияет на подвижность цепных ма-

кромолекул, которая предопределяет возможность такой перестройки, и тем самым на температуру плавления.

Очень сильное влияние на плавление оказывает жесткость цепи, которая определяется легкостью вращения относительно химических связей вдоль цепи. Наличие двойных связей и ароматических групп в основной цепи понижают гибкость, что приводит к увеличению T_m . Размеры и тип боковых групп также влияют на свободу вращения и гибкость цепи: большие или объемные боковые группы затрудняют вращение и тем самым способствуют росту T_m . Так, например, температура плавления полипропилена выше, чем полиэтилена (175 и 115 °С соответственно; см. табл. 11.3). Причина этого состоит в том, что боковая метильная группа в полипропилене больше, чем атом водорода в полиэтилене. Присутствие полярных групп (например, Cl, OH или CN), даже не очень больших по размерам, приводит к образованию значительных межмолекулярных связей, что приводит к высоким температурам плавления. Это подтверждается сопоставлением температур плавления полипропилена (175 °С) и поливинилхлорида (212 °С).

Температура плавления полимеров также зависит от их молекулярного веса. Для полимеров со сравнительно невысоким молекулярным весом увеличение \bar{M} (т. е. длины молекулярной цепи) приводит к повышению T_m (см. рис. 11.48). Плавление полимеров происходит в некотором диапазоне температур. Поэтому правильнее говорить именно о диапазоне температур, а не об одном точном значении температуры плавления. Это обусловлено тем, что каждый полимерный образец состоит из набора фракций с различными молекулярными весами (раздел 4.5), а температура плавления зависит от молекулярного веса. Для большинства полимеров диапазон температур плавления обычно составляет порядка нескольких градусов Цельсия. Значения температур плавления, приведенные в табл. 11.3, а также в приложении Д, отвечают концу диапазона плавления.

На температуру плавления полимеров также влияет степень разветвленности, поскольку места присоединения боковых ветвей вызывают дефекты в кристаллическую структуру материала, что приводит к понижению температуры плавления. Температура плавления полиэтилена высокой плотности, который является практически линейным полимером, составляет 137 °С, в то время как температура плавления полиэтилена низкой плотности, в котором имеются боковые ответвления, равна всего 115 °С.

Температура стеклования

При нагревании полимера, когда температура становится выше температуры стеклования, аморфное твердое вещество становится каучукоподобным, т. е.

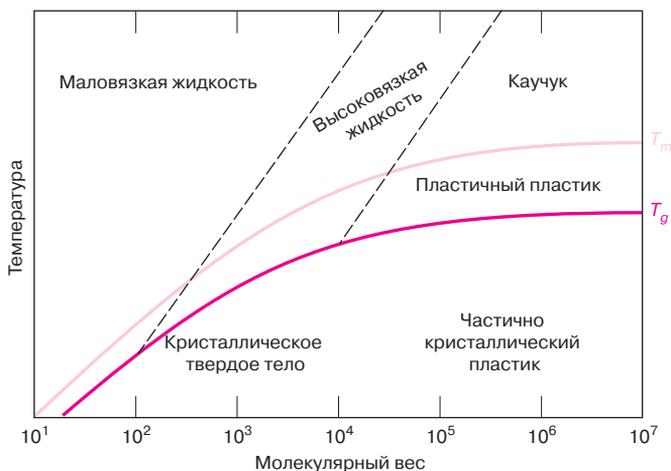


Рис. 11.48. Зависимость свойств полимера, а также температур стеклования и плавления от молекулярного веса. (Зимствовано из *F.W. Billmeyer Jr., Textbook of Polymer Science, 3rd Edition, 1984, John Wiley & Sons, New York.*)

переходит в высокоэластическое состояние. Соответственно, молекулы, движение которых в стеклообразном состоянии ниже T_g было заморожено, при $T > T_g$ приобретают возможность ротационных и трансляционных перемещений. Поэтому значения температуры стеклования зависят от характеристик молекул, которые влияют на жесткость цепи. Большинство таких факторов и их роль такая же, как и в отношении влияния на температуру плавления, что обсуждалось выше. Как и в предыдущем случае, подавление гибкости цепи приводит к росту температуры стеклования. К числу факторов, играющих здесь важную роль, относятся:

- 1) объемные боковые заместители (так, из табл. 11.3 видно, что температура стеклования полипропилена $-18\text{ }^\circ\text{C}$, а полистирола $100\text{ }^\circ\text{C}$);
- 2) полярные группы (например, температуры стеклования поливинилхлорида и полипропилена составляют, соответственно $87\text{ }^\circ\text{C}$ и $-18\text{ }^\circ\text{C}$);
- 3) двойные связи и ароматические группы, присутствующие в основной цепи; наличие таких групп повышает жесткость цепи.

Повышение молекулярного веса также способствует возрастанию температуры стеклования, как это показано на рис. 11.48. Небольшие количества боковых ответвлений приводят к снижению температуры стеклования, но высокая концентрация боковых цепей снижает молекулярную подвижность и тем самым повышает температуру стеклования. Некоторые аморфные полимеры сшиты поперечными связями, и это приводит к росту температуры стеклования, поскольку поперечные связи ограничивают молекулярную подвижность. Если плотность сетки поперечных связей высока, то крупномасштабные молекулярные движения становятся невозможными. В этом случае расстекловывание вообще исключается, и полимер не может размягчаться.

Из приведенных выше соображений следует, что те же самые существенные молекулярные характеристики сходным образом влияют на повышение или понижение как температуры плавления, так и температуры стеклования. Обычно значения T_g лежат между 0,5 и 0,8 от T_m (в градусах Кельвина). Поэтому невозможно независимо варьировать T_g и T_m гомополимеров. Однако в очень сильной степени на эти два параметра можно влиять, синтезируя и используя сополимеры.

Контрольный вопрос 11.9

Для каждого из двух указанных ниже полимеров постройте зависимость удельного объема от температуры в виде схематичных графиков, нанесенных на один и тот же рисунок:

- полипропилена со сферолитной структурой и кристалличностью, составляющей 25%; средневесовой молекулярный вес полимера 75 000 г/моль;
- полистирола со сферолитной структурой и кристалличностью, составляющей 25%; средневесовой молекулярный вес полимера 100 000 г/моль.

Контрольный вопрос 11.10

Для двух полимеров, охарактеризованных ниже, ответьте на следующие вопросы:

- а) можно или нет определить, какой из названных полимеров имеет более высокую температуру плавления;
- б) если это возможно, то укажите, какой из этих полимеров имеет более высокую температуру плавления и объясните причины этого;
- в) если этого сделать невозможно, то обоснуйте, почему.
 - изотактический полистирол с плотностью $1,12\text{ г/см}^3$ и средневесовым молекулярным весом 150 000 г/моль;
 - синдиотактический полистирол с плотностью $1,10\text{ г/см}^3$ и средневесовым молекулярным весом 125 000 г/моль.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Основные концепции

Кинетика фазовых превращений

Первую группу проблем, рассмотренных в настоящей главе, составляет анализ фазовых превращений в металлах — преобразование фазовой структуры или микроструктуры — и то, как это влияет на механические свойства материала. Обсуждены процессы нуклеации (образования зародышей) и роста новой фазы, а также температурные зависимости скорости процесса фазовых превращений. Рассмотрены также другие вопросы кинетики твердофазных превращений и зависимости степени превращения от времени.

Метастабильные и равновесные состояния

Диаграмма изотермического превращения

Диаграммы превращений при непрерывном охлаждении

Механические свойства сплавов железа с углеродом

Отпущенный мартенсит

В качестве способа решения практических вопросов существуют определенные ограничения на роль фазовых диаграмм для анализа превращений в многофазных сплавах, поскольку такие диаграммы ничего не говорят о скорости превращения. Фактор времени был рассмотрен как в случае изотермических превращений, так и для непрерывного охлаждения. Характер превращений был рассмотрен как функция температуры и времени для конкретных сплавов в условиях изотермического процесса и при непрерывном понижении температуры. Построены диаграммы для обоих температурных режимов термической обработки сплавов железо–углерод, которые проанализированы с точки зрения предсказаний относительно характера образующихся микроструктур.

В сталях возможно образование микрокомпонентов нескольких типов, формирование которых зависит как от состава сплава, так и от режима термической обработки. К числу таких микрокомпонентов относятся крупно- и мелкозернистые перлиты и бейниты, состоящие из фаз феррита и цементита. Они образуются при разложении аустенита путем диффузионных процессов. Сфероидитная микроструктура (также состоящая из фаз феррита и цементита) получается в стали, состоящей из тех же микрокомпонентов в результате термической обработки при температуре, лежащей несколько ниже эвтектоидной температуры. Сопоставлены механические характеристики перлитной, бейнитной и сфероидитной сталей и объяснена роль микрокомпонентов этих материалов в проявлении их механических свойств.

Еще одним продуктом трансформации структуры стали является мартенсит, который образуется при очень быстром охлаждении аустенита. Это метастабильная однофазная структура, которая формируется из аустенита в бездиффузионном процессе практически мгновенно. Данное превращение не зависит от времени, а только от температуры. Оно может быть представлено на диаграммах как изотермического, так и непрерывного охлаждения.

Добавление к стали легирующих элементов приводит к снижению скорости образования перлита и бейнита, и поэтому способствует более полному мартенситному превращению. С точки зрения механических свойств мартенсит представляет собой исключительно твердый материал, применение которого ограничено его хрупкостью. Термическая обработка — отпуск мартенсита увеличивает его пластичность за счет некоторого снижения прочности и твердости. При такой термической обработке мартенсит трансформируется в отпущенный мартенсит, который состоит из находящихся в равновесном состоянии фаз феррита и цементита.

При определенном легировании или наличии примесей при отпуске в определенном интервале температур наблюдается явление охрупчивания некоторых сталей.

Термическая обработка (дисперсионное твердение)

Механизм упрочнения

В некоторых сталях при их термической обработке может наблюдаться явление дисперсионного твердения, представляющее собой повышение прочности, обусловленное возникновением очень мелкодисперсных частиц второй (выделившейся) фазы. Регулирование размера частиц и, соответственно, прочности материала, достигается использованием двухступенчатого режима термической обработки. На второй стадии, когда происходит выделение новой фазы, прочность увеличивается со временем обработки до некоторого максимума, за которым следует перестаривание материала. Этот процесс ускоряется при повышении температуры. Явление возрастания прочности объясняется исходя из представлений об увеличении сопротивления перемещению дислокаций из-за деформаций кристаллической решетки, которые возникают вблизи выделившихся частиц новой фазы микроскопических размеров.

Кристалличность (полимеров)

Плавление

Стеклование

Температуры плавления и стеклования

Факторы, влияющие на температуры плавления и стеклования

Обсуждены молекулярные механизмы явлений кристаллизации, плавления и стеклования полимерных материалов. Описаны особенности определения температур плавления и стеклования. Эти параметры важны, поскольку они определяют температурные диапазоны, в которых данный полимер может использоваться на практике и перерабатываться в изделия. Значения температур плавления и стеклования возрастают с увеличением жесткости молекулярной цепи, которое может быть обусловлено присутствием в цепи двойных связей, а также объемных или полярных боковых групп. На значения температур плавления и стеклования также влияет молекулярный вес полимера и наличие боковых ответвлений в цепи.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Атермическое превращение	Перегрев
Бейнит	Переохлаждение
Диаграмма изотермического превращения	Перестаривание
Дисперсионная термическая обработка	Рост (частиц фазы перлита)
Дисперсионное твердение	Свободная энергия
Естественное старение	Скорость превращения
Искусственное старение	Стальной сплав
Кинетика	Сфероидит
Крупнозернистый перлит	Температура плавления (полимеров)
Мартенсит	Температура стеклования
Мелкозернистый перлит	Термическая обработка раствора
Непрерывное охлаждение	Термически активированное превращение
Нуклеация	Фазовое превращение
Отпущенный мартенсит	Черный металл

ЛИТЕРАТУРА

Atkins, M., *Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagrams for Engineering Steels*, British Steel Corporation, Sheffield, England, 1980.

Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams, ASM International, Materials Park, OH, 1977.

Billmeyer, F.W., Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 1984. Chapter 10.

Brooks, C.R., *Principles of the Heat Treatment of Plain Carbon and Low Alloy Steels*, ASM International, Materials Park, OH, 1996.

Porter, D.A. and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman and Hall, New York, 1992.

Shewmon, P.G., *Transformations in Metals*, McGraw-Hill, New York, 1969. Reprinted by Williams Book Company, Tulsa, OK.

Vander Voort, G. (Editor), *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Vander Voort, G. (Editor), *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Nonferrous Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Young, R.J. and P. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Кинетика фазовых превращений

11.1. а) Проанализируйте формулу для изменения полной свободной энергии для процесса нуклеации (уравнение (11.1)) для случаев, когда зародыш имеет форму куба с длиной грани a (вместо сферы с радиусом r). Продифференцируйте полученное выражение по a (уравнение (11.2)) и, решив оба уравнения, найдите критические значения длины a^* и изменения свободной энергии ΔG^* .

б) Для зародыша какой формы — сферы или куба — ΔG^* больше? Почему?

11.2. а) Рассчитайте критические значения размера зародыша r^* и изменения свободной энергии ΔG^* при отверждении никеля для случая гомогенной нуклеации. Значения скрытой теплоты плавления и поверхностной энергии составляют, соответственно, $-2,53 \cdot 10^9$ Дж/м³ и 0,255 Дж/м². Для расчетов используйте данные из табл. 11.1.

б) Рассчитайте число атомов, входящих в зародыш критического размера. Примите, что параметр кристаллической решетки для твердого никеля при температуре плавления равен 0,360 нм.

11.3. а) Примите, что при отверждении никеля (задача 11.2) имеет место гомогенная нуклеация, и число стабильных зародышей составляет 10^6 в 1 м³. Рассчитайте величину критического радиуса и количество стабильных зародышей при переохлаждении, равном 200 и 300 К.

б) Какие важные заключения можно сделать в отношении величин размера критического зародыша и числа стабильных зародышей?

11.4. Рассчитайте скорость некоторой реакции, подчиняющейся уравнению Аврами при следующих значениях констант: $n = 2$ и $k = 5 \cdot 10^{-4}$; время выразите в секундах.

11.5. Кинетика превращения аустенита в перлит подчиняется уравнению Аврами. Используя приведенные ниже данные по зависимости степени превращения от времени, определите, какое время потребуется для 95%-ной степени превращения.

Степень превращения	Время, с
0,2	280
0,6	425

11.6. а) Постройте график, показанный на рис. 11.11 и, используя уравнение (11.18), определите скорость рекристаллизации чистой меди при нескольких температурах.

б) Постройте график в координатах \ln (скорость) – обратная температура (в К⁻¹) и определите энергию активации для этого процесса рекристаллизации (см. раздел 6.5).

в) Используя метод экстраполяции, определите продолжительность времени, необходимую для осуществления рекристаллизации на 50% при комнатной температуре 20 °С (293 К).

Метастабильное и равновесное состояния

11.7. а) Кратко опишите явления переохлаждения и перегрева.

б) Почему могут происходить эти явления?

Диаграмма изотермических превращений

11.8. Имеется сталь эвтектоидного состава, охлажденная от 760 °С (1400 °F) до 675 °С (1250 °F) менее чем за 0,5 с и затем выдерживаемая при этой температуре.

а) Какое время потребуется для прохождения реакции превращения аустенита в перлит на 50%? На 100%?

б) Оцените твердость стали, полученной после завершения полного превращения в перлит.

11.9. Что является движущей силой процесса образования сфероидитов?

11.10. Используя диаграмму изотермических превращений для сплава железо–углерод эвтектоидного состава (рис. 11.23), опишите природу получаемой микроструктуры (в терминах его микрокомпонентов) образца небольших размеров, подвергнутого термической обработке по различным описанным ниже режимам. Во всех случаях примите, что в начальном состоянии температура образца была равна 760 °С (1400 °F) и что он был выдержан при этой температуре достаточно длительное время, чтобы в нем образовалась однородная аустенитная структура.

Режимы термической обработки:

а) быстрое охлаждение до 400 °С (750 °F), выдержка при этой температуре в течение 500 с и затем закалка охлаждением до комнатной температуры;

б) повторное нагревание образца после выполнения процедур, описанных в пункте (а), до 700 °С (1290 °F) и выдержка при этой температуре в течение 20 ч;

в) быстрое охлаждение до 665 °С (1230 °F), выдержка при этой температуре в течение 10³ с, и затем закалка охлаждением до комнатной температуры;

г) быстрое охлаждение до 350 °С (660 °F), выдержка при этой температуре в течение 150 с, и затем закалка охлаждением до комнатной температуры.

11.11. Используя диаграмму изотермических превращений для стали, содержащей 1,13 %вес. углерода (рис. 11.49), опишите природу получаемой микроструктуры (в терминах его микрокомпонентов) образца небольших размеров, подвергнутого термической обработке по различным описанным ниже режимам. Во всех случаях примите, что в начальном состоянии температура образца была равна 920 °С (1690 °F) и что он был выдержан при этой температуре достаточно длительное время, чтобы в нем образовалась однородная аустенитная структура.

Режимы термической обработки:

а) быстрое охлаждение до 775 °С (1430 °F), выдержка при этой температуре в течение 500 с, и затем закалка охлаждением до комнатной температуры;

б) быстрое охлаждение до 700 °С (1290 °F), выдержка при этой температуре в течение 10³ с и затем закалка охлаждением до комнатной температуры;

в) быстрое охлаждение до 350 °С (660 °F), выдержка при этой температуре в течение 300 с, и затем закалка охлаждением до комнатной температуры;

г) быстрое охлаждение до 600 °С (1110 °F), выдержка при этой температуре в течение 7 с,

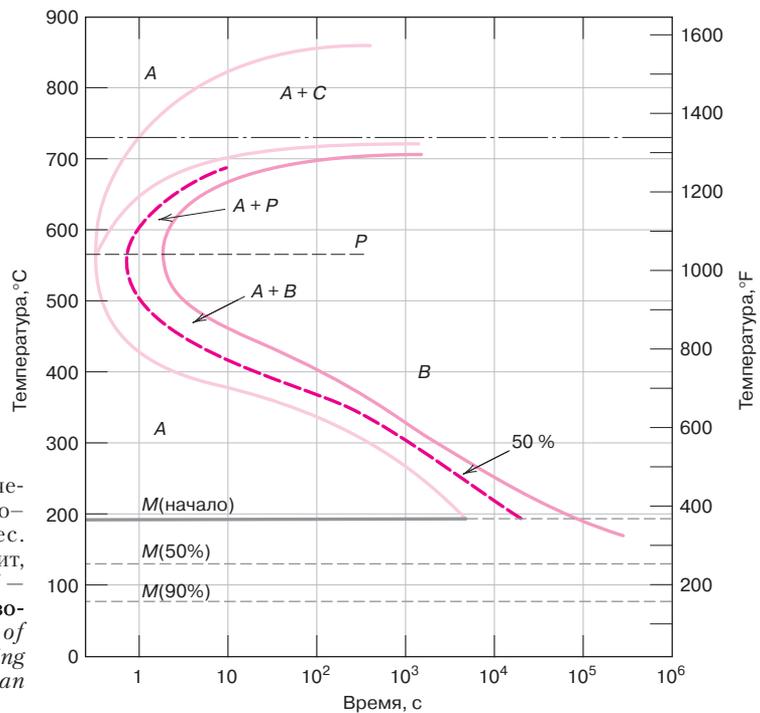


Рис. 11.49. Диаграмма изотермических превращений для сплава железо–углерод, содержащего 1,13 %вес. углерода. *A* – аустенит, *B* – бейнит, *C* – проэвтектоидный цементит, *M* – мартенсит, *P* – перлит. (Займствовано из *H. Boyer* (редактор) *Atlas of isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 33.)

и затем быстрое охлаждение до 450 °С (840 °F), выдержка при этой температуре в течение 4 с и затем закалка охлаждением до комнатной температуры.

11.12. На основании решения задачи 11.11 частей (б), (в) и (г) определите примерное процентное содержание образующихся микрокомпонентов.

11.13. Сделайте копию диаграммы изотермических превращений для стали с содержанием углерода 1,13 %вес., представленной на рис. 11.49, и затем на этой диаграмме — в координатах время–температура — укажите пути, ведущие к получению материала со следующей микроструктурой:

- 6,2% проэвтектоидного цементита и 93,8% крупнозернистого перлита;
- 50% мелкозернистого перлита и 50% бейнита;
- 100% мартенсита;
- 100% отпущенного мартенсита.

Диаграммы превращений при непрерывном охлаждении

11.14. На рис. 11.50 представлена диаграмма превращений при непрерывном охлаждении сплава железо–углерод с содержанием 0,35 %вес. углерода. Сделайте копию этого рисунка, затем на этой диаграмме изобразите и обозначьте кривые

непрерывного охлаждения, по которым можно получить материалы со следующей микроструктурой:

- мелкозернистый перлит и проэвтектоидный феррит;
- мартенсит и проэвтектоидный феррит;
- мартенсит, мелкозернистый перлит и проэвтектоидный феррит.

11.15. Приведите два важных отличия диаграмм превращений при непрерывном охлаждении для черных металлов и легированных сплавов.

11.16. Назовите, какие микроструктуры образуются в стальном сплаве марки 4340, который был предварительно полностью переведен в аустенитную структуру и затем охлажден до комнатной температуры при следующих скоростях изменения температуры:

- 0,005 град/с;
- 0,05 град/с;
- 0,5 град/с;
- 5 град/с.

11.17. Кратко опишите простейший режим неизотермического охлаждения, который позволит получать следующие превращения микроструктур в стали марки 4340:

- из (мартенсит + феррит + бейнит) в (мартенсит + феррит + перлит + бейнит);
- из (мартенсит + феррит + бейнит) в сфероидит;
- из (мартенсит + феррит + бейнит) в отпущенный мартенсит.

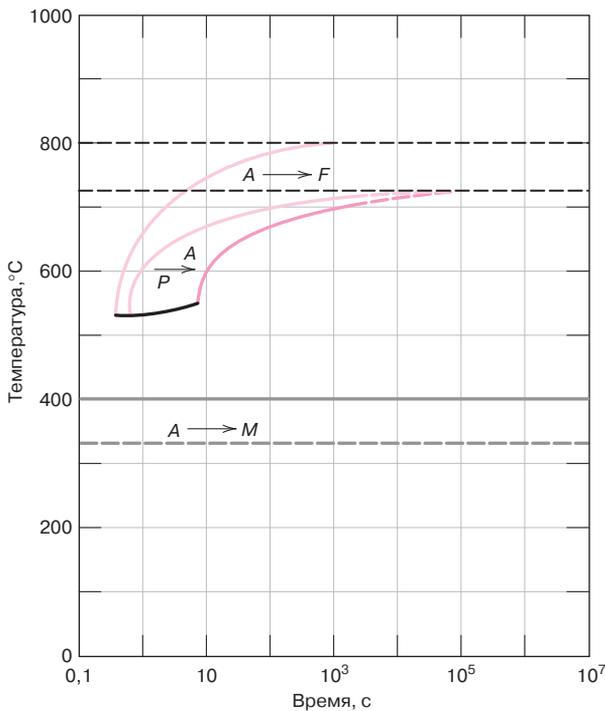


Рис. 11.50. Диаграмма превращений при непрерывном охлаждении для стали, содержащей 0,35 %вес. углерода

Механические свойства сплавов железо–углерод со структурой отпущенного мартенсита

11.18. Кратко объясните, почему мелкозернистый перлит более твердый и прочный по сравнению с крупнозернистым перлитом, который, в свою очередь, более твердый и прочный по сравнению со сфероидитом.

11.19. Расположите в порядке убывания твердости следующие сплавы железа с углеродом с указанными микроструктурами:

- а) 0,25 %вес. углерода с крупнозернистым перлитом;
- б) 0,80 %вес. углерода со сфероидитной структурой;
- в) 0,25 %вес. углерода со сфероидитной структурой;
- г) 0,80 %вес. углерода с мелкозернистым перлитом.

11.20. Кратко опишите простейшие режимы термической обработки, которые позволили бы выполнить следующие структурные превращения в стали, содержащей 0,76 %вес. углерода:

- а) из сфероидита в мартенсит;
- б) из перлита в бейнит;
- в) из перлита в сфероидит;
- г) из бейнита в сфероидит.

11.21. Оцените значения твердости по Роквеллу образца железоуглеродного сплава эвтектоидного состава, который был подвергнут термической обработке в соответствии с условиями (б) и (в) из задачи 11.10.

11.22. Оцените твердость по Бринеллю образца железо-углеродного сплава, содержащего 1,13 %вес. углерода, который был подвергнут термической обработке в соответствии с условиями (б) и (г) из задачи 11.11.

11.23. Опишите условия термической обработки эвтектоидной стали, которые необходимы для получения материалов по следующим значениям твердости по Бринеллю:

- а) 180; б) 220 и в) 500.

Кристаллизация (полимеров)

11.24. Определите значения констант n и k в уравнении (11.17) при 150 °С для кристаллизации полипропилена, руководствуясь данными рис. 11.46.

Температуры плавления и стеклования

11.25. Какой полимер (или какие полимеры) из списка, приведенного в табл. 11.3, наиболее пригодны для изготовления подноса для кубиков льда? Почему?

Факторы, влияющие на температуры плавления и стеклования

11.26. Для каждой из перечисленных ниже пар полимеров сделайте следующее:

1) можно или нет определить, какой из этих полимеров обладает более высокой температурой плавления по сравнению с другим;

2) если это возможно, какой из полимеров обладает большей температурой плавления, и обоснуйте ваш выбор;

3) если это невозможно, то объясните, почему.

а) разветвленный полиэтилен со среднечисловым молекулярным весом 85 000 г/моль — линейный полиэтилен с тем же молекулярным весом;

б) политетрафторэтилен с плотностью 2,14 г/см³ и средневесовым молекулярным весом 600 000 г/моль — политетрафторэтилен с плотностью 2,20 г/см³ и тем же средневесовым молекулярным весом;

в) линейный синдиотактический поливинилхлорид со среднечисловым молекулярным весом 500 000 г/моль — линейный полиэтилен со среднечисловым молекулярным весом 225 000 г/моль;

г) линейный синдиотактический полипропилен со средневесовым молекулярным весом 500 000 г/моль — линейный атактический полипропилен со средневесовым молекулярным весом 750 000 г/моль.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Диаграмма превращений при непрерывном охлаждении

Механические свойств сплавов железа с углеродом

11.ТР1. Можно ли создать сплав железа с углеродом эвтектоидного состава таким, чтобы его минимальная твердость по Бринеллю составляла 200 единиц, а пластичность была не ниже 25% RA? Если это возможно, то опишите режим

непрерывного охлаждения при термической обработке, при котором удалось бы достичь требуемых показателей свойств. Если это невозможно, то объясните, почему.

11.ТР2. Ставится задача создать сплав железа с углеродом с минимальной твердостью по Бринеллю 200 единиц и пластичностью не ниже 35% RA. Можно ли решить эту задачу? Если ответ положительный, то опишите состав сплава и его микроструктуру (например, будет ли она мелко- или

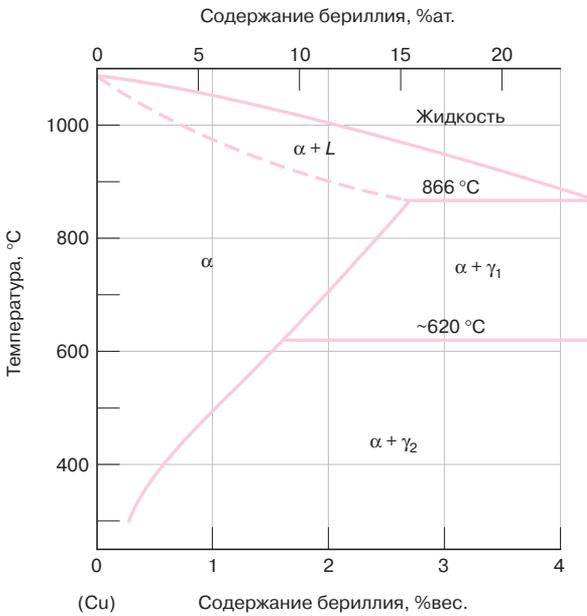


Рис. 11.51. Часть фазовой диаграммы системы медь–бериллий в области, обогащенной медью. (Займствовано из *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, Vol. 2, T.B. Massalski (главный редактор) 1990. Воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH.)

крупнозернистой или сфероидитной). Если этого сделать нельзя, то объясните, почему.

Отпущенный мартенсит

11.ТР3. Стальной сплав (марки 4340) должен использоваться в условиях, при которых минимальное значение предела прочности при растяжении не должно быть меньше 1515 МПа (220 000 *psi*), а пластичность не должна быть ниже 40% *RA*. Для изготовления используется процедура закалки в масле с последующим отпуском. Кратко опишите последовательность операций при отжиге сплава.

Термическая обработка (дисперсионное твердение)

11.ТР4. Было осуществлено дисперсионное твердение сплава меди с бериллием для состава, обогащенного медью. Обратившись к фазовой

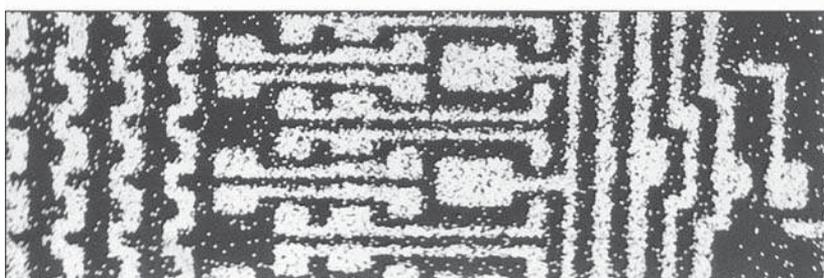
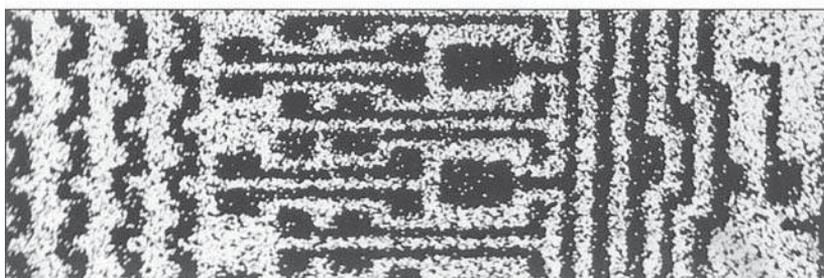
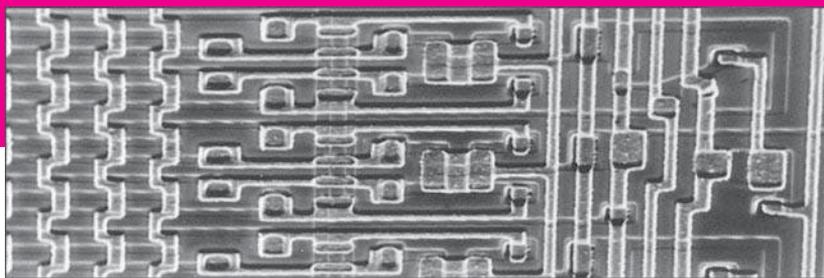
диаграмме (рис. 11.51), ответьте на следующие вопросы:

- определите область составов, в которой возможно проведение дисперсионного твердения;
- кратко опишите процедуру термической обработки, которую следует применить для проведения дисперсионного твердения состава по вашему выбору, который отвечает требованиям раздела (а) этого вопроса.

Механизм упрочнения

11.ТР1. Можно ли осуществить дисперсионное твердение алюминиевого сплава марки 2014, у которого минимальное значение предела текучести составляет 380 МПа (55 000 *psi*), пластичность — не менее 15% *EL*? Если можно, укажите условия проведения дисперсионного твердения. Если нет, объясните, почему.

Глава 12. Электрические свойства



В разделе 5.12 говорилось о том, что изображение в сканирующем электронном микроскопе получается по мере того, как электронный луч сканирует исследуемую поверхность. Попадание электронов на атомы, образующие поверхность, приводит к излучению рентгеновских лучей. Энергия этих рентгеновских фотонов зависит от того, какие атомы их излучают. На пути фотонов можно поставить фильтр, который будет пропускать только фотоны, излученные атомами интересующего нас типа. Попадая на люминесцентный экран, эти фотоны высвечивают отдельные точки, которые и отражают положение атомов интересующего нас типа. Карта, составленная из совокупности таких точек, и представляет собой изображение поверхности.

На *верхней части снимка*: сканирующая электронная микрофотография интегральной микросхемы.

В *центральной части снимка*: карта, показывающая расположение атомов кремния в интегральной схеме, изображенной в верхней части рисунка; допированный кремний — полупроводник, из которого изготавливаются элементы интегральных микросхем.

В *нижней части снимка*: карта, показывающая расположение атомов алюминия в интегральной схеме, изображенной в верхней части рисунка; металлический алюминий — проводник электрического тока, из которого изготавливаются проводящие дорожки, соединяющие элементы интегральной микросхемы.

Увеличение $\times 200$.

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ?

Выбор и оценка вещества, предназначенного для ряда областей применения, часто основывается на знании его электрических свойств. Электрические свойства различных веществ весьма разнообразны. От некоторых веществ требуется, чтобы

они обладали высокой электрической проводимостью (при изготовлении соединительных проводов). В других случаях нужны электроизоляционные свойства (например, для защитных корпусов микросхем).

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Опишите четыре возможные зонные структуры твердых веществ.
2. Кратко опишите, в чем состоит явление возбуждения, которое приводит к образованию свободных электронов/дырок в а) металлах, б) полупроводниках (собственных и примесных) и в) изоляторах.
3. Рассчитайте электрическую проводимость металлов, полупроводников (собственных и примесных) и изоляторов, если известны плотность и подвижность носителей зарядов.
4. Опишите разницу между собственными и примесными полупроводниками.
5. а) изобразите схематично зависимости логарифма концентрации носителей (электронов, дырок) от абсолютной температуры для собственных и примесных полупроводников;
б) на графике, построенном для примесных полупроводников, обозначьте «примесный», «собственный» и «вымороженный» температурные интервалы.
6. Объясните процесс выпрямления тока на p - n переходе в терминах движения электронов и дырок.
7. Рассчитайте емкость конденсатора из двух параллельных пластин.
8. Определите диэлектрические постоянные, исходя из величины диэлектрической проницаемости.
9. Кратко объясните, каким образом заряд, запасаемый в конденсаторе, можно увеличить, помещая между пластинами конденсатора поляризующийся диэлектрик.
10. Назовите и опишите три типа поляризации.
11. Кратко опишите явления сегнетоэлектричества¹ и пьезоэлектричества.

12.1. ВВЕДЕНИЕ

Основная задача настоящей главы состоит в описании электрических свойств веществ, т. е. их отклике на приложение электрического поля. Рассмотрение начинается с явления проводимости: введения параметров, характеризующих это явление, обсуждения механизма проводимости, обусловленного движением электронов, и того, как зонная структура электронов определяет способность вещества проводить электрический ток. Эти принципиальные положения распространяются на металлы, полупроводники и изоляторы. Особое внимание уделяется характеристикам полупроводников и описанию полупроводниковых устройств. Также рассматриваются диэлектрические свойства изолирующих веществ. Заключительная часть главы посвящена обсуждению явлений сегнето- и пьезоэлектричества.

ПРОВОДИМОСТЬ

12.12. ЗАКОН ОМА

Одна из наиболее важных характеристик электрических свойств твердого вещества состоит в том, насколько хорошо оно проводит электрический ток. Это свойство выражается **законом Ома**.

Закон Ома связывает ток I (т. е. скорость прохождения электрического заряда) с приложенным напряжением V следующим выражением:

закон Ома

Аналитическое выражение закона Ома

$$V = IR, \quad (12.1)$$

где R — сопротивление образца, через который проходит ток; величины V , I и R выражаются, соответственно, в следующих единицах — вольтах (Дж/Кл), амперах (Кл/с) и омах (В/А).

¹ В английском языке для обозначения этого явления используется термин «ферромагнетизм», который также вошел в русский язык; однако при переводе мы сохранили более традиционный термин «сегнетоэлектричество» — *Примеч. перев.*

Величина электрического сопротивления зависит от формы и размеров образца и для многих веществ не зависит от тока. Удельное **сопротивление** ρ не зависит от геометрической формы образца и связано с R следующим выражением:

$$\rho = RA/l, \quad (12.2)$$

где l — расстояние между двумя точками, между которыми измеряется напряжение; A — площадь поперечного сечения образца перпендикулярно направлению тока; единица измерения ρ — Ом·м.

Из закона Ома и формулы (12.2) вытекает следующее соотношение

$$\rho = VA/I \quad (12.3)$$

На рис. 12.1 представлена схема экспериментальной установки для измерения электрического сопротивления.

12.3. ПРОВОДИМОСТЬ

Иногда для оценки электрических свойств вещества используют **проводимость** σ .

Проводимость представляет собой величину, обратную удельному сопротивлению:

$$\sigma = 1/\rho. \quad (12.4)$$

Эта величина характеризует легкость прохождения электрического тока через вещество. Единицы, в которых выражается проводимость, обратны единицам удельного сопротивления, а именно $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$.

В последующем при обсуждении электрических свойств веществ будут использоваться оба понятия — удельное сопротивление и проводимость.

Вместо уравнения (12.1) закон Ома может быть записан следующим образом:

$$J = \sigma E, \quad (12.5)$$

где J — плотность электрического тока, т. е. ток, отнесенный к единице поперечного сечения: $J = I/A$; E — напряженность электрического поля, т. е. напряжение, приходящееся на единицу длины:

$$E = V/l \quad (12.6)$$

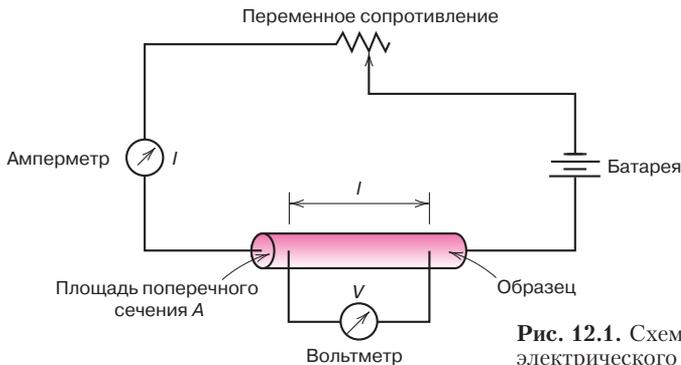


Рис. 12.1. Схема устройства для измерения электрического сопротивления

сопротивление

Зависимость электрического сопротивления от проводимости, площади поперечного сечения образца и расстояния между точками измерения напряжения
Электрическое сопротивление — зависимость от напряжения, тока и размеров образца

проводимость

Соотношение между проводимостью и удельным сопротивлением

Выражение закона Ома через плотность тока, проводимость и приложенное электрическое поле

Напряженность электрического поля

Доказательство эквивалентности двух формулировок уравнения Ома — уравнений (12.1) и (12.5) — оставлено на домашнее задание.

Для твердых веществ характерен огромный диапазон значений проводимости, перекрывающий 27 десятичных порядков. Может быть ни одно другое физическое свойство не изменяется в столь широком диапазоне.

Один из способов классификации твердых веществ основан на их способности проводить электрический ток.

металлы

изоляторы

полупроводники

Согласно этому подходу все вещества делятся на три группы — *проводники*, *полупроводники* и *изоляторы*. **Металлы** представляют собой хорошие проводники, обычно их проводимость составляет величины порядка 10^7 (Ом·м)⁻¹. На другой крайней стороне диапазона проводимости лежат **изоляторы**. Их проводимость лежит в диапазоне от 10^{-10} до 10^{-20} (Ом·м)⁻¹. Промежуток между этими крайними областями занимают **полупроводники**, у которых проводимость лежит в диапазоне от 10^{-6} до 10^4 (Ом·м)⁻¹.

Области значений проводимости различных веществ были сопоставлены на рис. 1.7.

12.4. ЭЛЕКТРОННАЯ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Электрический ток возникает вследствие перемещения электрически заряженных частиц под действием сил, вызванных приложенным электрическим полем. Положительно заряженные частицы движутся с ускорением в направлении действия поля, а отрицательно заряженные частицы — в противоположном направлении. В большинстве случаев в твердых веществах ток представляет собой движение электронов, и это явление называется электронной проводимостью. Кроме того, в ионных веществах возможно перемещение заряженных ионов, что также создает электрический ток. Это явление называется **ионной проводимостью**, оно более подробно рассмотрено в разделе 12.16.

ионная проводимость

12.5. СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Во всех проводниках, полупроводниках и многих изоляторах существует только электронная проводимость, и строго зависящая от числа электронов, которые способны участвовать в процессе переноса заряда. Однако не все электроны в атомах могут ускоренно двигаться под действием электрического поля. Число электронов, которые могут участвовать в создании электрического тока в данном веществе, определяется структурой электронных состояний, или энергетическими уровнями, а также способом заполнения этих уровней электронами. Детальное рассмотрение этого вопроса довольно сложно и для своего объяснения требует привлечения принципов квантовой механики, что выходит за рамки задач настоящей книги. Ниже будут даны пояснения, при котором некоторые концепции будут опущены, а само рассмотрение упрощено.

Концепции, согласно которым вводятся понятия об энергетических состояниях, их заполнении и возникающей в результате электронной структуры в отдельных атомах, были рассмотрены в разделе 2.3. Вкратце можно сказать, что в каждом отдельном атоме существуют дискретные энергетические уровни, которые могут заполняться электронами, организованными в оболочки и подоболочки.

Оболочки обозначаются цифрами (1, 2, 3 и т. д.), а подоболочки буквами (*s*, *p*, *d* и *f*). Каждая подоболочка *s*, *p*, *d* и *f* содержит, соответственно, одно, три, пять и семь состояний. Электроны в большинстве атомов занимают состояния с наименьшей энергией. В соответствии с принципом Паули в каждом состоянии могут находиться по два электрона с противоположными спинами. Электронная конфигурация отдельного атома определяется распределением электронов по возможным состояниям.

Распространим некоторые из изложенных концепций на твердые тела. Твердое тело можно рассматривать как состоящее из большого числа, скажем N , атомов, первоначально отделенных друг от друга, которые затем сблизилась, образовали химические связи и сформировали регулярные структуры, характерные для кристаллических веществ. Если атомы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга, они практически не взаимодействуют, и поэтому обладают теми же атомными электронными уровнями и электронными конфигурациями, как если бы они были изолированы от остальных.

Однако когда эти атомы сближаются и оказываются на близких расстояниях друг от друга, состояние электронов в атоме возмущается электронами и ядрами соседних атомов. В результате в твердом теле каждое состояние атома расщепляется в набор близко расположенных электронных состояний, и такие наборы образуют **энергетические зоны**. Величина расщепления зависит от межатомного расстояния (рис. 12.2); оно начинается с внешних электронных оболочек, поскольку на них в первую очередь влияют возмущения, обусловленные сближением атомов.

В каждой зоне спектр дискретный, хотя разница энергий между соседними состояниями очень мала. При реальном (т. е. равновесном) расстоянии между атомами у электронов, ближайших к ядру, образование зон может и не происходить, как это показано на рис. 12.3, б. Более того, между соседними зонами могут существовать щели, что также показано на рисунке. Обычно энергии, отвечающие этим щелям между зонами, не могут быть заняты электронами.

Традиционный способ представления зонной структуры электронов в твердых телах показан на рис. 12.3.

Количество состояний в пределах каждой зоны равно общему количеству всех состояний, приносимых N атомами. Например, s -зона состоит из N состояний, а p -зона – из $3N$ состояний. Что касается заполнения зон, то в каждом состоянии могут находиться по два электрона с противоположно ориентированными спинами. В каждой зоне могут находиться только электроны, принадлежавшие соответствующим уровням отдельных атомов. Так, например, $4s$ энергетическая зона содержит $4s$ электроны отдельных атомов. Конечно, могут существовать и пустые зоны, и, возможно, лишь частично заполненные зоны.

Электрические свойства твердых веществ напрямую определяются зонной структурой, т. е. расположением внешних зон и характером их заполнения электронами.

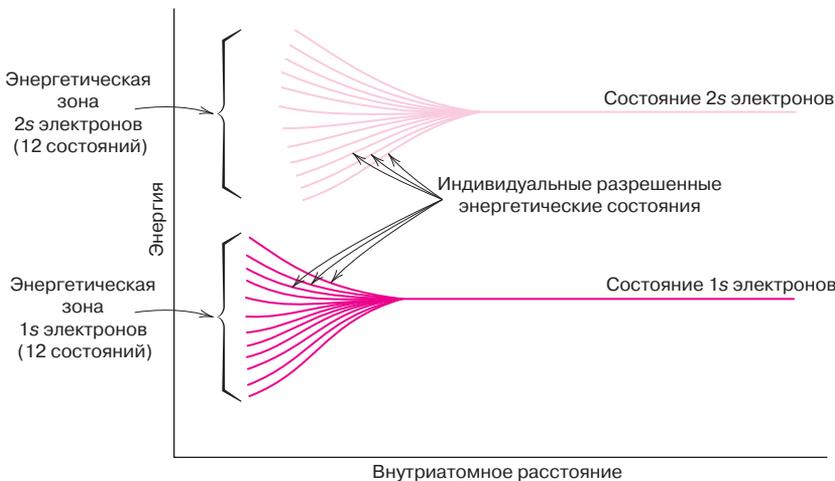


Рис. 12.2. Схема, иллюстрирующая энергии электронов в зависимости от межатомного расстояния для системы, состоящей из 12 атомов ($N = 12$). При сближении атомов состояния 1s и 2s расщепляются и каждое образует энергетическую зону из 12 состояний

энергетические зоны

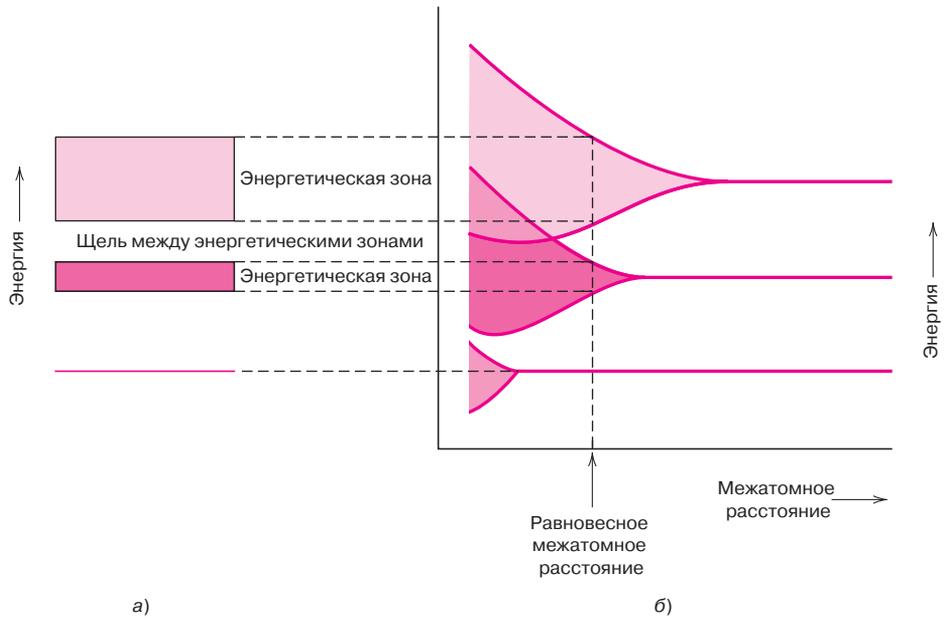


Рис. 12.3. *a* — традиционное представление зонной структуры энергии электронов в твердом веществе при равновесном расстоянии между атомами; *б* — зависимость энергии электронов от межатомного расстояния для системы атомов, показывающая, каким образом при равновесном расстоянии между атомами возникает зонная структура, представленная на рисунке (*a*) (заимствовано из *Z.D. Jastrzebski, The Nature and Properties of Engineering Materials, 3rd Edition. 1987 John Wiley & Sons, Inc.*)

энергия Ферми

При 0 К возможно существование четырех различных типов зонной структуры. В первом случае (рис. 12.4, *a*) наружные зоны лишь частично заполнены электронами. Энергия, соответствующая заполненному состоянию с самой высокой энергией (при 0 К) называется **энергией Ферми** E_F , как указано на рисунке. Такой тип зонной структуры характерен для некоторых металлов, в частности для тех, у которых имеется только один валентный s электрон (например, для меди). Каждый атом меди содержит один $4s$ электрон. Однако в твердом теле, состоящем из N атомов, в зоне $4s$ может находиться $2N$ электронов. Таким образом, только половина состояний в этой зоне окажется заполненной.

В зонной структуре второго типа, также характерной для металлов (рис. 12.4, *б*), пустая и заполненная зоны перекрываются. Такая структура существует в магнии. Каждый изолированный атом магния содержит два $3s$ электрона. Однако в твердом магнии зоны $3s$ и $3d$ перекрываются. Для этого случая за энергию Ферми при 0 К принимается энергия, для которой в системе из N атомов заполнены N состояний с меньшими энергиями, считая по два электрона на каждое состояние.

валентные зоны
зоны проводимости
щель между
энергетическими зонами

Остальные два типа зонных структур подобны: одна зона (**валентная зона**) полностью заполнена электронами и отделена от пустой зоны — **зоны проводимости**, и между ними существует **энергетическая щель**. Для очень чистых веществ не может существовать электронов с энергиями внутри этой щели.

Различие между двумя последними типами энергетических структур заключается в величине энергетической щели. Для веществ, представляющих собой изоляторы, ширина этой щели довольно велика (рис. 12.4, *в*), а для полупроводников эта щель сравнительно узкая (рис. 12.4, *г*).

Энергия Ферми для двух последних зонных структур лежит внутри щели — около ее середины.

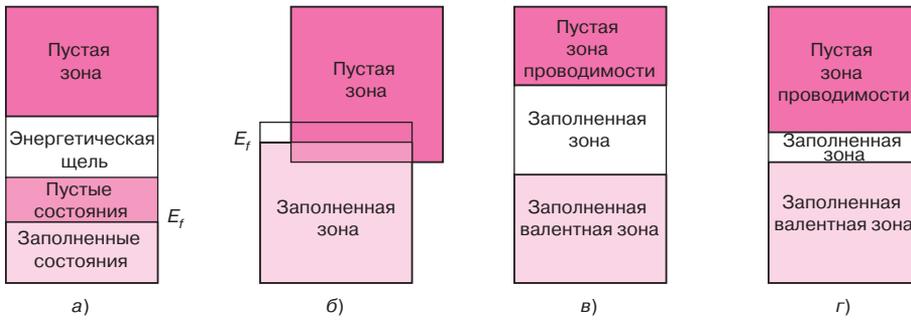


Рис. 12.4. Различные возможные структуры энергетических зон в твердых телах при 0 К: *a* — структура энергетических зон в ряде металлов, например меди, в которой имеются свободные электронные состояния, лежащие выше и примыкающие к заполненным состояниям в той же самой зоне; *б* — структура энергетических зон в таких металлах как магний, где имеет место перекрывание пустых и заполненных внешних зон; *в* — электронная структура, характерная для изоляторов: заполненные валентные зоны отделены от пустых проводящих зон относительно широкой щелью (> 2 эВ); *г* — электронная структура, характерная для полупроводников; она подобна структуре для изоляторов, но щель между зонами узкая (< 2 эВ)

12.7. ПРОВОДИМОСТЬ КАК ФУНКЦИЯ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И МОДЕЛИ АТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

Следующей концепцией, важной для понимания рассматриваемых проблем, является представление о том, что только те электроны, энергия которых превышает энергию Ферми, могут перемещаться и ускоряться под действием электрического поля. Это электроны, обеспечивающие проводимость вещества и называемые **свободными электронами**. Другими заряженными объектами являются **дырки**, которые присутствуют в изоляторах и полупроводниках. Энергия дырок меньше, чем E_f , но они тоже принимают участие в электронной проводимости. А как будет показано ниже, проводимость определяется числом свободных электронов и дырок. Различие между проводниками и непроводниками (изоляторами и полупроводниками) состоит в количестве носителей зарядов — свободных электронов и дырок.

свободные электроны
дырки

Металлы

Чтобы стать свободным, электрон должен перейти в возбужденное состояние, то есть попасть в одно из незаполненных состояний с энергией, превышающей E_f . Для металлов, зонной структуре которых отвечает рис. 12.4, *a* или 12.4, *б*, имеются незаполненные состояния, вплотную примыкающие к наивысшему заполненному состоянию с энергией E_f . Поэтому требуется очень немного энергии, чтобы электрон перешел в свободное состояние, как показано на рис. 12.5. Вообще говоря, энергии электрического поля вполне

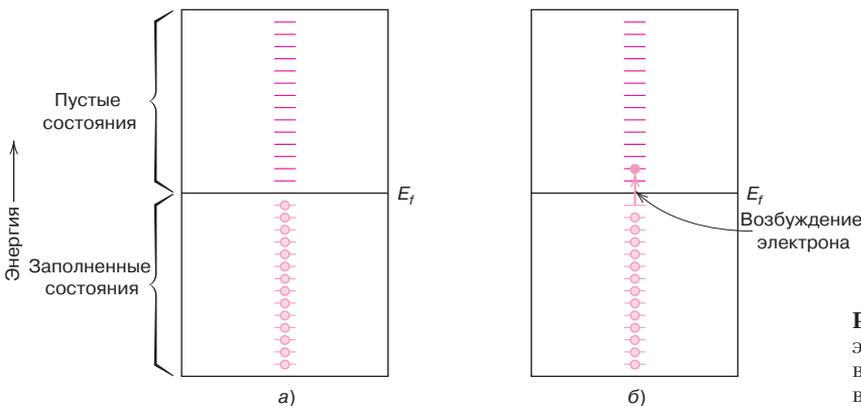


Рис. 12.5. Заполнение энергетических состояний в металле (*a*) до и (*б*) после возбуждения электронов

достаточно, чтобы перевести большое число электронов в это проводящее состояние.

Согласно модели металлической связи, обсуждавшейся в разделе 2.6, валентные электроны обладают свободой перемещения и образуют «электронный газ», который равномерно распределен по всему объему решетки, образованной ионами металла. Хотя эти электроны не привязаны локально к конкретным атомам, тем не менее чтобы они стали действительно свободными электронами, переносящими ток, они должны быть возбуждены. И хотя лишь некоторая доля электронов переходит в возбужденное состояние, в результате возникает значительное число свободных электронов, и проводимость оказывается высокой.

Изоляторы и полупроводники

Состояний, примыкающих к верхней границе валентной зоны, в изоляторах и полупроводниках не существует. Для того чтобы стать свободными, электроны должны пересечь энергетическую щель и попасть в пустые состояния у нижней границы проводящей зоны. Это возможно только в том случае, если энергия, которую получит дополнительно электрон, будет больше, чем разность энергий между этими двумя состояниями, причем последняя величина приблизительно равна ширине щели E_g . Процесс возбуждения в таком случае показан на рис. 12.6¹. Для многих веществ ширина щели составляет несколько электрон-вольт. Как правило, такая энергия сообщается электрону термическим возбуждением или квантом света, а не воздействием электрического поля.

Количество электронов, попадающие в зону проводимости вследствие термического возбуждения, зависит как от ширины щели, так и от температуры. При заданной температуре чем больше E_g , тем меньше вероятность того, что валентный электрон сможет перейти в зону проводимости. В итоге количество электронов, попадающих в эту зону, оказывается незначительным. Таким образом, различие между полупроводниками и изоляторами связано с шириной щели: для полупроводников она относительно узкая, а для изоляторов относительно широкая.

Повышение температуры как в случае полупроводников, так и изоляторов, способствует увеличению тепловой энергии, способной возбудить электрон. Соответственно, большее число электронов попадает в зону проводимости, и проводимость возрастает.

¹ Величины разности энергий, отвечающие щели, и энергий между соседними уровнями в валентных и проводящих зонах на рис. 12.6 показаны без их отнесения к числовой шкале. Разность энергий для щели составляет величины порядка одного эВ, а разность соседних энергетических уровней — это величины порядка 10^{-10} эВ.

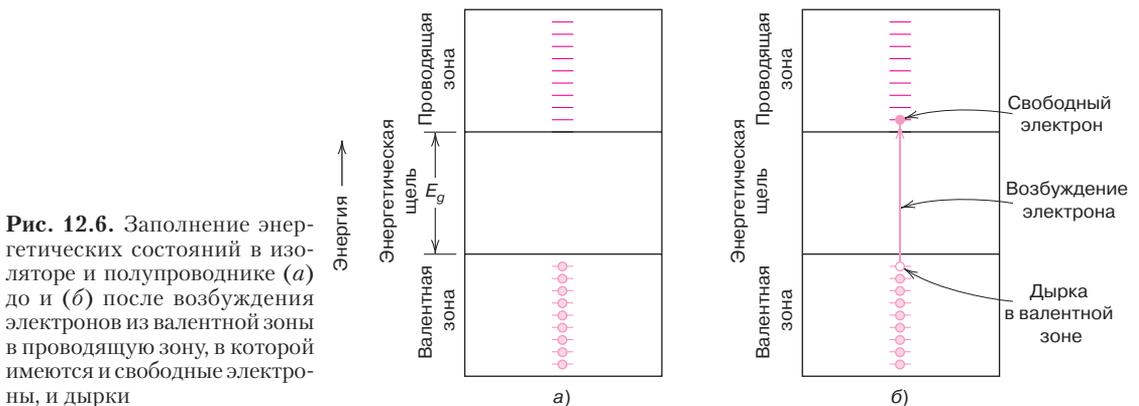


Рис. 12.6. Заполнение энергетических состояний в изоляторе и полупроводнике (а) до и (б) после возбуждения электронов из валентной зоны в проводящую зону, в которой имеются и свободные электроны, и дырки

Проводимость изоляторов и полупроводников может быть также рассмотрена в рамках модели атомных связей, обсуждавшейся в разделе 2.6. Для изоляторов связи между атомами либо ионные, либо сильно ковалентные. Поэтому валентный электрон прочно связан либо с одним атомом, либо с несколькими соседними. Другими словами, эти электроны строго локализованы и ни в каком смысле не могут свободно перемещаться по кристаллу.

В полупроводниках связи ковалентные (или преимущественно ковалентные), относительно слабые. Это означает, что валентные электроны не так сильно связаны с атомами. Соответственно, эти электроны проще перевернуть путем теплового возбуждения, чем в случае изоляторов.

12.7. ПОДВИЖНОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ

При приложении электрического поля возникает сила, действующая на свободные электроны. Как следствие, они ускоряются в направлении, противоположном приложенному полю, поскольку они несут отрицательные заряды. В соответствии с принципами квантовой механики, взаимодействие между ускоренно движущимися электронами и атомами в совершенном кристалле отсутствует. В таком случае свободные электроны должны двигаться ускоренно все время, пока приложено электрическое поле. Возникающий при этом электрический ток должен был бы непрерывно увеличиваться во времени. Однако мы знаем, что в действительности сила тока мгновенно достигает некоторого значения, которое в дальнейшем остается постоянным. Отсюда вытекает, что существует нечто, что может быть названо «силой трения», которая уравнивает воздействие внешнего поля на электроны, вызывающее их ускоренное движение.

Эти силы трения возникают из-за рассеяния электронов на несовершенствах кристаллической решетки, включая примесные атомы, вакансии, междоузельные атомы, дислокации и даже тепловые колебания самих атомов. Каждый такой акт рассеяния приводит к потере кинетической энергии и изменению направления движения, как это схематично показано на рис. 12.7. Тем не менее некоторое суммарное движение в направлении, противоположном действию поля, сохраняется и именно это перемещение зарядов представляет собой электрический ток.

Явления рассеяния проявляются как сопротивление электрическому току. Это явление описывают несколькими параметрами. К их числу относятся *скорость дрейфа* и **подвижность** электронов. Скорость дрейфа v_d представляет собой среднюю скорость движения электронов в направлении силы, создаваемой приложенным полем. Она прямо пропорциональна напряженности поля:

$$v_d = \mu_e E. \quad (12.7)$$

Коэффициент пропорциональности μ_e называется подвижностью электронов и характеризует частоту актов рассеяния. Его размерность — $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

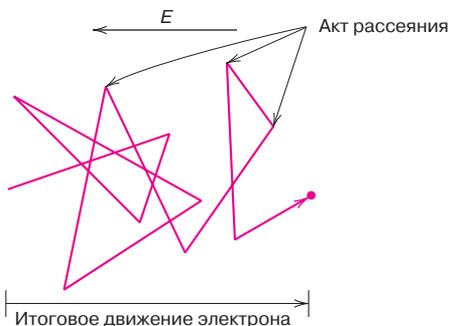


Рис. 12.7. Схема, показывающая путь электрона, направление движения которого изменяется вследствие рассеяния

ПОДВИЖНОСТЬ

Скорость дрейфа электронов — зависимость от подвижности электронов и напряженности поля

Проводимость – зависимость от концентрации электронов, заряда и подвижности

Проводимость большинства веществ можно представить с помощью следующей формулы:

$$\sigma = n|e|\mu_e, \quad (12.8)$$

где n – число свободных или проводящих электронов в единице объема вещества (т. е. в 1 м^3), а $|e|$ – абсолютная величина электрического заряда электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ кулон). Поэтому проводимость пропорциональна как числу свободных электронов, так и их подвижности.

Контрольный вопрос 12.1

Если металл охлаждать из расплава с очень высокой скоростью, образуется некристаллическое вещество (т. е. металлическое стекло). Будет ли проводимость некристаллического металла выше или ниже соответствующего кристаллического тела? Объясните, почему?

12.8. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Как уже говорилось выше, большинство металлов – исключительно хорошие проводники электричества. Проводимость ряда металлов и сплавов при комнатной температуре приведена в табл. 12.1 (В табл. Б.9 Приложения Б приведены значения удельного сопротивления большого числа металлов и сплавов). Вновь подчеркнем, что высокая проводимость металлов обусловлена большим числом свободных электронов, которые в результате возбуждения попадают в незаполненные электронные состояния с энергией, превышающей энергию Ферми. Другими словами, величина n , входящая в выражение для проводимости (формула (12.8)), велика.

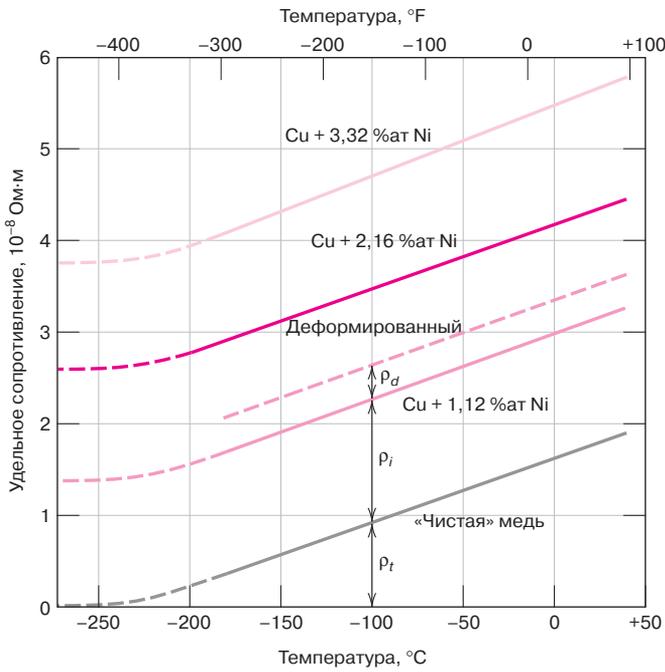
Таблица 12.1. Проводимость при комнатной температуре девяти обычных металлов и сплавов

Металл	Проводимость, $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$
Серебро	$6,8 \cdot 10^7$
Медь	$6,0 \cdot 10^7$
Золото	$4,3 \cdot 10^7$
Алюминий	$3,8 \cdot 10^7$
Бронза (70% меди – 30% цинка)	$1,6 \cdot 10^7$
Железо	$1,0 \cdot 10^7$
Платина	$0,94 \cdot 10^7$
Углеродистая сталь	$0,6 \cdot 10^7$
Нержавеющая сталь	$0,2 \cdot 10^7$

Далее электропроводность металлов удобнее обсуждать в терминах удельного сопротивления, а не проводимости. Причины этого будут понятны из последующего.

Поскольку дефекты в кристаллах играют роль центров, на которых происходит рассеяние, увеличение числа таких центров приводит к росту сопротивления (или понижению проводимости). Концентрация дефектов разного рода зависит от температуры, химического состава и степени холодной обработки металлического образца.

Экспериментально было установлено, что суммарное электрическое сопротивление металлов ρ_{total} определяется суммой трех составляющих – тепловых колебаний, сопротивления, связанного с наличием примесей, и пластических деформаций, причем механизм рассеяния, обусловленный каждым из этих вкладов, не зависит от остальных. Эти наблюдения можно записать в следующем виде:



$$\rho_{total} = \rho_t + \rho_i + \rho_d \tag{12.9}$$

где ρ_t , ρ_i и ρ_d — вклады в электрическое сопротивление, обусловленные, соответственно, тепловыми колебаниями, примесями и деформацией образца.

Формулу (12.9) иногда называют правилом Матиссена.

Влияние каждой из составляющих, входящих в уравнение (12.9), на общее электрическое сопротивление иллюстрирует рис. 12.8, на котором представлена температурная зависимость электрического сопротивления для меди и некоторых медно-никелевых сплавов в отожженном и деформированном состояниях. Правило аддитивности индивидуальных вкладов в электрическое сопротивление показано для температуры $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

Влияние температуры

Как видно из рис. 12.8, температурная зависимость теплового вклада в электрическое сопротивление для чистых металлов и всех медно-никелевых сплавов при температурах выше $-200\text{ }^\circ\text{C}$ описывается линейным уравнением

$$\rho_t = \rho_0 + aT, \tag{12.10}$$

где ρ_0 и a — константы, индивидуальные для каждого металла.

Такая форма зависимости теплового вклада в электрическое сопротивление от температуры обусловлена тем, что с ростом температуры возрастает интенсивность тепловых колебаний, а также других дефектов решетки (например, вакансий), которые играют роль центров рассеяния электронов.

Влияние посторонних примесей

При введении в металл примесей одного типа, образующих твердый раствор, примесное сопротивление ρ_i зависит от концентрации примеси c_i , выраженной в атомных долях (%ат./100) согласно следующей формуле:

$$\rho_i = Ac_i(1 - c_i), \tag{12.11}$$

Рис. 12.8. Температурные зависимости удельного сопротивления для меди и трех медно-никелевых сплавов, один из которых был также деформирован. На рисунке для температуры $-100\text{ }^\circ\text{C}$ показан вклад трех составляющих (тепловой, примесной и деформационной) в общее электрическое сопротивление вещества. (Займствовано из J.O. Linde, *Ann. Phys.*, 5, 219 (1932), и C.A. Wert and R.V. Thomson, *Physics of Solids*, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.)

Правило Матиссена — для металлов суммарное электрическое сопротивление равно сумме теплового, примесного и деформационного вкладов

Температурная зависимость теплового вклада в удельное сопротивление

Примесное сопротивление (для твердых растворов). Зависимость от концентрации (в атомных долях)

где A — константа, не зависящая от концентрации примеси, определяемая природой как примеси, так и основного металла.

Влияние добавления никеля на электрическое сопротивление меди при комнатной температуре показано на рис. 12.9 при содержании никеля до 50 %вес. При таких концентрациях никель полностью растворим в меди (рис. 10.3, а). И вновь следует подчеркнуть, что атомы никеля в меди играют роль центров, рассеивающих электроны, так что с увеличением концентрации никеля электрическое сопротивление возрастает.

Для двухфазных сплавов, состоящих из α - и β -фаз, выполняется следующее правило смешения, приближенно определяющее удельное сопротивление вещества:

$$\rho_i = \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta, \quad (12.12)$$

где V и ρ с соответствующими индексами обозначают объемные доли и удельные сопротивления обеих фаз.

Вклад примесного сопротивления (в двухфазных сплавах) — зависимость от долей компонент и их сопротивления

Влияние пластических деформаций

Пластические деформации также приводят к увеличению удельного сопротивления, что является следствием роста числа дислокаций, рассеивающих электроны. Влияние деформирования на сопротивление также показано на рис. 12.8. Однако влияние этого фактора много слабее по сравнению с тепловым и примесным вкладами.

Контрольный вопрос 12.2

Электрическое сопротивление чистых свинца и олова при комнатной температуре равняются, соответственно, $2,06 \cdot 10^{-7}$ и $1,11 \cdot 10^{-7}$.

а) Постройте график зависимости удельного сопротивления при комнатной температуре от состава для смесей свинца с оловом во всем диапазоне составов.

б) На том же графике покажите зависимость удельного сопротивления от состава при 150°C .

в) Объясните форму обеих кривых, а также причины различия между ними.

Подсказка: Воспользуйтесь диаграммой фазового состояния системы свинец–медь на рис. 10.8.

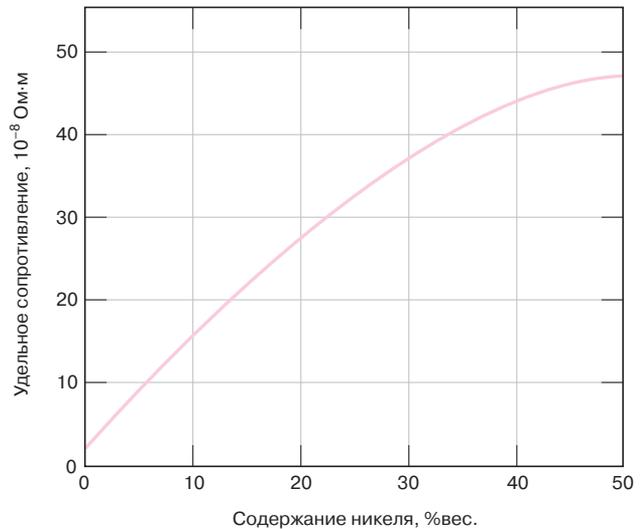


Рис. 12.9. Температурная зависимость удельного сопротивления медно-никелевых сплавов от концентрации никеля

12.9. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННО ВЫПУСКАЕМЫХ СПЛАВОВ

Электрические и иные характеристики медных сплавов особенно важны, поскольку они относятся к числу наиболее распространенных промышленно выпускаемых веществ. Очищенная от кислорода высокопроводящая медь, содержащая чрезвычайно малые концентрации кислорода и иных примесей, широко используется в электротехнике. Также очень во многих случаях в качестве проводящего вещества используется алюминий, проводимость которого составляет около половины от проводимости меди. Проводимость серебра выше, чем меди. Однако его применение ограничено из-за сравнительно высокой стоимости.

В ряде случаев необходимо повысить прочность металлических сплавов, не ухудшая существенно их проводимость. Оба технологических приема — и образование твердых растворов (раздел 8.10), и холодная обработка (раздел 8.11) — позволяют повысить прочность, но за счет снижения проводимости, так что необходимо выбрать, какое требование является предпочтительным. Наиболее часто повышение прочности достигается путем введения второй фазы, что не так заметно сказывается на проводимости. Например, прочность медно-бериллиевых сплавов можно повысить, используя метод дисперсионного твердения (разделы 11.10 и 11.11), но при этом проводимость по сравнению с чистой медью уменьшается примерно в пять раз.

Для изготовления некоторых деталей, например, нагревательных элементов печей, желателен высокое электрическое сопротивление. В таких устройствах потери энергии электронов при рассеянии выделяются в виде тепла. Вещества, используемые для указанной цели, должны обладать не только высоким электрическим сопротивлением, но и стойкостью к окислению при высоких температурах и, конечно, высокими температурами плавления. Перечисленным требованиям удовлетворяет нихром — сплав никеля с хромом, который обычно используется для изготовления нагревательных элементов.

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Использование алюминия для изготовления электрических проводов

Для изготовления электропроводки в жилых и производственных помещениях обычно использовали медь. Однако в период с 1965 по 1973 г. цена на медь значительно выросла, и при строительстве новых или реконструкции старых зданий для изготовления электропроводки начал широко использоваться алюминий, поскольку его стоимость оказалась более приемлемой. Однако исследование причин возросшего количества возгораний, происходящих в этих зданиях, показало, что алюминий оказался источником повышенной пожароопасности по сравнению с медью.

При правильной установке алюминий столь же безопасен, как и медь. Проблема повышенной опасности возгорания оказалась связанной с местами соединения алюминия и меди. Медь по-прежнему использовалась для присоединения электрооборудования (прерывателей, штепсельных разъемов, выключателей и т. п.), к которому подведены алюминиевые провода.

При включении и выключении электрических сетей электрические провода, соответственно, на-

греваются и охлаждаются. Как следствие термоциклирования, провода периодически расширяются и сжимаются. При этом величина расширения и сжатия алюминия больше, чем для меди, поскольку коэффициент термического расширения алюминия больше, чем меди (см. раздел 17.3)¹. Соответственно, указанное различие в коэффициентах термического расширения алюминия и меди может приводить к разрыву контактов между ними.

Еще одним фактором, приводящим к разрушению соединения пары алюминий–медь, является ползучесть (раздел 9.15). В местах соединений возникают механические напряжения, причем алюминий при температурах, близких к комнатной, более склонен к ползучести по сравнению с медью. Плохой контакт в местах соединения алюминия с медью приводит к возрастанию электрического соединения в местах контакта и,

¹ Значения коэффициента термического расширения, а также составы медных и алюминиевых сплавов, используемых для производства электропроводки, представлены в табл. 12.2.

Таблица 12.2. Химический состав, проводимость и коэффициенты термического расширения алюминиевых и медных сплавов, используемых для изготовления электрических проводов

Наименование сплава	Обозначение	Состав, %вес.	Проводимость, $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$	Коэффициент термического расширения, $(^\circ\text{C})^{-1}$
Алюминий (электропроводящий сорт)	1350	99,50 Al, 0,10 Si, 0,05 Cu, 0,01 Mn, 0,01 Cr, 0,05 Zn, 0,03 Ga, 0,05 V	$3,57\cdot 10^7$	$23,8\cdot 10^{-6}$
Медь (электротехническая)	C11000	99,90 Cu, 0,04 O	$5,88\cdot 10^7$	$17,0\cdot 10^{-6}$

соответственно, к повышенному нагреву. Алюминий окисляется легче, чем медь, и образование оксидов приводит к дальнейшему нарастанию электрического сопротивления в местах контактов. В конце концов, может произойти полный разрыв соединения, и в месте контакта возникает электрическая дуга и/или возросшие тепловыделения могут привести к возгоранию горючих веществ вблизи от места контакта.

Поскольку в большинстве штпсельных разъемов, выключателей и другие места соединения закрыты, эти вещества могут медленно тлеть, или огонь может распространяться незамеченным в течение определенного времени.

Меры предосторожности, которые должны применяться для обеспечения безопасности соединений проводов, состоят в следующем: тепловое защитное стекло на выключателе или розетке, установка датчиков на запах горячей пластмассы вблизи контактов или выключателей, световые сигналы, которые быстро включаются, и быстро срабатывающих прерывателей, установка статических или радио/телевизионных сигнализаторов и прерывателей тока, которые реагируют при возникновении неочевидных ситуаций.

Что касается безопасного использования алюминия для изготовления электрических сетей в зданиях, то по этому поводу имела место дискуссия. Наиболее очевидным (но в то же время наиболее дорогостоящим) решением было бы заменить все алюминиевые провода на медные. Другое мнение состоит в том, что при ремонте

необходимо устанавливать специальные контактные клеммы в каждом месте контакта алюминия с медью. Если прибегнуть к этому техническому решению, то следовало бы в месте каждого соединения алюминия с медью устанавливать специально спроектированную муфту и силовое соединительное устройство. Такое устройство называется *CORALUM parallel splice connector*. Это устройство позволяет осуществлять холодную сварку при сращивании двух проводов.

Схематическое изображение этого устройства показано на рис. 12.10. Следует также заметить, что к его установке допускаются только высококвалифицированные электрики.

Предлагались еще два других устройства, а именно *CO/ALR* и специальные монтажные провода (пигтейлы).

Устройство *CO/ALR* — это просто выключатель или настенный штпсельный разъем, который спроектирован специально для использования с алюминиевыми проводами. При использовании пигтейла соединение обеспечивается с помощью наворачиваемой гайки, в которой применена антикоррозийная смазка при обеспечении высокой проводимости соединения.

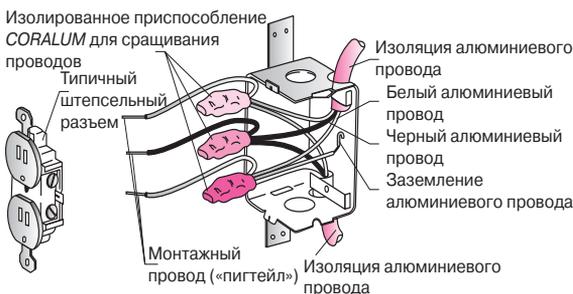
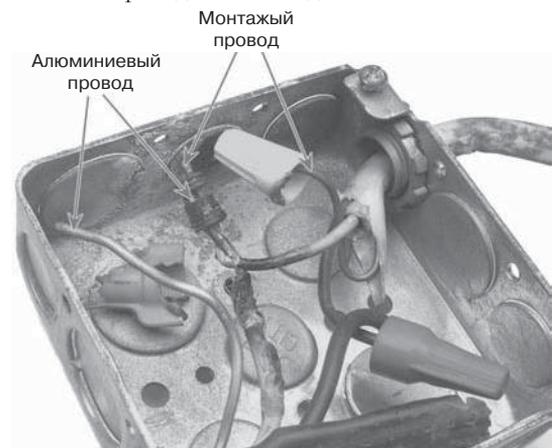


Рис. 12.10. Схема, иллюстрирующая устройство соединительного приспособления *CORALUM*, используемого при сращивании алюминиевых проводов. (Воспроизведено с разрешения *US Consumer Safety Commission*.)



Фотография соединения двух алюминиевых и двух медных проводов (в соединительной коробке), где произошел перегрев. Одно из этих соединений, показанное справа (внутри желтой наклейки), полностью разрушено. (Фотография любезно предоставлена *John Fernandez*.)

ПОЛУПРОВОДНИКИ

Проводимость полупроводников не столь велика, как металлов. Однако они обладают уникальными электрическими характеристиками, которые делают их особенно полезными для многих областей применения. Электрические свойства этих веществ исключительно чувствительны к присутствию примесей даже в минимальных концентрациях.

К числу **собственных полупроводников** относятся вещества, электрические свойства которых обусловлены особенностями электронной структуры, присущей этому веществу в чистом виде.

Если же особенности электрических свойств связаны с наличием примесных атомов, то такие вещества относятся к числу **примесных полупроводников**.

собственные
полупроводники

примесные
полупроводники

12.10. СОБСТВЕННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Для собственных полупроводников характерна зонная структура, показанная на рис. 12.4, г. При 0 К валентная зона полностью заполнена и отделена от незаполненной проводящей зоны относительно узкой запрещенной щелью, ширина которой обычно не превышает 2 эВ. Два простейших полупроводника — это кремний и германий, у которых ширина запрещенной зоны составляет 1,1 и 0,7 эВ соответственно. Оба эти элемента относятся к IVА группе периодической таблицы; они образуют ковалентные связи¹. Кроме того, многие полупроводниковые соединения также являются собственными полупроводниками.

Пример веществ, принадлежащих к числу таких соединений, это вещества, образованные элементами IIIА и VА групп. Например, это арсенид галлия (GaAs) и антимонид индия (InSb). Эти вещества часто называют «соединения АЗВ5».

Соединения, образованные элементами IIВ и VIА групп, также обладают полупроводниковыми свойствами. К их числу относятся сульфид кадмия (CdS) и теллурид цинка (ZnTe). Если два элемента, образующие такие соединения, расположены довольно далеко друг от друга в периодической таблице (т. е. обладают совершенно различной электроотрицательностью, см. рис. 2.7), то межатомные связи становятся всё более ионными, и щель между энергетическими уровнями увеличивается. Это означает, что такие вещества во все большей мере становятся изоляторами.

В табл. 12.3 приведены величины щелей между разрешенными уровнями для некоторых полупроводников.

Таблица 12.3. Значения энергий щелей, подвижностей электронов и дырок и проводимость при комнатной температуре для некоторых полупроводников

Вещество	Ширина щели, эВ	Проводимость, (Ом·м) ⁻¹	Подвижность электронов	Подвижность дырок
		Элементы		
Si	1,11	4·10 ⁻⁴	0,14	0,05
Ge	0,67	2,2	0,38	0,18
		соединения III–V		
GaP	2,25	—	0,03	0,015
GaAs	1,42	10 ⁻⁶	0,85	0,04
InSb	0,17	2·10 ⁴	7,7	0,07
		соединения II–VI		
CdS	2,40	—	0,03	—
ZnTe	2,26	—	0,03	0,01

¹ Валентные связи в изолированных атомах кремния и германия соответствуют sp³ гибридным энергетическим уровням; эти гибридные зоны при 0 К полностью заполнены.

Контрольный вопрос 12.3

Для какого соединения — ZnS или CdSe — ширина щели больше? Объясните основание(я) для вашего ответа.

Концепция дырок

В собственных полупроводниках на каждый возбужденный электрон, попавший в зону проводимости, приходится отсутствие электрона в одной из ковалентных связей; или, в схеме зоны, показанной на рис. 12.6, b^1 — вакантное электронное состояние в валентной зоне. Можно полагать, что под влиянием электрического поля положение отсутствующего электрона в кристаллической решетке смещается вследствие движения других валентных электронов, которые повторно заполняют незаполненные состояния (рис. 12.11). Этот процесс можно рассматривать как перемещение «отсутствия электрона» в валентной зоне, т. е. как движение положительно заряженной частицы, называемой *дыркой*.

Полагается, что дырка несет положительный заряд, той же величины, что и заряд электрона, но со знаком плюс ($+1,6 \cdot 10^{-19}$ кулон).

Таким образом, при наложении электрического поля электроны и дырки движутся в противоположных направлениях. В полупроводниках и электроны и дырки рассеиваются на несовершенствах кристаллической решетки.

Собственные полупроводники

Поскольку в собственном полупроводнике имеются два типа переносчиков заряда (свободные электроны и дырки), выражение для проводимости (уравнение (12.8)) должно быть модифицировано с тем, чтобы включить в него член, отражающий перенос дырок. Поэтому соответствующая формула принимает вид:

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h, \quad (12.13)$$

где p — число дырок в одном кубическом метре; μ_e — подвижность дырок.

Величина μ_h для полупроводников всегда меньше, чем μ_e . В случае собственных полупроводников каждый электрон, попавший в зону проводимости, оставляет дырку в валентной зоне, так что

$$n = p = n_i, \quad (12.14)$$

где n_i — собственная концентрация носителей.

Таким образом, получаем:

$$\sigma = n|e|(\mu_e + \mu_h) = p|e|(\mu_e + \mu_h) = n_i(\mu_e + \mu_h). \quad (12.15)$$

Значение подвижности электронов и дырок в ряде полупроводниковых веществ при комнатной температуре для собственных полупроводников приведены в табл. 12.3.

¹ Дырки (кроме свободных электронов) возникают в полупроводниках и изоляторах, когда происходит переход из заполненного состояния в валентной зоне в пустое состояние в зоне проводимости (рис. 12.6). В металлах переходы электронов обычно происходят из пустого в заполненное состояние в той же самой зоне (рис. 12.5) без образования дырки.

Проводимость
собственных
полупроводников.
Зависимость
от концентрации
электронов/дырок и
подвижности электронов

Проводимость
собственных
полупроводников как
функция концентрации
собственных носителей

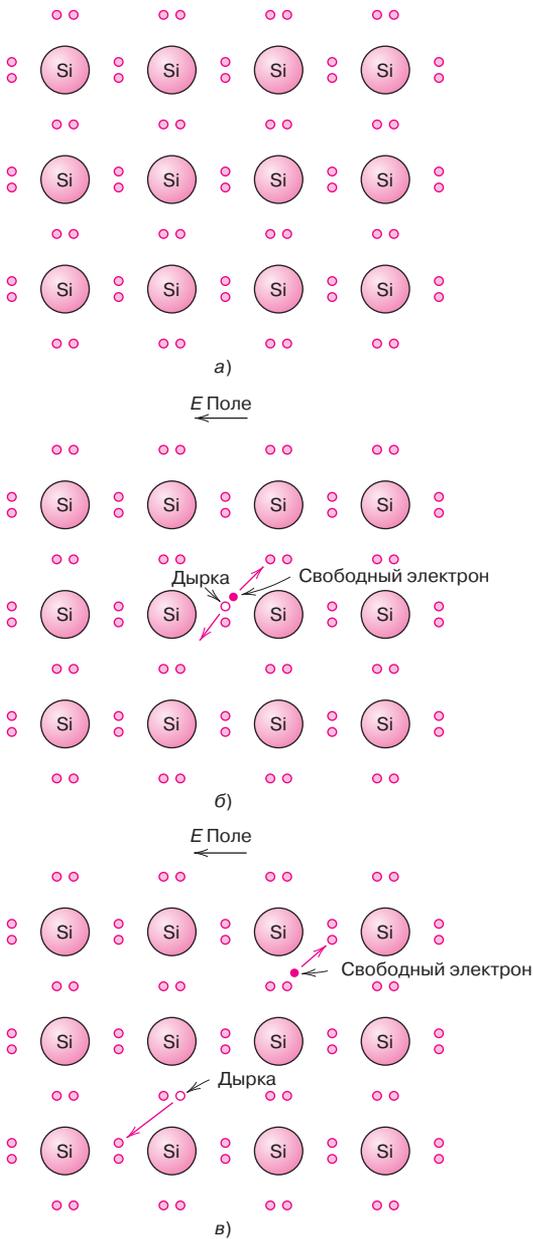


Рис. 12.11. Модель межатомного взаимодействия для проводимости в собственных полупроводниках на примере кремния *а* — до возбуждения, *б* и *в* — после возбуждения (для движения, соответственно, свободных электронов и дырок), созданного приложением внешнего электрического поля

а

ЗАДАЧА 12.1. Расчет концентрации собственных носителей при комнатной температуре в арсениде галлия

Проводимость арсенида галлия при комнатной температуре равна $10^{-6} \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$. Подвижность электронов и дырок равна, соответственно, 0,85 и 0,04 $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Рассчитайте концентрацию собственных носителей n_i при комнатной температуре.

Решение

Поскольку вещество представляет собой собственный полупроводник, концентрация носителей может быть рассчитана с помощью уравнения (12.15), а именно:

$$n_i = \frac{\sigma}{|e|(j_e + j_h)} = \frac{10^{-6} \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}}{(1,6 \cdot 10^{-10}) [(0,85 + 0,04) \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}]} = 7,0 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-3}.$$

12.11. ПРИМЕСНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Практически все промышленно выпускаемые полупроводники относятся к примесному типу. Это означает, что их электрические свойства определяются наличием посторонних элементов, которые присутствуют в минимальных количествах, создавая избыточные электроны или дырки. Например, концентрация примесных атомов порядка одного атома на 10^{12} атомов кремния вполне достаточна для того, чтобы кремний при комнатной температуре стал полупроводником примесного типа.

Примесные полупроводники n -типа

Для того чтобы представить себе как работают полупроводники примесного типа, вновь обратимся к полупроводниковому кремнию. Каждый атом кремния имеет четыре электрона, ковалентно связанных с одним из четырех соседних атомов кремния. Теперь предположим, что в структуры кремния введен примесный атом с валентностью, равной 5. Это могут быть атомы элементов VA группы периодической системы, например, фосфор, мышьяк или сурьма. Только четыре из пяти валентных электронов этих примесных атомов могут участвовать в образовании связей, поскольку у соседних атомов имеется только по четыре электрона. Избыточный пятый электрон лишь очень слабо связан с областью вокруг примесного атома незначительными электростатическими силами притяжения, как показано на рис. 12.12, *a*. Энергия связи этого электрона очень мала, порядка 0,01 эВ. Поэтому он легко отделяется от примесного атома и становится свободным, то есть электроном проводимости (рис. 12.12, *б* и *в*).

Энергетическое состояние такого электрона может быть рассмотрено с точки зрения зонной структуры. Для каждого слабо связанного электрона существует единственный электронный уровень, или энергетическое состояние, которое располагается внутри запрещенной зоны сразу же под зоной проводимости (рис. 12.13, *a*). Энергия связи электрона соответствует энергии, которая требуется для возбуждения электрона для перехода от одного из таких состояний примесного атома в состояние, находящееся в зоне проводимости. Событие возбуждения (рис. 12.13, *б*) приводит к тому, что в проводящей зоне появляется один электрон. В таком случае примесный элемент называется донором. Поскольку каждый донорный электрон приходит от примесного атома, соответствующая дырка в валентной зоне не возникает.

донорное состояние

При комнатной температуре тепловая энергия достаточна для того, чтобы перевести большое количество электронов из **донорного состояния** в зону проводимости. Кроме этого, происходит некоторое количество переходов, обусловленных собственной проводимостью, из валентной в проводящую зону, как показано на рис. 12.6, *б*, но этот эффект пренебрежимо мал.

Таким образом, число электронов в проводящей зоне намного превышает число дырок в валентной зоне (т. е. $n \gg p$), и первый член в правой части формулы (12.13) намного превосходит второе слагаемое, так что можно записать:

$$\sigma \cong n|e|\mu_e. \quad (12.16)$$

Зависимость проводимости от концентрации и подвижности электронов в примесных полупроводниках n -типа

Вещество рассматриваемого типа относится к классу примесных полупроводников n -типа. В таких веществах *основными носителями* являются электроны, что обусловлено их высокой концентрацией, или плотностью. Дырки же, как носители заряда, вносят лишь *небольшой вклад*. Для полупроводников n -типа уровень Ферми в щели смещен вверх, в окрестность донорного состояния. Его конкретное положение зависит как от температуры, так и от концентрации донора.

Примесные полупроводники *p*-типа

Противоположный по смыслу эффект возникает, если к кремнию или германию добавить трехвалентную замещающую примесь, например алюминий, бор или галлий из группы IIIА периодической системы. Одна из ковалентных связей вокруг каждого такого атома оказывается дефицитной по электрону. Этот дефицит может рассматриваться как дырка, слабо связанная с примесным атомом. Дырка может быть освобождена из атома примеси путем переноса электрона из соседнего атома, как показано на рис. 12.14. По существу, электрон и дырка обмениваются своими положениями. Движущаяся дырка

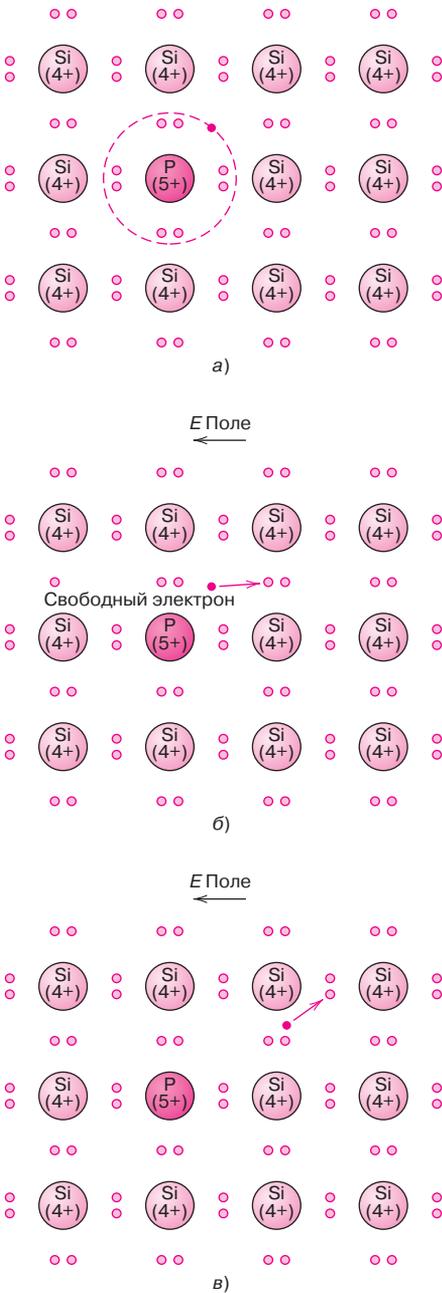
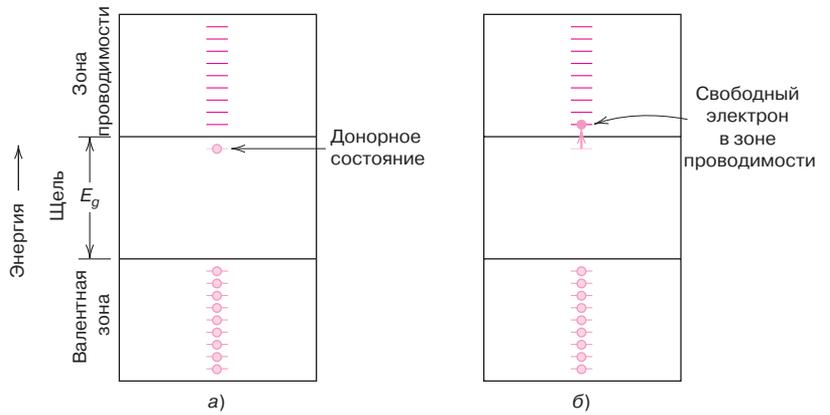


Рис. 12.12. Модель электронных связей для примесных полупроводников *n*-типа: *а* — посторонний атом, имеющий пять валентностей, например фосфор, может заместить атом кремния. Это приводит к появлению избыточного электрона, который связан с примесным атомом; *б* — возбуждение приводит к появлению свободного электрона; *в* — свободный электрон перемещается под действием электрического тока

Рис. 12.13. *a* — зонная структура для уровней донорного примесного атома, располагающегося в пределах щели непосредственно под проводящей зоной; *б* — возбуждение из донорного состояния приводит к появлению свободного электрона в проводящей зоне



рассматривается как объект, находящийся в возбужденном состоянии, подобно тому, как это трактуется по отношению к возбужденному донорному электрону, что обсуждалось выше.

Возбуждение на примесных атомах, приводящих к образованию дырок, также может быть описано с использованием зонной модели. Каждый атом примеси такого типа создает энергетический уровень внутри щели несколько выше, но очень близко к потолку валентной зоны (рис. 12.15, *a*). Можно представить себе, что дырка возникает в валентной зоне благодаря тепловому возбуждению электрона из валентной зоны, переходящему в энергетическое состояние, связанное с примесью, как показано на рис. 12.15, *б*. При таком переходе возникает только один носитель — дырка в валентной зоне. При этом свободные электроны *не* возникают ни на уровне примеси, ни в валентной зоне.

Примеси такого типа называют *акцепторами*, поскольку они способны принимать электроны из валентной зоны, оставляющие вместо себя дырки. Отсюда энергетический уровень внутри щели, созданный примесью такого типа, называют **акцепторным состоянием**.

акцепторное состояние

В примесных полупроводниках этого типа концентрация дырок много выше, чем электронов (т. е. $p \gg n$). Вследствие этого вещество называется полупроводником *p*-типа, поскольку положительно заряженные частицы в первую очередь ответственны за проводимость. Конечно, дырки являются основными носителями, а электроны присутствуют в минимальных концен-

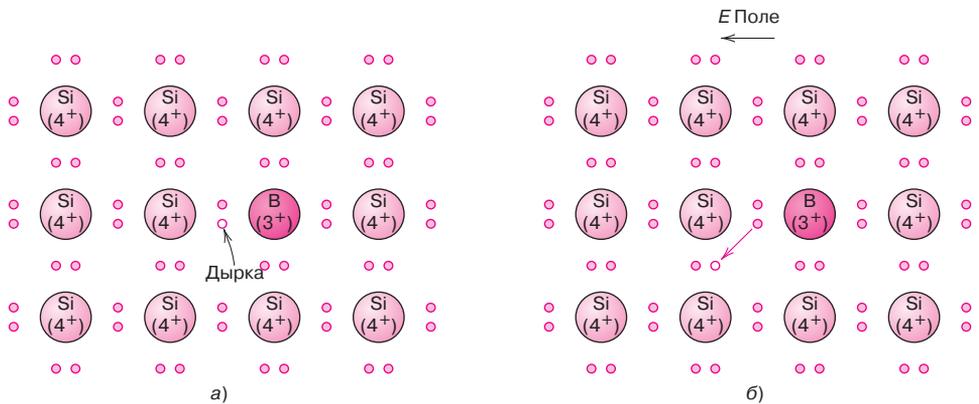


Рис. 12.14. Модель электронных связей для примесных полупроводников *p*-типа: *a* — посторонний атом, такой как трехвалентный атом бора, замещает атом кремния. Это приводит к дефициту одного валентного электрона, или образованию дырки, связанной с примесным атомом; *б* — перемещение дырки под действием электрического поля

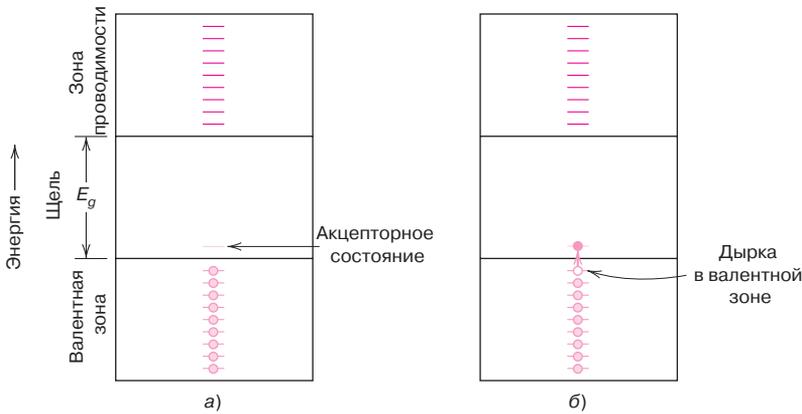


Рис. 12.15. *а* — зонная структура для акцепторного примесного уровня, находящегося внутри щели непосредственно над валентной зоной; *б* — возбуждение электрона из акцепторного состояния приводит к появлению дырки в валентной зоне

трациях. Это приводит к доминирующему вкладу второго члена в правой части уравнения (12.13), и поэтому

$$\sigma \cong p|e|\mu_n. \tag{12.17}$$

Для полупроводников *p*-типа уровень Ферми располагается внутри щели вблизи акцепторного уровня.

Примесные полупроводники (как *n*, так и *p*-типа) производятся на основе изначально очень чистых веществ, в которых общее содержание всех примесей обычно не превышает 10^{-7} %ат. Контролируемые концентрации конкретных доноров или акцепторов достигаются с использованием различных технологических приемов. Такой процесс введения примесей в полупроводниковые вещества называется **допированием**.

В примесных полупроводниках большое количество носителей зарядов (электронов либо дырок, в зависимости от используемой примеси) при комнатной температуре возникает в результате теплового возбуждения. Как следствие этого, в таких полупроводниках при комнатной температуре достигается относительно высокий уровень проводимости. В большинстве случаев электронные устройства, в которых используются полупроводники рассматриваемого типа, предназначены для использования при нормальных условиях окружающей среды.

Зависимость проводимости от концентрации и подвижности дырок в примесных полупроводниках *p*-типа

допирование

Контрольный вопрос 12.4

При достаточно высокой температуре полупроводники как донорного, так и акцепторного типа будут переходить в состояние собственной проводимости (раздел 12.12). Основываясь на обсуждении, содержащемся в разделе 12.5, и в предшествующем разделе, нарисуйте схему, иллюстрирующую температурную зависимость уровня Ферми в полупроводниках *n*-типа вплоть до температуры, при которой доминирующей становится собственная проводимость. На представленной схеме покажите положения энергий, соответствующих верхней границе валентной зоны и нижней границе зоны проводимости.

Контрольный вопрос 12.5

Будет ли цинк играть роль донора при добавлении к полупроводниковому соединению GaAs? Почему? Считайте атомы цинка замещающими примесями.

12.12. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ

На рис. 12.16 представлена температурная зависимость логарифма концентрации собственных носителей n для кремния и германия. Некоторые особенности этих графиков заслуживают специального обсуждения. Во-первых, видно, что концентрация электронов и дырок возрастает с повышением температуры, поскольку с увеличением температуры возрастает тепловая энергия, позволяющая осуществить переход электрона из валентной в проводящую зону (как показано на рис. 12.6, б). Во-вторых, при любых температурах концентрация носителей в германии больше, чем в кремнии. Этот эффект связан с меньшей шириной запрещенной зоны в германии по сравнению с кремнием (0,67 против 1,1 эВ, см. табл. 12.3). Поэтому при любой температуре в германии больше термически возбужденных электронов, чем в кремнии.

Однако температурная зависимость концентрации носителей в примесных полупроводниках выглядит совершенно иначе. Например, на рис. 12.17 показана температурная зависимость концентрации электронов для кремния, который допирован 10^{21} м^{-3} атомами фосфора. (Для сравнения на том же рисунке проведена пунктирная линия, которая представляет температурную зависимость собственных носителей для кремния, перенесенную из рис. 12.16¹.)

Обратите внимание на то, что кривая для концентрации примесных носителей состоит из трех участков. В промежуточной области температур, примерно между 150 и 450 К, вещество представляет собой полупроводник n -типа (поскольку фосфор — примесь донорного типа) и концентрация электронов постоянна. Этот диапазон температур называется примесным интервалом². Электроны в зоне проводимости возбуждаются с донорного

¹ Обратите внимание на то, что форма кривой для кремния на рис. 12.16 и кривая n_i на рис. 12.17 не совпадают, хотя в обоих случаях представлены одни и те же данные. Различие связано с выбором шкал: если температура в обоих случаях представлена в линейной шкале, то концентрация на рис. 12.16 дана в логарифмическом масштабе, а на рис. 12.17 в линейном масштабе.

² Для полупроводников, допированных донорами, эта область также называется *областью насыщения*; для полупроводников, допированных акцепторами, — *областью истощения*.

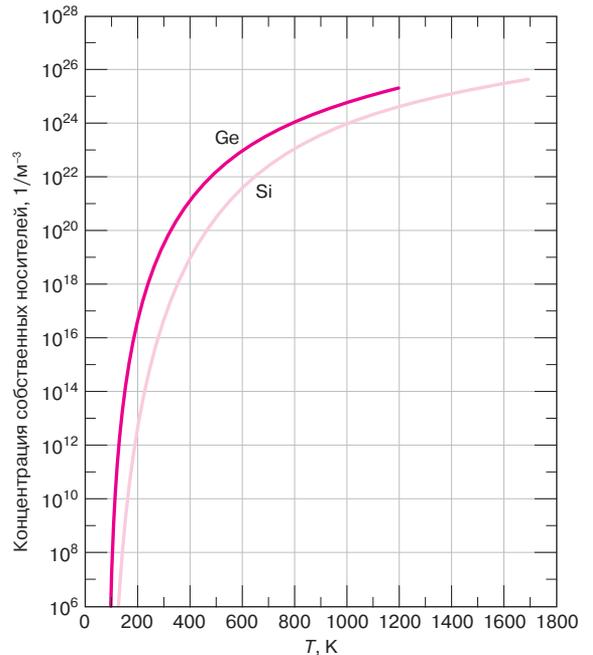


Рис. 12.16. Температурная зависимость концентрации собственных носителей (в логарифмической шкале) в германии и кремнии. (Займствовано из C.D. Thurmond, *The Standard Thermodynamic Functions for the Formation of Electrons and Holes in Ge, Si, GaAs and GaP*, *Journal of the Electrochemical Society*, 122, [8], 1139, 1975.)

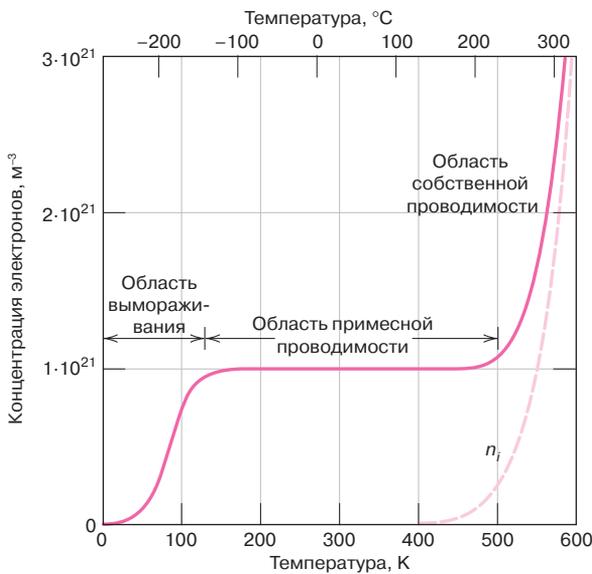


Рис. 12.17. Температурная зависимость концентрации электронов для кремния (n -типа), легированного донорной примесью с концентрацией 10^{21} м^{-3} . Показана также собственная концентрация носителей (пунктиром). На рисунке отмечены диапазоны температур, отвечающие вымораживанию, примесной и собственной температурным областям. (Займствовано из *S.M. Sze, Semiconductor Devices, Physics and Technology, 1985 Bell Telephone Laboratories, Inc.*)

уровня фосфора (по рис. 12.13, б). Поскольку концентрация электронов примерно равна концентрации атомов фосфора (10^{21} м^{-3}), практически все атомы фосфора ионизованы (т. е. отдали по одному электрону). При этом количество возбужденных через запрещенную зону собственных носителей незначительно по сравнению с носителями, возбужденными с донорного уровня. Граничные температуры этого интервала зависят от концентрации примесей.

Большинство твердотельных полупроводниковых устройств спроектированы для работы именно в этом температурном диапазоне.

При низких температурах, ниже 100 К (рис. 12.17), концентрация электронов стремительно уменьшается с понижением температуры, стремясь к нулю при 0 К. При таких температурах тепловая энергия недостаточна для того, чтобы возбудить электроны с донорного уровня фосфора в проводящую зону. Этот интервал называется областью вымораживания, поскольку носители зарядов (электроны) «замораживаются» в атомах допанта.

И наконец, в высокотемпературной области на рис. 12.17 концентрация электронов становится значительно больше концентрации атомов фосфора и асимптотически приближается к кривой, отвечающей концентрации собственных носителей. Этот температурный диапазон называется «температурной областью собственной проводимости», поскольку при переходе в эту высокотемпературную область определяющим оказывается механизм собственной проводимости полупроводника. Это означает, что концентрация носителей зарядов, обусловленная тепловым возбуждением электронов через щель, сначала сравнивается с концентрацией донорных носителей, а затем по мере дальнейшего повышения температуры существенно превышает ее.

Контрольный вопрос 12.6

Основываясь на данных рис. 12.17, определите, как может влиять повышение концентрации допанта на температуру, при которой полупроводник из примесного становится собственным? Снизится ли эта температура или останется практически такой же? Почему?

12.13. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ

Проводимость (или удельное сопротивление) полупроводников зависит не только от концентрации электронов и/или дырок, но также от подвижности носителей зарядов (см. уравнение (12.13)) — т. е. от легкости, с которой электроны и дырки движутся по кристаллу. На величину подвижности электронов и дырок также влияет присутствие тех же дефектов в кристаллах, которые ответственны за рассеяние электронов в металлах — тепловых колебаний (т. е. температуры) и примесных атомов. Ниже будет рассмотрено, каким образом содержание допирующих примесей и температура влияют на подвижность как электронов, так и дырок.

Влияние содержания допанта

На рис. 12.18 показаны зависимости подвижности электронов и дырок в кремнии от концентрации допанта (как донорного, так и акцепторного) при комнатной температуре. Обратите внимание, что обе оси на этом рисунке даны в логарифмическом масштабе. Если концентрация допанта меньше примерно 10^{20} м^{-3} , то подвижность обоих носителей максимальна и не зависит от содержания примеси. При дальнейшем увеличении содержания допанта подвижность снижается. Следует также обратить внимание на то, что подвижность электронов всегда больше, чем дырок.

Влияние температуры

Температурные зависимости подвижностей электронов и дырок в кремнии представлены на рис. 12.19, *а* и *б* соответственно. Показаны кривые для носителей обоих типов при различных концентрациях допантов. Обе шкалы даны в логарифмическом масштабе.

Из представленных графиков видно, что при концентрации допантов, не превышающей 10^{24} м^{-3} , подвижность электронов и дырок уменьшается с ростом температуры. Этот эффект обусловлен тем, что при повышении температуры усиливается тепловое рассеяние носителей. При уровнях концентрации допанта (и донора и акцептора) до 10^{20} м^{-3} концентрация не влияет на зависимость подвижности от температуры (т. е. точки, отвечающие разным концентрациям, ложатся на одну кривую). Но при концентрациях, превышающих 10^{20} м^{-3} , кривые на обоих графиках сдвигаются в сторону уменьшения, так что подвижность уменьшается с ростом концентрации допанта. Эти эффекты согласуются с данными, представленными на рис. 12.18.

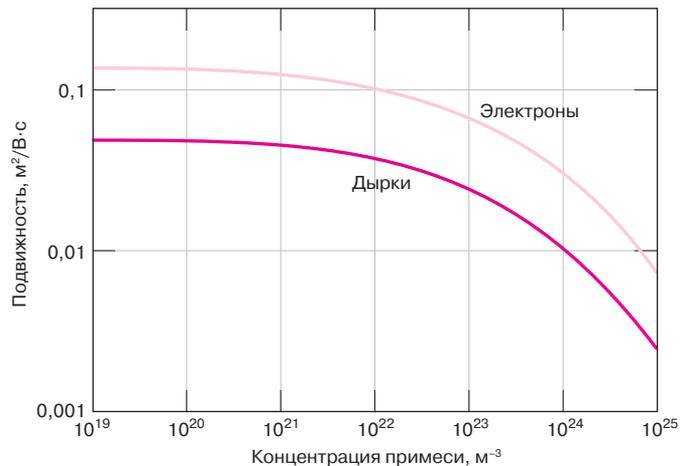


Рис. 12.18. Зависимость подвижности электронов и дырок при комнатной температуре от концентрации допанта (в логарифмической шкале). (Займствовано из *W.W. Gärtner, Temperature Dependence of Junction Transistor Parameters, Proc. of the IRE, 45, 667, 1957 IRE*, в настоящее время *IEEE*.)

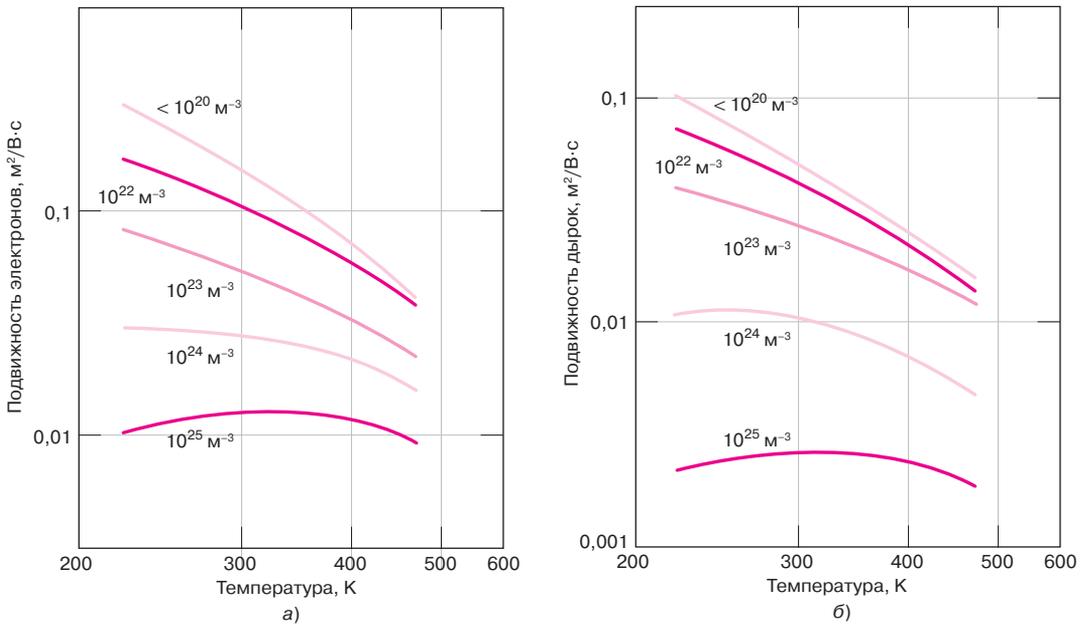


Рис. 12.19. Температурные зависимости подвижности: *а* — электронов и *б* — дырок в кремнии, допированном донором и акцептором в различных концентрациях. Обе оси в обоих случаях — логарифмические. (Займствовано из *W. W. Gärtner, Temperature dependence of Junction Transistor parameters, Proc. of the IRE, 45, 667, 1957 IRE*, в настоящее время *IEEE*)

Высказанные выше соображения показывают влияние температуры и концентрации допанта как на концентрацию носителей, так и на их подвижность. Тогда, если значения n , ρ , μ_e и μ_h известны для заданной концентрации донора (или акцептора) при некоторой температуре (соответствующие данные представлены на рис. 12.6–12.9), то, используя уравнения (12.15)–(12.7), можно рассчитать значения σ .

Контрольный вопрос 12.7

Исходя из данных относительно зависимости концентрации электронов от температуры для кремния *n*-типа, показанных на рис. 12.17, и зависимости логарифма подвижности электронов от температуры (рис. 12.19, *а*), схематично представьте температурную зависимость логарифма проводимости для кремния, допированного донорной примесью, концентрация которой составляет 10^{22} м^{-3} . Кратко объясните форму построенной вами кривой. Вспомните, что уравнение (12.16) выражает зависимость проводимости от концентрации электронов и их подвижности.

ЗАДАЧА 12.2. Собственная проводимость кремния при 150 °С

Рассчитайте собственную проводимость кремния при 150 °С (523 К).

Решение

Задача решается с использованием уравнения (12.15), для применения которого необходимо знать величины n_i , μ_e и μ_h . Согласно данным рис. 12.16, значение n_i для кремния при 423 К равняется $4 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$. Подвижность собственных электронов и дырок находятся для области, отвечающей аргументу $< 10^{20} \text{ м}^{-3}$ на графиках рис. 12.19, *а* и *б* соответственно. Отсюда для 423 К находим: $\mu_e = 0,06 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $\mu_h = 0,022 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. (При этом следует помнить, что обе оси на этих рисунках даны в логарифмическом масштабе). Окончательно расчет по уравнению (12.15) для проводимости дает:

$$\sigma = n_i |e| (\mu_e + \mu_h) = (4 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3})(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ кулон})(0,06 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с} + 0,022 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}) = 0,52 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}.$$

ЗАДАЧА 12.3. Примесная проводимость кремния при комнатной и повышенной температуре

В чистый кремний добавлено 10^{23} м^{-3} атомов мышьяка.

- Полученное вещество относится к n - или p -типу?
- Рассчитайте проводимость этого вещества при комнатной температуре.
- Рассчитайте проводимость при 100°C (373 K).

Решение

а) Мышьяк относится к элементам VA группы (рис. 2.6). Поэтому для кремния он является донором, это означает, что получается вещество n -типа.

б) При комнатной температуре (298 K) полученное вещество находится в области примесной проводимости (рис. 12.17). Это означает, что все атомы мышьяка отдают электроны (т. е. $n = 10^{23} \text{ м}^{-3}$). Поскольку вещество относится к группе примесных полупроводников n -типа, его проводимость можно рассчитать, используя уравнение (12.16). Для этого необходимо определить подвижность электронов при концентрации донорных атомов 10^{23} м^{-3} . Согласно рис. 12.18 при $n = 10^{23} \text{ м}^{-3}$ $\mu_e = 0,07 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (не забудьте, что оси на рис. 12.18 построены в логарифмическом масштабе). Тогда проводимость равняется:

$$\sigma = n|e|\mu_e = (10^{23} \text{ м}^{-3})(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ кулон})(0,07 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}) = 1120 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}.$$

в) Для того чтобы рассчитать проводимость полученного вещества при 373 K , следует вновь воспользоваться уравнением (12.16), используя значение подвижности при заданной температуре. Из кривой, отвечающей на рис. 12.19, а концентрации 10^{23} м^{-3} , при 373 K находим, что $\mu_e = 0,04 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. В итоге вычисления приводят к следующему результату:

$$\sigma = n|e|\mu_e = (10^{23} \text{ м}^{-3})(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ кулон})(0,04 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}) = 640 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}.$$

ЗАДАЧА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ 12.1. Допирование кремния акцепторной примесью

Необходимо получить кремний с примесной проводимостью p -типа, проводимость которого при комнатной температуре равнялась бы $50 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$. Определите тип акцептора, который мог бы использоваться для этой цели, и его концентрацию в атомных процентах.

Решение

Прежде всего установим, что элемент, который мог бы обеспечить создание полупроводника на основе кремния p -типа, располагается в периодической таблице на один столбец левее кремния. Это элементы IIIA группы (рис. 2.6), а именно бор, алюминий, галлий или индий.

Поскольку вещество представляет собой примесный полупроводник p -типа ($p \gg n$), проводимость в соответствии с уравнением (12.17) зависит от концентрации и подвижности дырок. Кроме того, принимается, что при комнатной температуре каждый атом допант-акцептора поглотил по одному электрону, что привело к образованию равного количества дырок (т. е. мы находимся в области примесной проводимости на рис. 12.18). Поэтому можно полагать, что число дырок приблизительно равно числу примесных атомов акцептора N_a .

Решение поставленной задачи усложняется в связи с тем, что согласно уравнению 12.18 μ_h зависит от содержания примеси. Следовательно, один из путей решения задачи состоит в использовании метода проб и ошибок: принимается определенная концентрация примесей, и затем рассчитывается

ЗАДАЧА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ 12.1 (окончание)

проводимость, используя это значение концентрации и соответствующую величину подвижности, определяемую по кривой на рис. 12.18. Основываясь на полученном решении, повторяют процесс вычислений, скорректировав концентрацию примеси.

Например, будем считать, что N_a (т. е. величина p) равна 10^{22} м^{-3} . При этой концентрации подвижность дырок приблизительно составляет величину $0,04 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (по рис. 12.18). Отсюда получаем значение проводимости:

$$\sigma = n|e|\mu_e = (10^{22} \text{ м}^{-3})(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ кулон})(0,04 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}) = 64 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}.$$

которая несколько завышена по сравнению с требуемым значением.

Тогда уменьшив концентрацию примесей до 10^{21} м^{-3} . Это приводит лишь к несколько более высокому значению подвижности — $0,045 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (по рис. 12.18). Тогда получается проводимость, равная

$$\sigma = n|e|\mu_e = (10^{21} \text{ м}^{-3})(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ кулон})(0,045 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}) = 7,2 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}.$$

Перебирая варианты, получаем, что требуемая проводимость $50 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$ достигается при $N_a = p \approx 8 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. При этом значении N_a значение подвижности остается примерно равным $0,04 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Далее необходимо пересчитать концентрацию примесей в атомных процентах. Для этого требуется, прежде всего, определить число атомов кремния в 1 м^3 , N_{Si} . Расчеты, выполненные по уравнению (5.2), дают:

$$N_{\text{Si}} = \frac{N_A \rho_{\text{Si}}}{A_{\text{Si}}} = \frac{(6,02 \cdot 10^{23} \text{ атом/моль})(2,33 \text{ г/см}^3)10^6 \text{ см}^3/\text{м}^3}{28,09 \text{ г/моль}} = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Концентрация примеси-акцептора в атомных процентах (C'_a) — это просто отношение N_a к сумме $N_a + N_{\text{Si}}$, умноженное на 100:

$$C'_a = \frac{N_a}{N_a + N_{\text{Si}}} 100 = \frac{8 \cdot 10^{21}}{(8 \cdot 10^{21}) + (5 \cdot 10^{28})} 100 = 1,60 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, в полупроводниковом веществе на основе кремния, обладающем примесной проводимостью p -типа, должно содержаться $1,6 \cdot 10^{-5} \% \text{ ат}$ бора, алюминия, галлия или индия для того, чтобы проводимость этого вещества составляла $50 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$.

12.14. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

В ряде случаев необходимо определение типа доминирующих носителей зарядов, их концентрации и подвижности. Одних измерений проводимости для этого недостаточно, требуется также измерить **эффект Холла**. Эффект Холла состоит в том, что при приложении магнитного поля в направлении, перпендикулярном направлению движения заряженных частиц, возникает сила, действующая на эти частицы в направлении, перпендикулярном и направлению магнитного поля, и направлению движению частиц.

Для демонстрации того, что представляет собой эффект Холла, рассмотрим образец формы, показанной на рис. 12.20. Это параллелепипед, один из углов которого совмещен с началом прямоугольной системы координат. При приложении внешнего электрического поля электроны и/или дырки начи-

эффект Холла

нают двигаться в направлении x , что создает ток I_x . Далее в положительном направлении оси z прикладывается магнитное поле (обозначаемое как B_z). В результате возникает сила, отклоняющая носители зарядов в направлении y . При этом положительно заряженные частицы (дырки) отклоняются в направлении правой грани образца, а отрицательно заряженные частицы (электроны) отклоняются к левой грани, как показано на рис. 12.20.

Таким образом, возникнет напряжение Холла V_H в направлении оси y . Величина V_H зависит от силы тока I_x , B_z и толщины образца d следующим образом:

$$V_H = \frac{R_H I_x B_z}{d}, \tag{12.18}$$

где величина R_H называется коэффициентом Холла, постоянным для данного вещества.

Для металлов, где перенос заряда осуществляется электронами, коэффициент Холла отрицателен и выражается как

$$R_H = 1/n|e|. \tag{12.19}$$

Таким образом, оказывается возможным измерить n , поскольку R_H находится из эксперимента по формуле (12.18), а заряд электрона e известен.

Используя формулу (12.8), можно определить подвижность электронов, которая вычисляется как

$$\mu_e = \sigma/n|e| \tag{12.20a}$$

Можно воспользоваться формулой (12.19). Тогда

$$\mu_e = |R_H \sigma| \tag{12.20б}$$

Таким образом, можно найти величину μ_e , если известна проводимость.

Для полупроводников определение типа доминирующих носителей и их концентрации не так просто, и здесь обсуждаться не будет.

Зависимость холловского напряжения от коэффициента Холла, толщины образца, силы тока и параметров магнитного поля

Коэффициент Холла для металлов

Вычисление подвижности электронов в металлах на основании измерения проводимости и коэффициента Холла

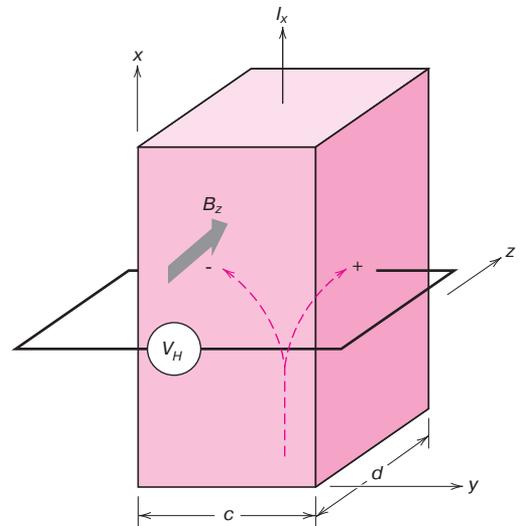


Рис. 12.20. Схема, иллюстрирующая возникновение эффекта Холла. Положительные и/или отрицательные носители зарядов, создающие электрический ток I_x , отклоняются магнитным полем B_z , создавая напряжение Холла V_H

ЗАДАЧА 12.4. Расчет напряжения Холла

Проводимость и подвижность электронов для алюминия составляют $3,8 \cdot 10^7$ (Ом·м)⁻¹ и $0,0012$ м²/В·с, соответственно. Рассчитайте величину напряжения Холла для алюминиевого образца толщиной 15 мм, если в нем создан ток 25 А, а магнитное поле, приложенное в направлении, перпендикулярном току, равняется 0,6 Тл.

Решение

Напряжение Холла рассчитывается по формуле (12.18). Однако вначале необходимо найти величину коэффициента Холла R_H .

Согласно уравнению (12.20, б) находим:

$$R_H = -\frac{\mu_e}{\sigma} = -\frac{0,0012}{3,8 \cdot 10^7} = -3,16 \cdot 10^{-11} \text{ В} \cdot \text{м} / \text{А} \cdot \text{Тл}.$$

Теперь можно воспользоваться уравнением (12.18), которое дает:

$$V_H = \frac{R_H I_x B_z}{d} = \frac{(-3,16 \cdot 10^{-11})(25)(0,6)}{15 \cdot 10^{-3}} = -3,16 \cdot 10^{-8} \text{ В}.$$

12.15. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ УСТРОЙСТВА

Уникальные электрические свойства полупроводников позволяют применять их в различных электронных устройствах для разных задач. Хорошо известные примеры — это диоды и транзисторы, которые заменили старомодные вакуумные лампы. К числу преимуществ полупроводниковых устройств (иногда называемых твердотельными устройствами) относятся малые размеры, низкое потребление мощности и отсутствие необходимости предварительного прогрева. Огромное число исключительно маленьких электронных схем, каждая из которых состоит из множества электронных устройств, может быть заключено в небольшой кремниевой микросхеме.

Изобретение полупроводниковых устройств положило начало миниатюризации электрических схем, что в течение нескольких лет обеспечило стремительный рост новой отрасли промышленности.

Выпрямитель на p – n переходе

Выпрямитель, или **диод**, — это электронное устройство, которое пропускает электрический ток только в одном направлении. В частности, выпрямитель преобразует переменный ток в постоянный. До изобретения полупроводникового p – n выпрямителя выпрямление тока осуществлялось с помощью вакуумного диода, простейшей электронной лампы. Диод на p – n переходе изготавливается в виде единого куска полупроводника, dopированного таким образом, что с одной стороны образца имеет место проводимость n -типа, а с другой p -типа (рис. 12.21, а). Если вместо этого соединить два куска полупроводников n - и p -типа, получится плохой диод, потому что влияние граничных эффектов в месте соединения испортит результат.

Кроме того, для создания всех полупроводниковых устройств необходимо использовать монокристаллы, поскольку наличие границ между зернами отрицательно влияет на электронные процессы, обеспечивающие работоспособность этих устройств.

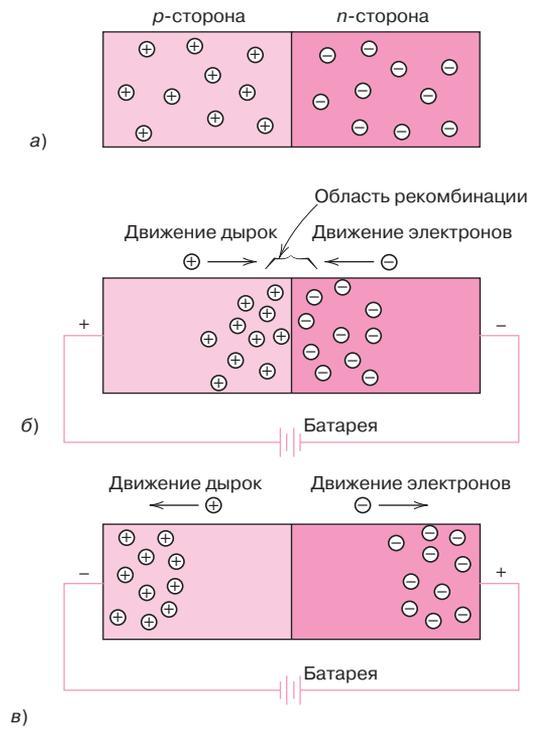
До приложения напряжения к p – n контакту с p -стороны основным носителем являются дырки, а с n -стороны — электроны, как это показано на рис. 12.21, а. Внешнее электрическое напряжение может быть приложено к контакту с различной полярностью.

При использовании батареек в качестве источника электрического напряжения положительный полюс может присоединяться к p -стороне, а отрицательный к n -стороне образца. Такая ситуация называется **прямым напряже-**

диод

прямое напряжение

Рис. 12.21. Выпрямитель, основанный на $p-n$ переходе. На рисунке показано распределение электронов и дырок в условиях, когда: *a* — отсутствует электрическое напряжение; *б* — напряжение приложено в прямом направлении; *в* — напряжение приложено в обратном направлении



обратное напряжение

нием. При противоположной полярности (минус подсоединяется к p , плюс к n стороне) говорят об **обратном напряжении**.

Что происходит в образце при приложении прямого напряжения, показано на рис. 12.21, б. В этом случае дырки с p -стороны и электроны с n -стороны смещаются к месту соединения. Встречаясь в области границы, электроны и дырки непрерывно рекомбинируют, и пары исчезают с выделением энергии, что может быть описано:

$$\text{электрон} + \text{дырка} \rightarrow \text{энергия} \tag{12.21}$$

При таком напряжении в полупроводнике движется большое число носителей зарядов, создавая значительный ток при небольшом сопротивлении. Вольт-амперная характеристика при прямом напряжении показана в правой части рис. 12.22.

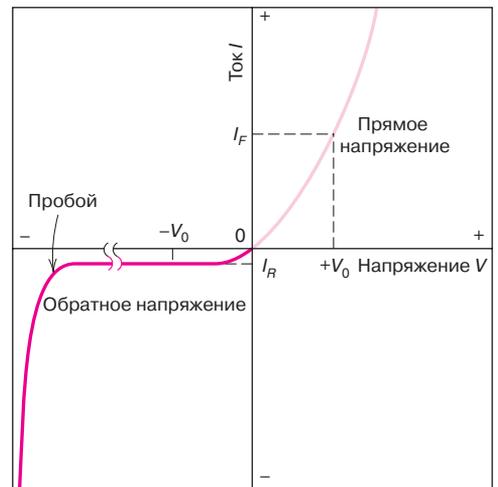


Рис. 12.22. Вольт-амперная характеристика $p-n$ контакта для прямого и обратного напряжения. Показан также эффект пробоя

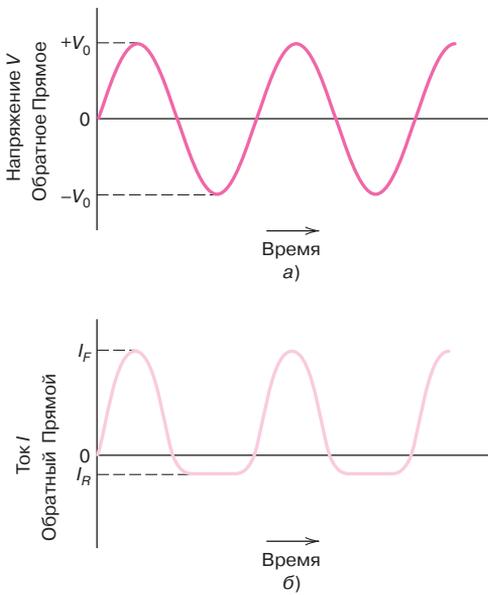


Рис. 12.23. *a* — зависимость входного напряжения $p-n$ выпрямителя от времени; *б* — зависимость выходного тока от времени, демонстрирующая эффект выпрямления на $p-n$ выпрямителе напряжения, показанного на рис. (а). Вольтамперная характеристика этого выпрямителя представлена на рис. 12.22

При обратном напряжении (рис. 12.21, *в*) как дырки, так и электроны, представляющие собой основные носители зарядов, быстро отходят от линии контакта. Такое разделение положительных и отрицательных зарядов (или поляризация) приводит к тому, что область вблизи контакта сторон оказывается относительно свободной от подвижных носителей. Вследствие этого сколько-нибудь заметная рекомбинация происходить не может, и граница, разделяющая обе части образца, оказывается изолятором. На рис. 12.22 также представлена вольтамперная характеристика этого случая.

На рис. 12.23 представлены графики входного напряжения и выходного тока при выпрямлении тока на $p-n$ диоде. Входное напряжение меняется по синусоидальному закону (рис. 12.23, *а*), но максимальный выходной ток при обратном напряжении I_R чрезвычайно мал по сравнению с током при прямом напряжении I_F (рис. 12.23, *б*). Соответствие между приложенным напряжением ($\pm V_0$) и токами I_R и I_F показано на рис. 12.22.

При очень больших обратных напряжениях, иногда порядка сотен вольт, возникает очень большое число носителей заряда (и электронов и дырок). Это может привести к резкому увеличению обратного тока. Это явление называется *пробоем*; оно также изображено на рис. 12.22 и более подробно обсуждено в разделе 12.22.

Транзистор

Транзисторы играют чрезвычайно важную роль в современных микроэлектронных схемах. Они предназначены для выполнения двух основных функций. Во-первых, они могут выполнять те же операции, что и их вакуумные ламповые предшественники — триоды, т. е. транзисторы могут усиливать электрические сигналы. Во-вторых, они могут играть роль переключателей в компьютерах при переработке и хранении информации.

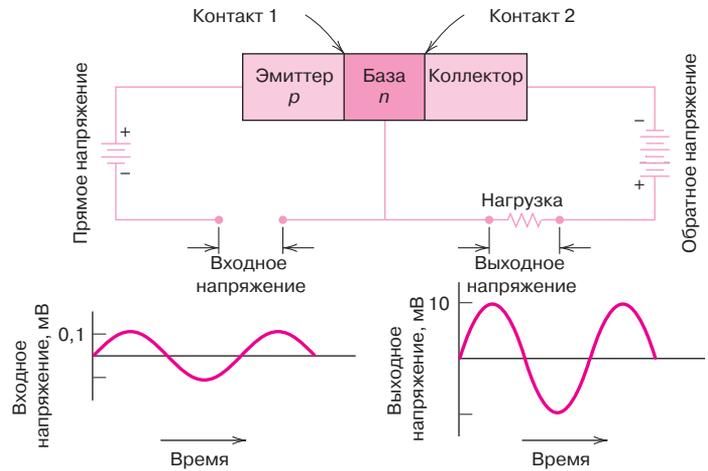
Эти два основных типа транзисторов называют **биполярным транзистором** и **полевым транзистором**, или, полностью, МОП-полевым транзистором (Металл-Оксид-Полупроводник.)

**биполярный
транзистор
полевой транзистор**

Биполярный транзистор

Биполярный транзистор представляет собой пару $p-n$ устройств, соединенных навстречу, так что возможны следующие комбинации: $n-p-n$ или

Рис. 12.24. Схематическое изображение биполярного транзистора $p-n-p$ типа, включенного в электрическую цепь. Показаны также входная и выходная характеристики, демонстрирующие эффект усиления напряжения. (Займствовано из A.G. Guy, *Essentials of Material Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.)



$p-n-p$ соединения. Ниже будет обсуждаться второй вариант. На рис. 12.24 показан биполярный транзистор $p-n-p$ типа, включенный в показанную там же электрическую схему. Очень тонкая область n -типа образует *базу*, находящуюся между двумя областями p -типа: *эмиттером* и *коллектором*. К контакту (1) эмиттер–база приложено прямое напряжение, а к контакту (2) база–коллектор – обратное.

На рис. 12.25 показана работа транзистора (на языке перемещения носителей зарядов). Поскольку эмиттер представляет собой полупроводник p -типа и к контакту 1 приложено прямое напряжение, в базу попадет большое количество дырок. Попав в базу полупроводника n -типа, эти дырки частично комбинируются с электронами, которые здесь являются доминирующими носителями. Однако если сделать базу чрезвычайно узкой, то большинство дырок может проскочить сквозь базу без рекомбинации и далее через контакт 2 попасть в коллектор p -типа. Таким образом, дырки становятся частью цепи эмиттер–коллектор. При этом небольшое увеличение напряжения в цепи эмиттер–база приводит к значительному возрастанию тока через контакт 2. Это, в свою очередь, отражается в значительном увеличении напряжения на нагрузочном резисторе, который также показан на рис. 12.34. Таким образом, биполярный транзистор усиливает входной сигнал. Этот эффект также показан на рис. 12.24 в виде двух графиков зависимости напряжения от времени.

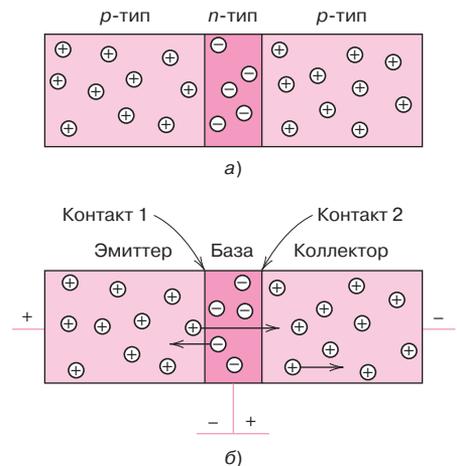


Рис. 12.25. Распределение в объеме и направление движения электронов и дырок в биполярном транзисторе $p-n-p$ типа: *a* – без приложенного напряжения; *б* – при работе в режиме усиления

Аналогичные соображения применимы к работе транзистора $n-p-n$ типа, за исключением того, что в этом случае речь должна идти не о дырках, а об электронах, инжектируемых через базу к коллектору.

Полевые транзисторы МОП

Один из вариантов МОП-транзистора¹ состоит из двух небольших областей полупроводника p -типа, внедренных в подложку из кремния n -типа, как это показано в разрезе на рис. 12.26. Эти области соединены между собой узким каналом p -типа. Соответствующие металлические контакты, исток и сток, подведены к этим областям. На поверхности кремния с помощью окисления образован изолирующий слой из непроводящего оксида кремния. Управляющий контакт, затвор, нанесен на поверхность этого изолирующего слоя.

Проводимость канала изменяется при приложении к затвору электрического напряжения. Например, появление на затворе положительного заряда будет приводить к удалению носителей зарядов (в нашем случае дырок) из этого канала, тем самым уменьшая проводимость. Поэтому небольшие изменения заряда на затворе приводят к сравнительно большим изменениям силы тока между источником и стоком. В некоторых отношениях характер работы полевого транзистора очень похож на работу описанного выше биполярного транзистора. Основное различие между ними состоит в том, что ток затвора очень мал по сравнению с током через базу биполярного транзистора. Поэтому транзисторы МОП используют там, где источник сигнала, подлежащего усилению, не может поддерживать необходимую силу тока.

Другое важное различие между биполярным и полевым транзистором состоит в том, что в полевом транзисторе работают только доминирующие носители заряда (т. е. дырки в транзисторе обедненного p -типа на рис. 12.26), а в биполярных транзисторах существенны и электроны, и дырки (т. е. инжектируемые дырки в областях электронного n -типа, рис. 12.25).

Контрольный вопрос 12.8

Можно ли ожидать, что увеличение температуры окажет влияние на работу $p-n$ перехода диода или транзистора? Почему?

Полупроводники в компьютерной технике

Помимо возможности усиления сигналов, транзисторы и диоды могут работать как переключатели на два положения — что дает возможность использовать их как для реализации арифметических и логических операций, так и хранения информации в компьютерах. Числа и операции в компьютерах представляются в двоичной форме (т. е. в позиционной системе по основанию 2). Таким образом, числа выражаются в виде последовательности из двух состояний, обычно обозначаемых как «0» и «1».

В цифровой схеме транзисторы и диоды работают как переключатели на два положения — «включен» и «выключен», т. е. «проводит» и «не проводит». Состояние «включен» соответствует «0», а «выключен» «1» (либо наоборот). Таким образом, любое число можно записать в наборе транзисторных переключателей, переведя каждый из них в нужное положение.

Микроэлектронные схемы

В течение последних лет появление микроэлектронных схем, в которых миллионы электронных компонентов и блоков размещены в очень маленьком объеме, полностью революционизировало электронику. Эта революция

¹ МОП-транзистор, описанный здесь, относится к обедненному p -типу. Возможен также вариант такого же устройства n -типа, в котором p - и n -области на рис. 12.26 меняются местами.

интегральные микросхемы

в определенной степени была ускорена развитием аэрокосмических технологий, для которых были необходимы компьютеры и различные электронные устройства очень малого размера, которые к тому же потребляли бы небольшую мощность. В результате технических усовершенствований в получении и изготовлении таких деталей были достигнуты удивительные результаты в уменьшении стоимости интегральных микросхем.

Как следствие этого в то время, когда готовилось издание этой книги, персональные компьютеры стали доступными большому числу людей во многих странах. Применение **интегральных микросхем** проникло во многие другие стороны нашей жизни — в калькуляторы, устройства связи, часы, промышленные товары, средства контроля и во все области электронной промышленности.

Недорогие интегральные микросхемы стали массовой продукцией, основанной на использовании современных технологических достижений. Процесс производства начинается с выращивания сравнительно крупных цилиндрических монокристаллов кремния очень высокой чистоты. Из них вырезают тонкие круглые диски, именуемых на жаргоне «вафлями». Множество интегральных схем, иногда называемых «чипами», одновременно изготавливают на одном таком диске. Чип представляет собой прямоугольник, в типичном случае с размером стороны примерно 6 мм (1/4 дюйма). Он содержит миллионы элементов электрической схемы — диоды, транзисторы, резисторы и емкости.

Фотография микропроцессорного чипа при различном увеличении показана на рис. 12.27, *а* и *б*. Эти микрофотографии демонстрируют сложность структуры интегральных микросхем. В настоящее время удалось изготовить микропроцессорные чипы, вмещающие более одного миллиарда транзисторов, и это количество удваивается каждые 18 месяцев.

Микроэлектронные схемы состоят из многих слоев, которые находятся под или нанесены на поверхность кремниевого диска—«вафли» в строгом и сложном порядке. Использование техники фотолитографии позволяет закрыть защитным слоем—«маской» в соответствии с образцом очень маленькие элементы для каждого слоя. Элементы микросхем создаются путем направленного внедрения заданных веществ (методом диффузии или ионной имплантации) в области, не закрытые маской, что позволяет создать локальные области проводимости *n*-типа, *p*-типа, с высоким сопротивлением или, наоборот, хорошо проводящие. Такая процедура повторяется слой за слоем, пока не будет изготовлена интегральная микросхема, как, например, для МОП-транзистора на рис. 12.26. Элементы такой микросхемы показаны на рис. 12.27, а также на фотографии, открывающей настоящую главу.

ПРОВОДИМОСТЬ В ИОННЫХ КЕРАМИКАХ И ПОЛИМЕРАХ

Большинство полимеров и ионных керамик при комнатной температуре представляют собой электроизоляционные вещества. Поэтому структура энергетических зон для электронов в этих веществах подобна показанной на рис. 12.4, *в*: заполненная валентная зона отделена от пустой зоны проводимости относительно широкой щелью, размер которой обычно превышает 2 эВ. Поэтому при нормальной температуре лишь очень незначительное число электронов может преодолеть запрещенную зону при их возбуждении энергией тепловых колебаний.

Отсюда и очень низкие значения проводимости этих веществ. В табл. 12.4 приведены значения проводимости некоторых веществ рассматриваемого типа при комнатной температуре. (Значения электрического сопротивления для большого числа веществ этого типа приведены в табл. Б.9 Прило-

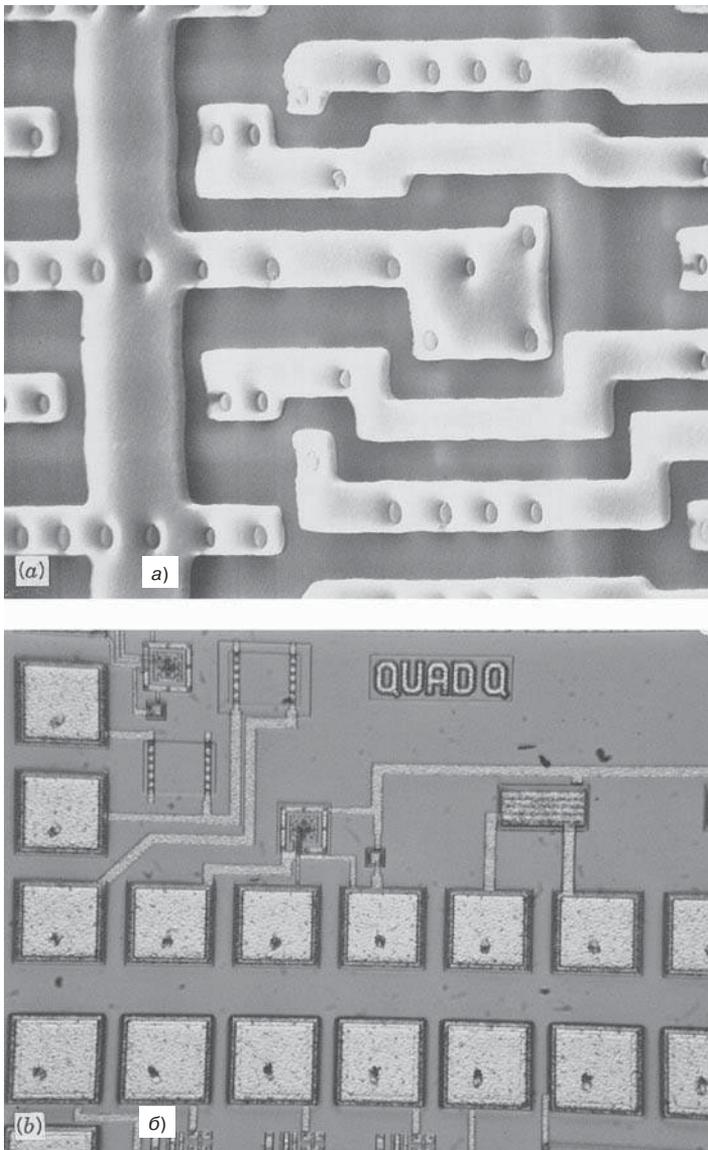


Рис. 12.27. *a* — сканирующая электронная микрофотография небольшой области микропроцессорного чипа (блок памяти на 0,5 Мб). Узкие белые области — это дорожки из алюминия, которые служат в качестве проводов в этом устройстве. Серые области — это допированный по глубине кремний, покрытый межслоевым диэлектриком. Увеличение приблизительно 2000 раз; *б* — оптическая микрофотография, показывающая часть схемы, используемой для тестирования микропроцессорных чипов. Узкие светлые линии — это алюминиевые соединения, а белые квадратики — тестовые площадки (полупроводниковые устройства). Контрольные схемы, также собранные из полупроводниковых устройств, видны в верхнем левом углу микрофотографии. Увеличение примерно 50 раз. (Обе фотографии предоставлены *National Semiconductor Corporation*.)

жения Б.) Конечно, многие вещества этого типа используются на практике как изоляторы, так что они должны обладать высоким электрическим сопротивлением. При повышении температуры проводимость веществ рассматриваемых классов возрастает и, в конечном счете, она может превысить проводимость полупроводников.

12.16. ПРОВОДИМОСТЬ ИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

И катионы, и анионы в ионных материалах несут электрический заряд и, как следствие этого, могут мигрировать или диффундировать при наложении электрического поля. Поэтому электрический ток в таких материалах определяется суммарным движением этих заряженных ионов, которое дополняется движением электронов. Конечно, движение анионов и катионов происходит в противоположных направлениях.

Таблица 12.4. Типичные значения проводимости 13 неметаллических веществ при комнатной температуре

Вещество	Проводимость, (Ом·м) ⁻¹
Графит	3·10 ⁴ –2·10 ⁵
<i>Керамики</i>	
Цемент (сухой)	10 ⁻⁹
Натриевое стекло	10 ⁻¹⁰ –10 ⁻¹¹
Фарфор	10 ⁻¹⁰ –10 ⁻¹²
Боросиликатное стекло	≈ 10 ⁻¹³
Оксид алюминия	< 10 ⁻¹³
Плавленый кварц	< 10 ⁻¹⁸
<i>Полимеры</i>	
Фенолформальдегидная смола	10 ⁻⁹ –10 ⁻¹⁰
Полиметилметакрилат	< 10 ⁻¹²
Полиамид 66	10 ⁻¹² –10 ⁻¹³
Полистирол	< 10 ⁻¹⁴
Полиэтилен	10 ⁻¹⁵ –10 ⁻¹⁷
Политетрафторэтилен	< 10 ⁻¹⁷

Полная проводимость ионных материалов $\sigma_{\text{полная}}$ является суммой электронной и ионной проводимости, а именно

Проводимость ионных материалов равна сумме электронных и ионных вкладов

$$\sigma_{\text{полная}} = \sigma_{\text{электронная}} + \sigma_{\text{ионная}}. \quad (12.22)$$

В зависимости от состава вещества, его чистоты и, конечно, температуры доминирующим может быть вклад той или иной составляющей.

Подвижность μ_i для ионов каждого типа выражается следующим образом:

Расчет подвижности в ионных средах

$$\mu_i = n_i e D_i / kT, \quad (12.23)$$

где n_i и D_i представляют собой, соответственно, валентность и коэффициент диффузии соответствующего иона, e , k и T обозначают те же величины, которые были объяснены ранее в настоящей главе.

Поэтому вклад ионной компоненты в суммарную проводимость возрастает с повышением температуры, так же как и электронной компоненты. Однако несмотря на это, большинство ионных материалов остаются при повышенных температурах изоляторами.

12.17. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

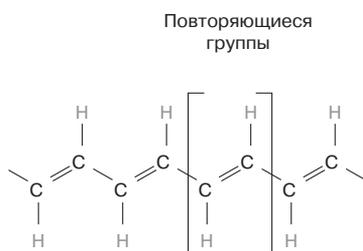
Большинство полимерных веществ являются плохими проводниками электричества (табл. 12.4), поскольку в них невозможно участие большого числа свободных электронов в процессе переноса заряда. Механизм проводимости в этих веществах не вполне ясен, но можно полагать, что проводимость в высококистых полимерах обусловлена электронным механизмом.

Проводящие полимеры

За последние годы были синтезированы полимерные вещества, проводимость которых сопоставима с проводимостью металлических проводников. Такие вещества называют *проводящими полимерами*. Для таких веществ были достигнуты значения проводимости порядка $1,5 \cdot 10^7$ (Ом·м)⁻¹. Если брать об-

разцы одного объема, то эти значения соответствуют одной четверти проводимости меди, а если сравнивать образцы одинакового веса, то полимеры в два раза превосходят медь.

Такие высокие значения проводимости наблюдаются в десятке полимеров, включая полиацетилен, поли-*n*-фениленоксид, полипиррол, полианилин. В каждом из этих полимеров имеется система чередующихся одиночных и двойных связей и/или в цепь входят ароматические группы. Например, структуру полиацетилена можно представить следующим образом:



Валентные электроны, образующие чередующиеся одиночные и двойные связи в цепи, делокализованы. Это означает, что они не связаны с конкретными атомами основной цепи, подобно тому, как электрон в частично заполненной зоне металла не связан с конкретным ионом. Кроме того, для зонной структуры проводящих полимеров характерно то же, что и для электрических изоляторов (рис. 12.4, *в*), а именно то, что при 0 К заполненная валентная зона отделена от пустой проводящей зоны щелью с запрещенными энергиями. Поэтому такие полимеры становятся проводящими при их допировании подходящими примесями, такими как, например, AsF_5 , SbF_5 или йодом.

Как и полупроводники, в зависимости от природы допанта проводящие полимеры могут быть получены или в виде *n*-типа (когда доминируют свободные электроны), или в виде *p*-типа (при доминировании дырочной проводимости). Однако в отличие от полупроводников атомы допанта не замещают никаких атомов в полимерной цепи.

Механизм, обеспечивающий появление большого числа свободных электронов или дырок в проводящих полимерах, довольно сложен и не вполне понятен. Если упростить ситуацию, то можно полагать, что введение атомов допанта приводит к формированию новых энергетических зон, которые перекрывают валентные и проводящие зоны собственно полимера. Это способствует частичному заполнению зон, вследствие чего при комнатной температуре появляется большое число свободных электронов или дырок.

Если ориентировать полимер либо механическим путем (см. раздел 8.17), либо путем наложения магнитного поля в процессе синтеза, то удастся получить ориентированный полимер с максимальной проводимостью в направлении ориентации.

Проводящие полимеры имеют потенциальный шанс использоваться в ряде приложений, поскольку они обладают низкой плотностью, высокой гибкостью и их легко производить. В настоящее время уже производятся и используются аккумуляторы и топливные элементы, в которых электроды изготавливают из полимеров. Во многих отношениях такие батареи обладают определенными преимуществами по сравнению с их металлическими аналогами.

Другие возможные области применения проводящих полимеров — это электропроводка в самолетах и в изделиях аэрокосмической техники, антистатические покрытия для одежды, электромагнитные экраны и, наконец, электронные устройства (т. е. транзисторы и диоды).

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

диэлектрики электрические диполи

Диэлектрики — это электроизолирующие вещества (неметаллической природы), в которых существуют или могут возникать **электрические диполи**, т. е. положительно и отрицательно заряженные компоненты структуры разделяются на молекулярном или атомном уровне. Концепция электрических диполей была рассмотрена в разделе 2.7.

Диэлектрические вещества используются при изготовлении конденсаторов, что обусловлено взаимодействием диполей с электрическим полем.

12.18. ЕМКОСТИ (КОНДЕНСАТОРЫ)

При приложении напряжения поперек емкости (конденсатора) одна его пластина становится заряженной положительно, а другая отрицательно, так что электрическое поле оказывается направленным от положительно заряженной пластины к отрицательно заряженной пластине.

Емкость конденсатора C определяется величиной заряда Q , запасаемой на пластинах, т. е.

$$C = Q/V, \quad (12.24)$$

где V — приложенное напряжение в направлении поперек конденсатора. Емкость измеряется в кулон/вольт, или фарадах (Ф).

Теперь рассмотрим конденсатор, образованный двумя параллельными пластинами, между которыми вакуум (рис. 12.28, *a*). Емкость в этом случае находится по формуле

$$C = \epsilon_0(A/l) \quad (12.25)$$

где A — площадь пластин; l — расстояние между ними; ϵ_0 — **диэлектрическая проницаемость** вакуума; это универсальная постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Если между пластинами помещен диэлектрик (рис. 12.28, *b*), то формула для емкости записывается следующим образом:

$$C = \epsilon(A/l), \quad (12.26)$$

где коэффициент ϵ — проницаемость диэлектрической среды, превосходит по величине ϵ_0 и называется **диэлектрической постоянной**.

Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_r выражается как отношение:

$$\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0 \quad (12.27)$$

Эта величина всегда больше единицы. Она характеризует возможности сохранения электрического заряда в конденсаторе при помещении между пластинами диэлектрического вещества.

Диэлектрическая постоянная представляет основной интерес при проектировании и расчете конденсаторов.

Значения относительных диэлектрических постоянных для ряда веществ приведены в табл. 12.5.

12.19. ВЕКТОРЫ ПОЛЯ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Возможно, наиболее простое объяснение работы конденсаторов связано с понятием о векторах поля. Для начала напомним, что каждый диполь представляет собой положительный и отрицательный заряды, разнесенные в про-

емкость

Емкость как функция запасенного заряда и приложенного напряжения

Емкость конденсатора, образованного двумя параллельными пластинами в вакууме, зависит от диэлектрической проницаемости вакуума, от размеров пластин и расстояния между ними

Емкость конденсатора, образованного двумя параллельными пластинами с помещенным между ними диэлектриком. Зависимость проницаемости от размеров пластин и расстояния между ними

Определение диэлектрической постоянной

диэлектрическая проницаемость

диэлектрическая постоянная

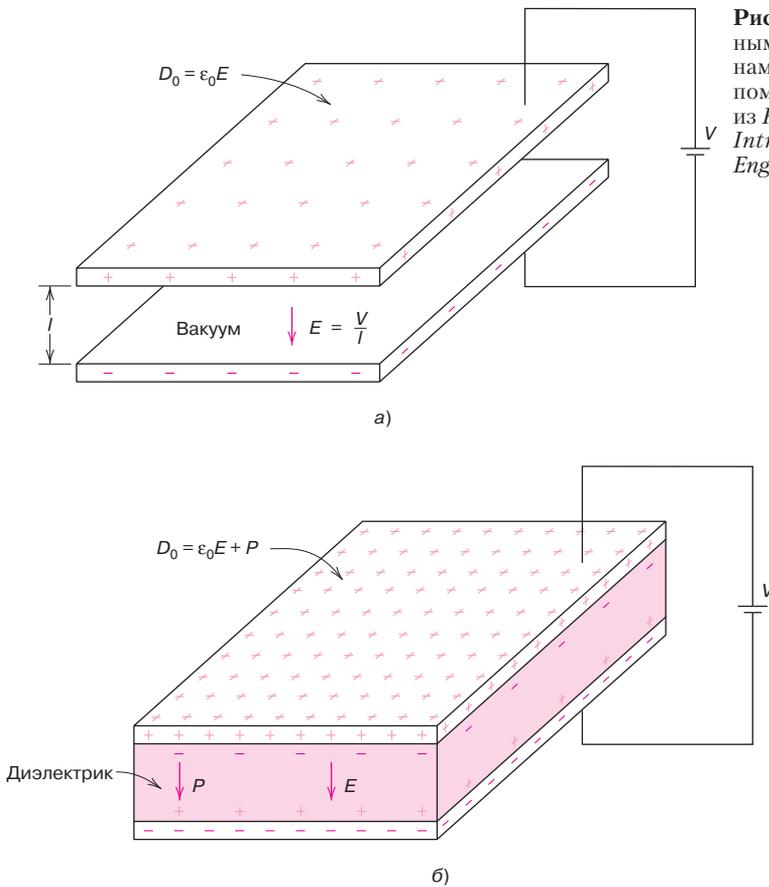


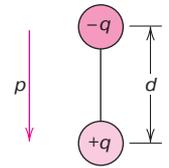
Рис. 12.28. Конденсатор с параллельными пластинами: *a* — между пластинами вакуум; *б* — между пластинами помещен диэлектрик. (Займствовано из K.M. Ralls, T.H. Courtney and J. Wulff, *Introduction to Material Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc.)

Таблица 12.5. Диэлектрические постоянные и прочность некоторых диэлектрических веществ

Вещество	Диэлектрическая постоянная		Диэлектрическая прочность, В/мил ^а
	При 60 Гц	При 1 МГц	
<i>Керамики:</i>			
керамика на основе титана	—	15–10000	50–300
слюда	—	5,4–8,7	1000–2000
стеатит (MgO–SiO ₂)	—	5,5–7,5	200–350
натриевое стекло	6,9	6,9	250
фарфор	6,0	6,0	40–400
плавленый кварц	4,0	3,8	250
<i>Полимеры</i>			
фенолформальдегидная смола	5,3	4,8	300–400
полиамид 66	4,0	3,6	400
полистирол	2,6	2,6	500–700
полиэтилен	2,3	2,3	450–500
политетрафторэтилен	2,1	2,1	400–500

^а 1 мил = 0,001 дюйма. Приводимые значения диэлектрической прочности представляют собой усредненные величины. Диэлектрическая прочность зависит от толщины и геометрии образца, а также от скорости нарастания напряжения и длительности его действия.

Рис. 12.29. Схема, показывающая возникновение дипольного момента от двух зарядов q и $-q$, отстоящих друг от друга на расстояние d . Показан также вектор дипольного момента p



странстве, как показано на рис. 12.29. Каждый диполь обладает дипольным моментом, который выражается следующим образом:

Момент электрического диполя

$$p = qd, \tag{12.28}$$

где q — величина каждого заряда диполя; d — расстояние между ними. Дипольный момент — это вектор, направленный от отрицательного к положительному заряду, как это показано на рис. 12.29.

При наложении электрического поля напряженностью E , которое также является векторной величиной, сила (точнее, вращающий момент), действующая на диполь, стремится ориентировать его в направлении действия электрического поля.

поляризация

Это явление иллюстрирует рис. 12.30, а процесс ориентации диполей по полю называется **поляризацией**.

Вновь вернемся к анализу конденсатора. Поверхностная плотность заряда D , т. е. величина заряда, приходящаяся на единицу поверхности пластин (ее размерность кулон/м²), пропорциональна напряженности электрического поля. Если между пластинами вакуум, то

Диэлектрическое смещение — поверхностная плотность заряда (в вакууме)

$$D_0 = \epsilon_0 E, \tag{12.29}$$

где коэффициент пропорциональности равен ϵ_0 .

Далее, по аналогии с выражением, записанным для случая, когда между пластинами конденсатора помещен диэлектрик, получим:

Диэлектрическое смещение в присутствии диэлектрика **диэлектрическое смещение**

$$D = \epsilon E. \tag{12.30}$$

Величину D также называют **диэлектрическим смещением**.

Увеличение емкости, или диэлектрической постоянной, можно объяснить, используя упрощенные представления о поляризации. Рассмотрим конденсатор, изображенный на рис. 12.31, а, предполагая, что между пластинами вакуум. На верхней пластине накоплен заряд $+Q$, а на нижней $-Q$. Если теперь между пластинами поместить диэлектрик, то под действием электрического поля он поляризуется (рис. 12.31, б). В результате поляризации на поверхности пластин накопится дополнительный отрицательный заряд $-Q'$ на пластине, на которой был заряд $+Q$, и аналогичным образом заряд $+Q'$ на пластине, несущей отрицательный заряд. Для областей диэлектрика вдали от пластин эффект поляризации не играет большой роли. Поэтому если рассматривать пластину и примыкающий к ней диэлектрик как единое целое, то можно полагать, что дополнительные заряды ($+Q'$ и $-Q'$) частично нейтра-

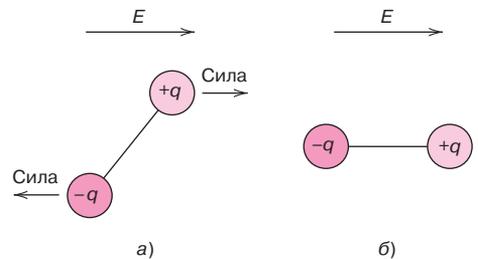


Рис. 12.30. а — силы (и вращающий момент), приложенные к диполь, находящемуся в электрическом поле; б — ориентация диполя по электрическому полю

лизуют заряды, созданные на пластинах в вакууме ($-Q_0$ и $+Q_0$). Напряжение, созданное на пластинах в вакууме, сохраняется в силу того, что отрицательный заряд увеличивается на нижней пластине на величину $-Q'$ и на верхней пластине на величину $+Q'$. Теперь электроны должны переместиться с положительно заряженной пластины на отрицательно заряженную пластину под действием внешнего источника, чтобы установилось новое значение напряжения. И при этом заряд на каждой пластине оказывается равным $Q_0 + Q'$, т. е. увеличивается на Q' .

Поверхностная плотность заряда в присутствии диэлектрика между пластинами конденсатора может быть выражена следующим образом:

$$D = \epsilon_0 E + P, \tag{12.31}$$

где P — *поляризация*, или увеличение поверхностной плотности заряда по сравнению с зарядом, сохраняемым на пластинах в вакууме, при наличии диэлектрика между пластинами. Как видно из рис. 12.31, *в*,

Диэлектрическое смещение — зависимость от напряженности поля и поляризации (диэлектрика)

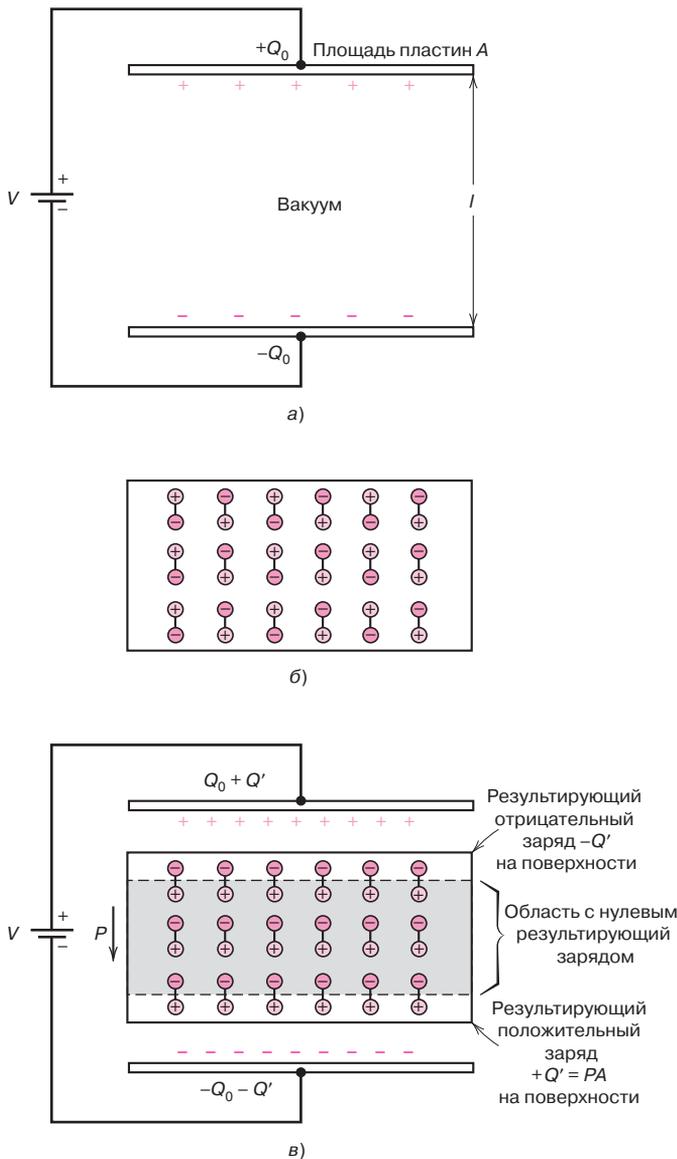


Рис. 12.31. Схема, иллюстрирующая: *а* — накопление заряда на пластинах в вакууме; *б* — расположение диполей в неполяризованном диэлектрике; *в* — увеличение заряда на пластинах, обусловленное поляризацией диэлектрика. (Займствовано из A.G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.)

$$P = Q'/A,$$

где A — площадь каждой пластины.

Размерность P такая же, как и D — кулон/м².

Поляризацию P также можно понимать как суммарный дипольный момент единицы объема, возникающий вследствие ориентации множества атомных или молекулярных диполей под действием внешнего наложенного поля E .

Для многих диэлектрических веществ P пропорциональна E , так что:

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)E, \quad (12.32)$$

Поляризация диэлектрика — зависимость от диэлектрической постоянной и напряженности электрического поля

причем ϵ_r не зависит от напряженности электрического поля.

В табл. 12.6 приведен список параметров, характеризующих диэлектрические свойства веществ, и приведены их размерности.

Таблица 12.6. Основные и производные единицы, используемые для характеристики электрических полей, и их размерности

Величина	Обозначение	Единицы в системе СИ	
		производные	основные
Электрический потенциал	V	вольт	кг·м ² /с ² ·кулон
Электрический ток	I	ампер	кулон/с
Напряженность электрического поля	E	вольт/м	кг·м/с ² ·кулон
Сопротивление	R	ом	кг·м ² /с ² ·кулон ²
Удельное сопротивление	ρ	ом·м	кг·м ³ /с ² ·кулон ²
Проводимость	σ	(ом·м) ⁻¹	с·кулон ² /кг·м ³
Электрический заряд	Q	кулон	кулон
Емкость	C	фарада	с ² ·кулон ² /кг·м ²
Диэлектрическая проницаемость	ϵ	фарада/м	с ² ·кулон ² /кг·м ³
Диэлектрическая постоянная	ϵ_r	Безразмерная	Безразмерная
Диэлектрическое смещение	D	фарада·вольт/м ²	кулон/м ²
Электрическая поляризация	P	фарада·вольт/м ²	кулон/м ²

ЗАДАЧА 12.5. Расчет характеристик конденсатора

Имеется конденсатор с плоскопараллельными пластинами, площадь которых равна $6,45 \cdot 10^{-4}$ м² (1 дюйм²). Расстояние между пластинами равно $2 \cdot 10^{-3}$ м (0,08 дюйма). К пластинам конденсатора приложено напряжение 10 В. Конденсатор заполнен веществом с диэлектрической постоянной 6,0.

Рассчитайте:

- емкость конденсатора;
- величину электрического заряда на пластинах;
- диэлектрическое смещение;
- поляризацию.

Решение

а) Емкость рассчитывается по уравнению (12.26), причем проницаемость следует предварительно найти по уравнению (12.27):

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 = (6,0)(8,85 \cdot 10^{-12}) = 5,31 \cdot 10^{-11} \text{ фарада/м.}$$

Тогда емкость равна

$$C = \epsilon \frac{A}{l} = (5,31 \cdot 10^{-11}) \left(\frac{6,45 \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 10^{-3}} \right) = 1,71 \cdot 10^{-11} \text{ фарада.}$$

ЗАДАЧА 12.5 (окончание)

б) Поскольку емкость определена, можно рассчитать заряд. В соответствии с уравнением (12.24):

$$Q = CV = (1,71 \cdot 10^{-11})(10) = 1,71 \cdot 10^{-10} \text{ кулон.}$$

в) Диэлектрическое смещение рассчитывается по уравнению (12.30), которое дает:

$$D = \epsilon E = \epsilon \frac{V}{l} = \frac{(5,31 \cdot 10^{-11})(10)}{2 \cdot 10^{-3}} = 2,66 \cdot 10^{-7} \text{ кулон/м}^2.$$

г) Поляризация рассчитывается по уравнению (12.31), которое приводит к следующему результату:

$$P = D - \epsilon_0 E = D - \epsilon_0 \frac{V}{l} = 2,66 \cdot 10^{-7} - \frac{(8,85 \cdot 10^{-13})(10)}{2 \cdot 10^{-3}} = 2,22 \cdot 10^{-7} \text{ кулон/м}^2.$$

12.20. ТИПЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Напомним, что поляризация представляет собой ориентацию постоянных или наведенных атомных или молекулярных дипольных моментов под действием приложенного электрического поля. Существуют три типа, или источника поляризации: электронная, ионная и ориентационная. В диэлектриках происходит поляризация, по крайней мере, какого-либо одного типа, в зависимости от природы вещества и способа приложения внешнего электрического поля.

Электронная поляризация

Поляризация **электронного типа** может быть индуцирована во всех атомах. Она состоит в смещении центра отрицательно заряженного электронного облака относительно атомного ядра под действием приложенного электрического поля (рис. 12.32, а). Поляризация такого типа может возникать во всех диэлектриках и, конечно, возможна только при приложении электрического поля.

электронная
поляризация

Ионная поляризация

Поляризация **ионного типа** возникает только в ионных веществах. Влияние приложенного электрического поля приводит к смещению катионов в одном направлении, а анионов — в противоположном, что приводит к возникновению дипольного момента. Это явление иллюстрирует рис. 12.32, б.

Величина дипольного момента для каждой пары ионов p_i равна произведению относительного смещения d_i на заряд q каждого иона:

$$p_i = qd_i \quad (12.33)$$

ионная поляризация

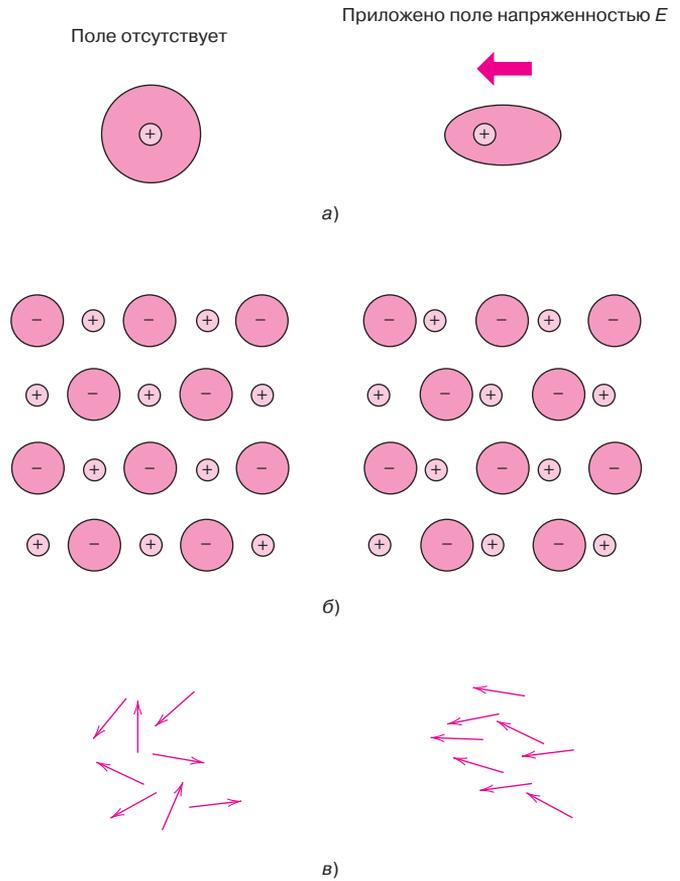
Дипольный момент
в ионных веществах

Ориентационная поляризация

Поляризация третьего типа — **ориентационная поляризация** — возникает только в веществах, молекулы которых обладают ненулевым дипольным моментом. Поляризация в этом случае возникает вследствие вращения диполей в приложенном электрическом поле, как это показано на рис. 12.32, в. Тенденции к расположению диполей по направлению действующего поля противо-

ориентационная
поляризация

Рис. 12.32. *a* — электронная поляризация, возникающая вследствие деформации электронного облака в электрическом поле; *б* — ионная поляризация, возникающая вследствие относительного смещения электрически заряженных ионов в электрическом поле; *в* — ориентационная поляризация, возникающая как реакция уже существующих диполей на приложение электрического поля. (Займствовано из *O.H. Wyatt and D. Dew-Hughes, Metals, Ceramics and Polymers, Cambridge University Press, 1974.*)



стоит тепловое движение атомов, так что поляризация этого типа убывает с повышением температуры.

Суммарная (общая) поляризация P представляет собой сумму электронной, ионной и ориентационной поляризаций (соответственно, P_e , P_i и P_o):

Общая поляризация
как сумма поляризаций
различных типов

$$P = P_e + P_i + P_o. \quad (12.34)$$

В реальных ситуациях вклад одного или нескольких компонентов поляризации может быть либо доминирующим, либо пренебрежимо малым по сравнению с другими. Например, ионная поляризация не возникает в веществах с ковалентной связью, поскольку в них нет ионов.

Контрольный вопрос 12.9

Какой тип (или какие типы) поляризации возможен в твердом титанате свинца (PbTiO_2)? Почему?

Примечание: титанат свинца имеет ту же кристаллическую структуру, что и титанат бария (рис. 12.35).

12.21. ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ ОТ ЧАСТОТЫ

Во многих практически важных случаях используется переменный ток. Это означает, что направление напряженности электрического поля изменяется

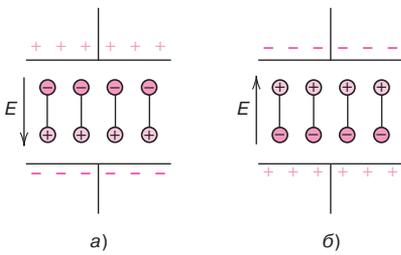


Рис. 12.33. Ориентация диполей при одном (а) и противоположном (б) направлениях переменного электрического поля. (Заимствовано из *Richard A. Finn and Paul K. Trojan, Engineering Materials and their Applications, 4th Edition, 1990, John Wiley & Sons, Inc.* Воспроизведено с разрешения *John Wiley & Sons, Inc.*)

во времени, как это показано на рис. 12.23, а. Рассмотрим теперь поведение диэлектрика, который поляризуется в таком переменном поле. При каждом изменении направления диполи стремятся переориентироваться вслед за изменением направления поля (рис. 12.33), причем для осуществления этого процесса требуется время. Для каждого типа поляризации существует свое минимальное время, необходимое для осуществления переориентации. Это время зависит от того, насколько легко может произойти ориентация диполей конкретного типа.

Величиной, обратной минимальному времени, необходимому для переориентации диполей, является **частота релаксации**.

Переориентация диполя не может произойти, если частота приложенного электрического поля превышает частоту релаксации, и поэтому такие диполи не дают вклада в диэлектрическую постоянную.

Зависимость ϵ_r от частоты изменения электрического поля схематично представлена на рис. 12.34 для диэлектрической среды, в которой возможна поляризация всех трех типов. Обратите внимание, что частотная ось представлена в логарифмическом масштабе. Как видно из рис. 12.34, по мере того, как тот или иной механизм поляризации прекращает функционировать, наблюдается резкое падение диэлектрической постоянной; в остальных частотных областях ϵ_r не зависит от частоты.

В табл. 12.5 были приведены значения диэлектрической постоянной для частот 60 Гц и 1 МГц, которые дают представления о значениях этого параметра в низкочастотной части спектра.

Поглощение энергии электрического поля в переменных полях диэлектриками называется **диэлектрическими потерями**. Эти потери могут быть весьма значительными при частотах электрического поля, близких к частоте релаксации каждого механизма поляризации в том или ином конкретном веществе. Желательно, чтобы в области частот, в которой используется данное вещество, диэлектрические потери были минимальными.

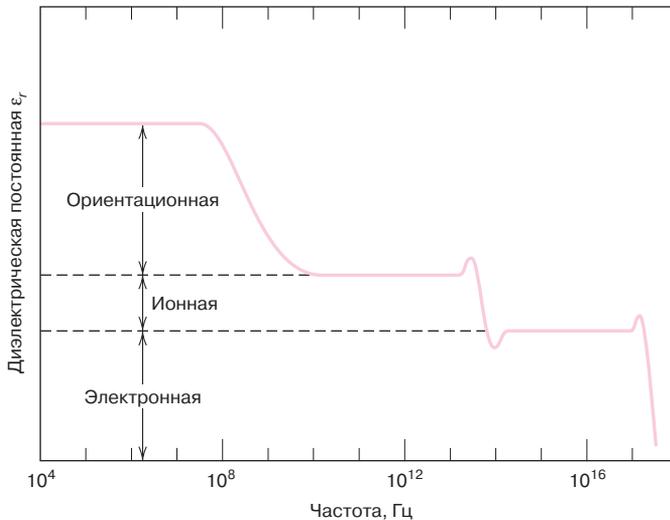


Рис. 12.34. Частотная зависимость диэлектрической постоянной в переменных электрических полях. Показан вклад электронной, ионной и ориентационной составляющих в полное значение поляризации

частота релаксации

12.22. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ

При приложении очень мощных электрических полей к диэлектрику может возникнуть ситуация, когда внезапно произойдет возбуждение очень большого числа электронов с переходом в зону проводимости. Вследствие этого драматически возрастет ток, обусловленный движением этих электронов, что приводит к локальному плавлению, возгоранию и испарению вещества, так что в итоге произойдут необратимые изменения и даже разрушение вещества.

**диэлектрическая
прочность**

Это явление называется пробоем диэлектрика; оно характеризуется **диэлектрической прочностью**, т. е. величиной напряженности электрического поля, при которой наступает пробой. Значения диэлектрической прочности ряда веществ были приведены в табл. 12.5.

12.23. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

В качестве изоляторов и веществ, используемых в конденсаторах, применяют ряд керамик и полимеров. Для многих керамик, таких как стекло, фарфор, стеатит и слюда, характерны значения диэлектрических постоянных, лежащих в интервале от 6 до 10 (см. табл. 12.5). Эти вещества также обладают стабильностью размеров и высокой механической прочностью. Типичные варианты применения таких веществ — силовые кабели, электроизоляторы, выключатели, патроны для ламп. Исключительно высокие значения диэлектрической постоянной наблюдаются у таких веществ, как оксид титана (TiO_2), керамики на основе титана, например, титанат бария (BaTiO_3), что обуславливает их применение для изготовления конденсаторов.

Величина диэлектрической постоянной для большинства полимеров ниже, чем для керамик, поскольку величина дипольного момента у керамик выше. Значение ϵ_r для полимеров обычно лежат в диапазоне от 2 до 5. Эти вещества обычно используют для изоляции проводов, кабелей, обмотки двигателей и т. д., а также в конденсаторах.

ДРУГИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Два важных и сравнительно недавно обнаруженные эффекта, связанные с электрическими свойствами ряда веществ, заслуживают краткого обсуждения. Это — сегнетоэлектричество и пьезоэлектричество.

12.24. СЕГНЕТО-(ФЕРРО)ЭЛЕКТРИЧЕСТВО

сегнетоэлектрики

Группа диэлектрических веществ, называемых **сегнетоэлектриками**, обладают спонтанной (т. е. проявляющейся в отсутствии электрических полей) поляризацией. Они представляют собой аналоги ферромагнетиков, которые ведут себя как постоянные магниты. В сегнетоэлектриках и без электрического поля должны существовать электрические диполи. Объяснение этого эффекта дается на примере титаната бария — одного из наиболее часто применяемых сегнетоэлектрических веществ.

Спонтанная поляризация обусловлена положением ионов Ba^{2+} , Ti^{4+} и O^{2-} в элементарной кристаллической ячейке, как это показано на рис. 12.35. Ионы Ba^{2+} располагаются в углах единичной ячейки, которая обладает тетрагональной симметрией (куб, слегка вытянутый вдоль одной оси). Дипольный момент возникает из-за различий в смещении ионов O^{2-} и Ti^{4+} относительно симметричного положения, как показано на виде элементарной ячейки сбоку. Ионы O^{2-} располагаются вблизи, но все же слегка ниже центров каждой из шести боковых граней, в то время как ионы Ti^{4+} смещены кверху по отно-

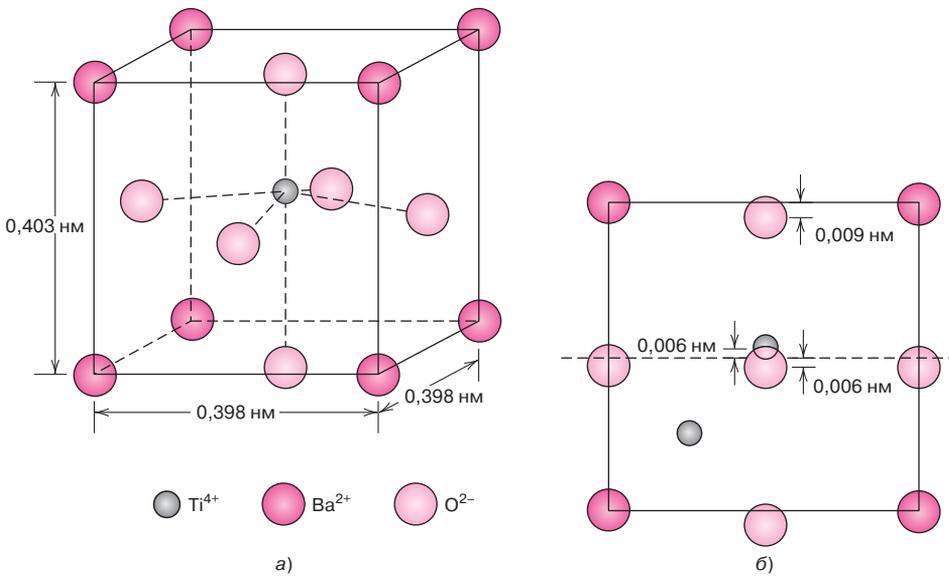


Рис. 12.35. Элементарная кристаллическая ячейка титаната бария (BaTiO_3): *a* — изометрическое изображение и *б* — боковая проекция, на которой видно смещение ионов Ti^{4+} и O^{2-} от центра грани

шению к центру элементарной ячейки. Поэтому каждая элементарная ячейка представляет собой электрический диполь (рис. 12.35, б).

Однако если титанат бария нагреть выше его *температуры Кюри*, равной 120°C (250°F), тетрагональная ячейка станет кубической, и все ионы займут симметричные положения в кубической ячейке: вещество приобретет структуру перовскита (см. раздел 3.6) и утратит свои ферроэлектрические свойства.

Спонтанная поляризация в этой группе веществ возникает вследствие взаимодействия между соседними диполями, в результате которого они все ориентируются в одном направлении. Например, в случае титаната бария относительное смещение ионов Ti^{4+} и O^{2-} происходит в одном и том же направлении для всех элементарных ячеек в некотором объеме вещества.

Сегнетоэлектрические свойства также наблюдаются в таких веществах, как сегнетова соль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), дигидрофосфат калия (KH_2PO_4), ниобат калия (KNbO_3) и цирконат-титанат свинца ($\text{Pb}[\text{ZrO}_3, \text{TiO}_3]$).

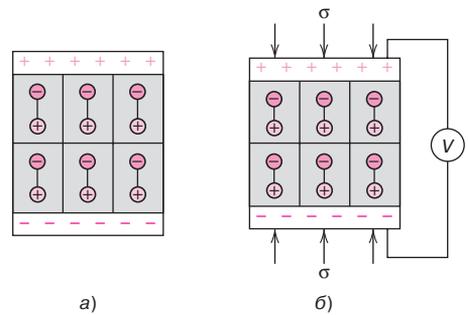
Для сегнетоэлектриков характерны чрезвычайно высокие значения диэлектрической постоянной при сравнительно невысоких частотах переменного электрического поля. Например, значение диэлектрической постоянной для титаната бария при комнатной температуре достигает 5000. Соответственно, конденсаторы, заполненные этим веществом, можно сделать исключительно маленькими по сравнению с конденсаторами из других диэлектриков.

12.25. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

Некоторые диэлектрики обладают таким необычным свойством, как проявление пьезоэлектрического эффекта, или способностью к электрическим явлениям при наложении давления. В этих веществах под действием внешнего давления создается поляризация и возникает электрическое поле. Изменение знака давления (т. е. переход от растяжения к сжатию) приводит к изменению направления электрического поля.

Пьезоэлектрический эффект изображен на рис. 12.36. Это явление и примеры его практического приложения описаны в секции «Интересная информация», относящейся к разделу 13.10.

Рис. 12.36. а — диполи в пьезоэлектрическом веществе; б — напряжение возникает при сжатии образца. (Займствовано из *Van Vlack ELEMENTS OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, 6/E. 1989, p. 482. Воспроизведено с разрешения Pearson Education Inc., Upper Saddle River, New Jersey)



пьезоэлектрики

Пьезоэлектрические вещества используют в датчиках, которые представляют собой устройства для преобразования электрической энергии в механические деформации, и наоборот. Некоторые другие хорошо известные устройства, в которых используются пьезоэлектрики — это фонографы, микрофоны, громкоговорители, звуковые сигнализаторы и ультразвуковые сканеры. В фонографе, когда игла движется по дорожке с записью, колебания давления передаются на пьезоэлектрическое вещество, преобразуются в электрический сигнал, усиливаются и затем воспроизводятся громкоговорителем.

К числу пьезоэлектриков относятся титанаты бария и свинца, цирконат свинца (PbZnO_3), дигидрофосфат аммония ($\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$) и кварц. Способность к пьезоэлектричеству характерна для веществ со сложной кристаллической структурой и низкой степенью симметрии. Пьезоэлектрический эффект в поликристаллических веществах может быть усилен термической обработкой, путем нагревания вещества выше температуры Кюри с последующим охлаждением до комнатной температуры в сильном электрическом поле.

Контрольный вопрос 12.10

Можно ли ожидать, что физические размеры образцов, изготовленных из пьезоэлектрических веществ, таких как, например, BaTiO_3 , будут изменяться при наложении электрического поля? Почему да или почему нет?

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Закон Ома

Проводимость

Легкость, с которой электрический ток проходит через вещество, характеризуется величиной проводимости, или обратной ей величиной электрического сопротивления. По этому показателю вещества делятся на металлы, полупроводники и изоляторы.

Электронная и ионная проводимость

Зонная структура твердых тел

Проводимость в терминах зонной модели и модели атомных связей

В большинстве случаев электрический ток обусловлен движением свободных электронов, которые приобретают ускорение под действием электрического поля. Число свободных электронов зависит от структуры энергетических зон. Зоны представляют собой наборы энергетических уровней, очень близко расположенных друг к другу по энергии, и каждая такая зона отвечает электронной оболочке в изолированном атоме. Под понятием «зонная структура электронов» имеется в виду то, как наружные зоны расположены

по отношению друг к другу и как они заполнены электронами. Характер зонной структуры различен для металлов, полупроводников и изоляторов. Электрон становится свободным, когда из заполненного состояния в некоторой зоне он переходит в незаполненное состояние с энергией, превышающей энергию Ферми. Для возбуждения электронов в металлах требуется очень небольшая энергия возбуждения, что приводит к появлению большого числа свободных электронов. Для создания свободных электронов в полупроводниках и изоляторах требуется значительно большая энергия возбуждения, что является причиной более низкой концентрации свободных электронов и высоких значений удельного сопротивления этих веществ.

Подвижность электронов

Свободные электроны, движущиеся под действием приложенного электрического поля, рассеиваются на дефектах кристаллической решетки. Подвижность электронов определяется частотой актов рассеяния. Для многих веществ проводимость пропорциональна произведению концентрации электронов на их подвижность.

Удельное сопротивление металлов

Удельное сопротивление металлов увеличивается при повышении температуры, количества дефектов и пластической деформации вещества. Вклады этих трех компонентов аддитивны.

Собственные полупроводники

Примесные полупроводники

Температурная зависимость концентрации носителей зарядов

Факторы, влияющие на подвижность носителей

Полупроводниками могут быть либо химические элементы (кремний и германий), либо соединения, образованные ковалентными связями. В таких веществах в процессе переноса заряда могут участвовать не только электроны, но и дырки (т. е. незаполненные электронами состояния в валентной зоне). По физическим свойствам полупроводники делятся на собственные и примесные. Электрические свойства собственных полупроводников обусловлены внутренней структурой самого вещества, причем концентрации электронов и дырок одинаковы. Проводимость примесных полупроводников определяется наличием примесей. Такие полупроводники относятся либо к n -, либо к p -типу, в зависимости от того, доминирующим механизмом переноса заряда оказывается движение соответственно электронов или дырок. Донорные примеси создают избыточные количества электронов, а акцепторные примеси приводят к появлению избыточного количества дырок.

Проводимость полупроводниковых веществ особенно чувствительна к типу примесей, их концентрации, а также к температуре. Добавление некоторых примесей даже в минимальных концентрациях приводит к драматическому возрастанию проводимости вещества. Проводимость собственных полупроводников очень резко возрастает с повышением температуры. В случае примесных полупроводников при увеличении концентрации допантов концентрация носителей при комнатной температуре возрастает, но подвижность носителей снижается.

Полупроводниковые устройства

Уникальные электрические характеристики полупроводников используются при создании ряда устройств, выполняющих специальные задачи. К их числу относятся p - n диоды, биполярные и полевые транзисторы. Эти устройства используются для создания усилителей электрических сигналов, а также переключателей в электронных схемах компьютеров.

Емкости**Векторы поля и поляризация****Типы поляризации****Частотная зависимость диэлектрической постоянной**

Диэлектрические вещества являются изоляторами, и, кроме этого, они поляризуются при наложении электрического поля. Эффект поляризации делает возможным увеличение заряда, сохраняемого в конденсаторах. Эффективность диэлектриков характеризуется величиной диэлектрической постоянной. Механизм поляризации связан с возникновением наведенных или ориентацией существующих атомных и молекулярных диполей в электрическом поле. Диполь возникает при пространственном разделении положительных и отрицательных зарядов. Возможны следующие типы поляризации — электронная, ионная и ориентационная, причем не обязательно, чтобы все эти типы поляризации реализовывались в данном конкретном веществе.

При наложении переменного электрического поля в зависимости от его частоты определяющую роль играет тот или иной механизм поляризации. При некоторой частоте, определяемой конкретным типом поляризации, тот или иной ее механизм перестает функционировать, что приводит к зависимости диэлектрической постоянной от частоты.

Сегнетоэлектричество**Пьезоэлектричество**

В настоящей главе кратко рассмотрены два других электрических явления. Сегнетоэлектричество, заключающееся в том, что в ряде веществ поляризация возникает самопроизвольно, т. е. в отсутствии внешнего электрического поля.

Пьезоэлектрический эффект состоит в возникновении поляризации под действием приложенного внешнего давления.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Акцепторное состояние	Подвижность
Биполярный транзистор	Полевой транзистор
Валентная зона	Полупроводник
Выпрямитель	Поляризация
Диполь	Поляризация ионная
Диполь, электрический	Поляризация ориентационная
Диэлектрик	Поляризация электронная
Диэлектрическая постоянная	Правило Матиссена
Диэлектрическая проницаемость	Примесные полупроводники
Диэлектрическое смещение	Прямое напряжение
Донорное состояние	Пьезоэлектричество
Дырка	Свободные электроны
Закон Ома	Сегнетоэлектричество
Зона проводимости	Собственный полупроводник
Емкость	Сопrotивление, электрическое
Изолятор	Частота релаксации
Интегральная схема	Электрическое сопротивление
Ионная проводимость	Энергетическая зона
Конденсатор	Энергетическая щель
Металл	Энергия Ферми
Обратное напряжение	Эффект Холла

ЛИТЕРАТУРА

Bube, R.H., *Electrons in Solids*, 3rd edition, Academic Press, San Diego, 1992.

Chaudhari, P., «Electronic and Magnetic Materials», *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. –.

Hummel, R.E., *Electronic Properties of Materials*, 3rd edition, Springer-Verlag, New York, 2000.

Irene, E.A., *Electronic Materials Science*, Wiley, Hoboken, NJ, 2005.

Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapters 17 and 18.

Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2005. An advanced treatment.

Kwok, H.L., *Electronic Materials*, PWS Publishers, Boston, 1997.

Livingston, J., *Electronic Properties of Engineering Materials*, Wiley, New York, 1999.

Pierret, R.F. and K. Harutunian, *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison-Wesley Longman, Boston, 1996.

Solymar, L. and D. Walsh, *Electrical Properties of Materials*, 7th edition, Oxford University Press, New York, 2004.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Закон Ома

Проводимость

12.1. а) Рассчитайте проводимость цилиндрического образца, сделанного из кремния, диаметром 7,0 мм (0,28 дюйма) и длиной 57 мм (2,25 дюйма) при прохождении тока силой 0,25 А вдоль оси цилиндра. Перепад напряжения, измеренный на части образца длиной 45 мм (1,75 дюйма) составлял 24 В.

б) Рассчитайте сопротивление полной длины 57,0 мм (2,25 дюйма) образца.

12.2. Нужно изготовить проволоку из углеродистой стали диаметром 3 мм, сопротивление которой не должно превышать 20 Ом. Используя данные табл. 12.1, найдите максимальную длину проволоки.

12.3. а) Используя данные табл. 12.1, рассчитайте сопротивление алюминиевой проволоки диаметром 5 мм (0,20 дюйма) и длиной 5 м (200 дюймов)

б) Каким будет ток, если перепад напряжения между концами проволоки составляет 0,04 В?

в) Какова в этом случае будет плотность тока?

г) Какова напряженность электрического поля между концами проволоки?

Зонная структура твердых тел

12.4. Как электронная структура изолированного атома отличается от электронной структуры твердого тела?

Подвижность электронов

12.5. а) Рассчитайте скорость дрейфа электронов в кремнии при комнатной температуре, если величина напряженности электрического поля составляет 500 В/м.

б) При указанных выше условиях, сколько времени потребуется электрону, чтобы переместиться на расстояние 25 мм (1 дюйм) в кристалле?

12.6. а) Рассчитайте число свободных электронов в 1 м³ серебра, приняв, что на каждый атом серебра приходится 1,3 свободного электрона. Проводимость и плотность серебра равны, соответственно, $6,8 \cdot 10^7$ (Ом·м)⁻¹ и 10,5 г/см³.

б) Далее, определите подвижность электронов в серебре.

Удельное сопротивление металлов

12.7. а) Используя данные рис. 12.8, определите значения ρ_0 и a в уравнении (12.10) для чистой меди. При этом значения температуры выразите в градусах Цельсия.

б) Определите значение параметра A в уравнении (12.11) для никеля, который играет роль примеси в меди, используя данные рис. 12.11.

в) Используя результаты расчетов разделов (а) и (б) данной задачи, оцените электрическое сопротивление медного сплава, содержащего 2,50 %ат. никеля при 120 °С.

12.8. Бронзовый сплав, состоящий из 89 %вес. меди и 11 %вес. олова, при комнатной температуре образует двухфазную систему: α -фаза это медь, в которой в виде твердого раствора содержится очень небольшое количество олова, и ϵ -фаза, содержание олова в которой составляет 37 %вес. Рассчитайте проводимость этого сплава при комнатной температуре, основываясь на следующих данных:

Фаза	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Плотность, г/см ³
α	$1,88 \cdot 10^{-8}$	8,94
ϵ	$5,32 \cdot 10^{-7}$	8,25

Собственные полупроводники

12.9. а) Используя данные рис. 12.6, определите число свободных электронов, приходящихся на один атом германия и кремния при комнатной температуре (298 К). Значения плотности германия и кремния равны, соответственно, 5,32 и 2,33 г/см³.

б) Объясните различие в числе свободных электронов, полученных при решении задачи (а).

12.10. Проводимость PbS при комнатной температуре равна 25 (Ом·м)⁻¹, подвижность электронов и дырок равняется, соответственно, 0,06 и 0,02 м/В·с. Рассчитайте концентрацию собственных носителей для этого соединения при комнатной температуре.

12.11. Для каждой из нижеперечисленных пар полупроводников определите минимальное значение энергии щели E_g и объясните основания вашего выбора: а) алмаз и германий; б) AlP и InSb; в) GeAs и ZnSe; г) ZnSe и CdTe; д) CdS и NaCl.

Примесные полупроводники

12.12. Известно, что в полупроводнике n -типа концентрация электронов составляет $5 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$. Рассчитайте проводимость вещества, если скорость дрейфа электронов при напряженности электрического поля 1000 В/м равняется 350 м/с.

12.13. а) Объясните, почему не образуется дырка при возбуждении электрона с примесного атома донорного типа.

б) Объясните, почему не образуется свободный электрон при возбуждении электрона на примесный атом акцепторного типа.

12.14. Какие из перечисленных ниже атомов играют роль доноров и акцепторов при их введении в полупроводники в качестве примесей? При этом считайте, что примеси являются атомами замещения.

Примеси	Полупроводники
Al	Si
Cd	GaAs
Sb	ZnSe

12.15. а) Проводимость образца кремния при комнатной температуре составляет $5,93 \cdot 10^{-3} \text{ (Ом·м)}^{-1}$. Известно, что концентрация дырок равна $7,0 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$. Используя данные табл. 12.3 для подвижности электронов и дырок в кремнии, рассчитайте концентрацию электронов.

б) Основываясь на результатах решения задачи в части (а), определите, к какому типу полупроводников принадлежит это вещество — собственному, примесному n -типа или примесному p -типа.

12.16. Для полупроводников на основе антимонида галлия (GaSb) собственного и примесного

p -типа были определены следующие электрические характеристики:

	$\sigma, \text{ (Ом·м)}^{-1}$	$n, \text{ м}^{-3}$	$p, \text{ м}^{-3}$
Собственный	$8,9 \cdot 10^4$	$8,7 \cdot 10^{23}$	$8,7 \cdot 10^{23}$
Примесный p -типа	$2,3 \cdot 10^5$	$7,6 \cdot 10^{22}$	$1,0 \cdot 10^{25}$

Исходя из этих данных, рассчитайте подвижность электронов и дырок.

Температурная зависимость концентрации носителей

12.17. В области температур, близких к комнатной, температурная зависимость собственной проводимости германия описывается уравнением:

$$\sigma = CT^{-3/2} \exp(-E_g/2kT), \quad (12.36)$$

где C — параметр, не зависящий от температуры, а температура T выражена в градусах Кельвина.

По уравнению (12.36) рассчитайте собственную проводимость германия при 175 °С.

12.18. По уравнению (12.36) и результатам решения задачи (12.17) определите температуру, при которой проводимость германия составляет 40 (Ом·м)^{-1} .

12.19. Определите температуру, при которой проводимость GaAs равна $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ (Ом·м)}^{-1}$, полагая, что температурная зависимость проводимости описывается уравнением (12.36).

При решении задачи могут оказаться полезными данные табл. 12.3.

Факторы, влияющие на подвижность носителей

12.20. Рассчитайте проводимость кремния, допированного 10^{23} м^{-3} атомами мышьяка, при комнатной температуре.

12.21. Определите проводимость кремния, допированного 10^{22} м^{-3} атомами фосфора при 75 °С.

Эффект Холла

12.22. О некотором гипотетическом металле известно, что его удельное сопротивление составляет $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом·м}$. Через образец, изготовленный из этого металла, толщиной 15 мм, пропускается ток силой 25 А. При приложении магнитного поля силой 0,95 Т в направлении, перпендикулярном направлению электрического тока, возникает напряжение, обусловленное эффектом Холла, равное $-2,4 \cdot 10^{-7} \text{ В}$.

Рассчитайте:

а) подвижность электронов в этом металле;

б) число свободных электронов в 1 м^3 .

Полупроводниковые устройства

12.23. Кратко опишите движение электронов в $p-n$ диоде при прямом и обратном напряжении. На этом основании объясните, каким образом это приводит к явлению выпрямления тока.

12.24. Какие две основные функции транзистор может выполнять в электронных схемах?

Проводимость в ионных веществах

12.25. В разделе 5.3 (рис. 5.4) отмечалось, что в FeO (вустите) ион железа может существовать в двух валентных состояниях, как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} . Содержание каждого из этих ионов зависит от температуры и давления кислорода в окружающем пространстве. Также отмечалось, что для сохранения электронейтральности необходимо образование одной вакансии Fe^{2+} при возникновении каждых двух ионов Fe^{3+} . Для того чтобы отразить существование этих вакансий, формулу вустита часто записывают как $Fe_{(1-x)}O$, где x – некоторое малое число, меньшее единицы.

В этом нестехиометрическом соединении $Fe_{(1-x)}O$ проводимость имеет электронный характер, и само это вещество ведет себя как полупроводник p -типа. Это означает, что ионы Fe^{3+} действуют как акцептор электронов, и довольно легко возбуждают электроны, переводя их из валентной зоны в Fe^{3+} акцепторную зону с образованием дырки.

Определите проводимость образца вустита при подвижности дырок $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, чему отвечает значение $x = 0,040$. При этом примите, что акцепторное состояние насыщено (т. е. для каждого иона Fe^{3+} существует одна дырка).

Вустит имеет кристаллическую структуру типа хлористого натрия и длина ребра элементарной ячейки равна $0,437 \text{ нм}$.

Емкость

12.26. Имеется конденсатор с плоскопараллельными пластинами, заполненный диэлектриком, у которого $\epsilon_r = 2,2$. Расстояние между пластинами 2 мм ($0,08 \text{ дюйма}$). Если заменить использованное вещество на другое с $\epsilon_r = 3,7$ и при этом сохранить ту же емкость конденсатора, то каким должно стать расстояние между пластинами?

12.27. Рассмотрим конденсатор с параллельными пластинами, площадь которых равна

3225 мм^2 (5 дюйм^2), а расстояние между пластинами составляет 1 мм ($0,04 \text{ дюйма}$). Объем конденсатора заполнен веществом, у которого диэлектрическая постоянная составляет $3,5$.

а) Какова емкость этого конденсатора?

б) Каким должно быть напряжение электрического поля, чтобы в этом конденсаторе сохранился заряд, равный $2 \cdot 10^{-8}$ кулона?

Вектор поля и поляризация**Типы поляризации**

12.28. Ионные радиусы Ca^{2+} и O^{2-} в CaO составляют, соответственно $0,100$ и $0,140 \text{ нм}$. Если приложенное электрическое поле вызвало расширение кристаллической решетки на 5% , рассчитайте дипольный момент для каждой пары ионов $Ca^{2+} - O^{2-}$. При этом примите, что в отсутствие электрического поля вещество было полностью неполяризованным.

12.29. Необходимо, чтобы на каждой пластине конденсатора с плоскопараллельными пластинами сохранялся заряд, равный $2,0 \cdot 10^{-10}$ кулона. Площадь пластин 650 мм^2 (1 дюйм^2), а расстояние между пластинами равно $4,0 \text{ мм}$ ($0,16 \text{ дюйма}$).

а) Какое напряжение должно быть приложено к пластинам, если находящееся между ними вещество имеет диэлектрическую постоянную, равную $3,5$?

б) Какое напряжение следует приложить, если между пластинами вакуум?

в) Какова емкость конденсатора в разделах (а) и (б) настоящей задачи?

г) Рассчитайте диэлектрическое смещение для раздела (а) настоящей задачи.

д) Рассчитайте поляризацию для раздела (а) настоящей задачи

12.30. а) Рассчитайте величину дипольного момента, связанного с каждой элементарной ячейкой кристалла $BaTiO_3$, показанного на рис. 12.35.

б) Рассчитайте, какая максимальная поляризация возможна для этого вещества.

Сегнетоэлектричество

12.31. Кратко объясните, почему сегнетоэлектрические свойства $BaTiO_3$ исчезают при превышении температуры Кюри.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ**Электрическое сопротивление металлов**

12.ТР1. Известно, что сплав, состоящий из 90% меди и 10% никеля, при комнатной температуре ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) обладает удельным сопротивлением,

равным $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Рассчитайте, каким должен быть состав медно-никелевого сплава, чтобы его удельное сопротивление при комнатной температуре составляло $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Величину удельно-

го сопротивления меди при комнатной температуре можно найти в табл. 12.1. Примите, что медь и никель образуют твердый раствор.

12.ТР2. Можно ли создать медно-никелевый сплав, у которого предел текучести был бы не ниже 130 МПа (19 000 фунт/дюйм²), а проводимость сохранялась бы на уровне $4,0 \cdot 10^6$ (Ом·м)⁻¹? Если нельзя, то почему? Если можно, то каким должно быть содержание никеля в сплаве?

При решении этой задачи можно обратиться к рис. 8.16, б.

Примесные полупроводники

Факторы, влияющие на подвижность носителей

12.ТР3. При конструировании некой интегральной схемы оказалось необходимым ввести бор в высокочистый кремний методом диффузии при повышенной температуре. Требовалось, чтобы проводимость на глубине 0,2 мкм от поверхности кремния составляла 1000 (Ом·м)⁻¹. Концентрация бора у поверхности пластинки поддерживалась постоянной на уровне $1,0 \cdot 10^{25}$ м⁻³. Содержание бора в исходном образце кремния было пренебрежимо малым. При комнатной температуре атомы бора насыщены.

Определите температуру, при которой следует осуществить диффузию бора в кремний при заданной продолжительности процесса 1 ч.

Температурная зависимость коэффициента диффузии бора в кремнии описывается следующим уравнением:

$$D = 2,4 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{347}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}.$$

Полупроводниковые устройства

12.ТР4. Одним из этапов при изготовлении интегральных микросхем является формирование тонких изолирующих слоев SiO₂ на поверхности чипа (см. рис. 12.26). Окисление поверхности производится путем помещения чипа в кислородсодержащей среде (т. е. в газообразном кислороде или в среде водяных паров) при повышенной температуре. Скорость нарастания окисной пленки подчиняется параболическому закону, т. е. зависимость толщины окисленной пленки x от времени t описывается формулой

$$x^2 = Bt, \quad (12.37)$$

где параметр B зависит от температуры и свойств окисляющей среды.

а) Зависимость параметра B (в единицах: мкм²/ч) от температуры при давлении чистого кислорода O_2 равном 1 атм, описывается формулой:

$$B = 800 \exp(-1,24 \text{ эВ}/kT). \quad (12.38a)$$

где $k = 8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/атом — константа Больцмана, а температура T выражена в градусах Кельвина.

Рассчитайте время, необходимое для создания окисленного слоя толщиной 100 нм (в атмосфере O_2) при 700 и 1000 °С.

б) В среде водяного пара (при давлении 1 атм) температурная зависимость параметра B (также в единицах мкм²/ч) выражается формулой

$$D = 215 \exp(-0,70 \text{ эВ}/kT) \quad (12.38б)$$

Рассчитайте время, необходимое для создания окисленного слоя толщиной 100 нм (в атмосфере водяных паров) при 700 и при 1000 °С и сопоставьте полученный результат с результатом вычислений раздела (а) настоящей задачи.

Глава 13. Виды материалов и области их применения



Фотографии бильярдных шаров, изготовленных из фенолоформальдегидной смолы («Бакелита»).

Во врезке «Интересная информация», следующей за разделом 13.12, обсуждается изобретение фенолоформальдегидных полимеров, и их использование для замены слоновой кости при изготовлении бильярдных шаров.

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ ТИПЫ И ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ?

Перед инженером часто встает задача выбора материала для той или иной сферы применения. Принятие решения предполагает, что инженер должен быть знаком со свойствами множества

различных материалов. При этом возникает необходимость обращаться к базам данных, в которых содержатся сведения о большом количестве материалов.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Назовите четыре типа сталей, для каждого из них опишите состав, основные различия, наиболее важные свойства и характерные области применения.
2. Назовите пять основных типов чугуна и для каждого из них опишите их микроструктуру и основные механические свойства.
3. Назовите семь основных типов цветных сплавов и для каждого из них укажите наиболее важные физические и механические свойства. Приведите по три примера наиболее типичных областей применения.
4. Опишите процесс получения стеклообразных керамик.
5. Назовите два основных типа изделий из глин и приведите по два примера для каждого из них.
6. Назовите три основных требования к огнеупорным и абразивным керамикам.
7. Опишите механизм твердения цемента при добавлении к нему воды.
8. Назовите семь различных областей применения полимеров, и для каждой из них укажите характерные требования.

13.1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее часто встречающаяся проблема материаловедения — это выбор подходящего материала, обладающего оптимальным сочетанием свойств. Поэтому люди, принимающие соответствующие решения, должны владеть информацией относительно возможностей того или иного материала. Ниже дается краткий обзор свойств некоторых типов металлических сплавов, керамик и полимерных материалов, их общих свойств и ограничений при применении.

ТИПЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Металлические сплавы, в зависимости от их композиционного состава, делятся на два основных класса — сплавы на основе железа и цветные металлы.

Сплавы на основе железа как главного компонента делятся на две группы — стали и чугуны. Эти материалы рассматриваются в начале настоящей главы. Далее обсуждаются цветные металлы и сплавы — материалы, в состав которых железо не входит.

13.2. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

сплавы на основе железа **Сплавы на основе железа** — материалы, в которых железо является основным компонентом — производятся в настоящее время в наибольших количествах по сравнению с металлами любых других типов и являются наиболее важными инженерными конструкционными материалами.

Широкое распространение этих материалов основывается на трех основных факторах: 1) соединения железа находятся в земной коре в огромных количествах; 2) получение, очистка и переработка металлического железа и сплавов на его основе относительно дешевы; 3) механические и физические свойства сплавов на основе железа могут варьироваться в исключительно широких пределах.

Принципиальный недостаток сплавов на основе железа — это их подверженность коррозии.

В настоящем разделе рассматриваются составы, микроструктура и свойства ряда различных классов сталей и чугунов. Классификация этих материалов, основанная на экономических соображениях, приведена на рис. 13.1.

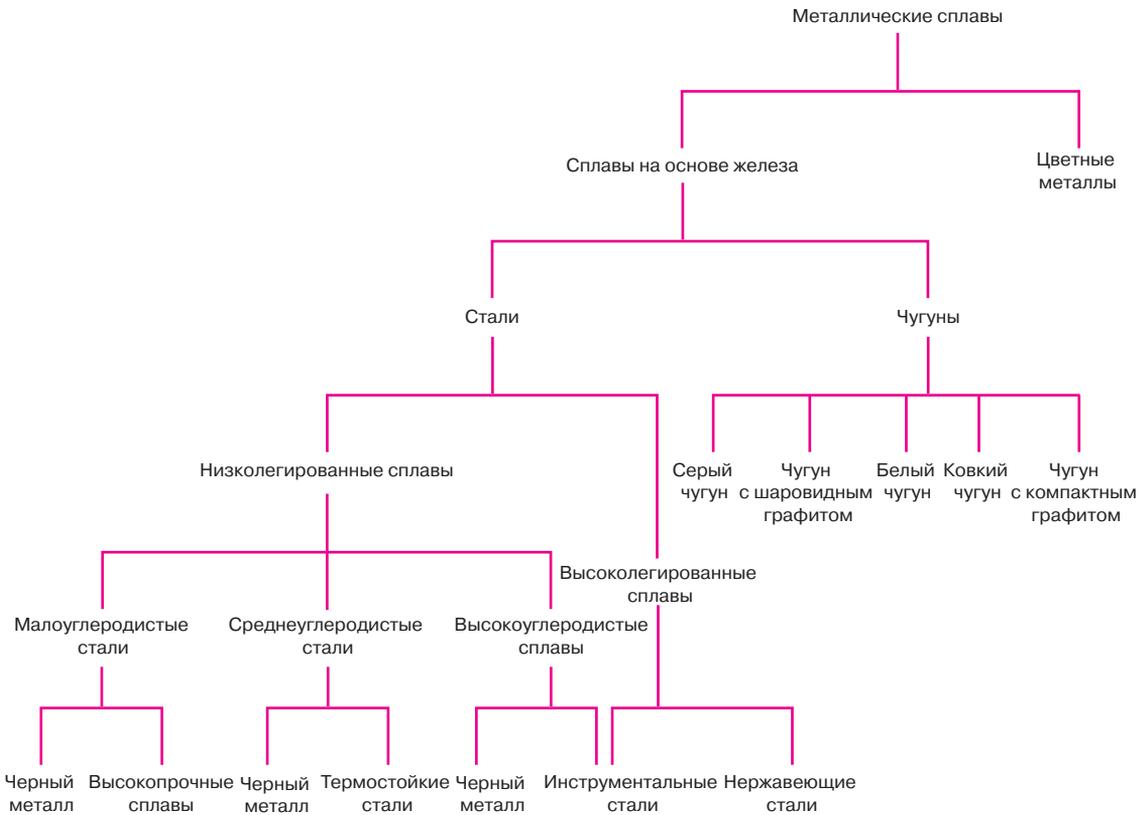


Рис. 13.1. Классификация различных сплавов на основе железа

Стали

Стали — это сплавы на основе железа, которые могут содержать другие легирующие элементы в заметных количествах. Существуют тысячи рецептов различных сталей, различающихся по составу и/или режиму их термообработки при получении. Механические свойства этих материалов чувствительны к содержанию в них углерода, который обычно присутствует в количестве, не превышающем 1%.

Некоторые из наиболее распространенных марок сталей делятся в зависимости от содержания в них углерода на мало-, средне- и высокоуглеродистые. Основные типы сталей также подразделяются по содержанию в них других легирующих элементов.

Черными металлами называют сплавы, в которых содержатся незначительные доли примесей, помимо углерода и небольших количеств марганца. В **стальные сплавы** целенаправленно вводят различные легирующие элементы в определенных концентрациях.

черные металлы

стальные сплавы

Малоуглеродистые стали

Материалы такого типа производятся в наибольших количествах по сравнению со всеми остальными видами сталей. Малоуглеродистые стали обычно содержат не более 0,25 %вес. углерода и при термической обработке не образуют мартенсита. Их усиления можно достичь лишь методом холодного деформирования. Микроструктура этих материалов состоит из ферритного и перлитного микрокомпонентов. Как следствие этого, малоуглеродистые стали относительно мягкие и не очень прочные, но обладают выдающейся пластичностью и ударной прочностью. Их легко обрабатывать станочными

методами, изделия из них можно сваривать и, кроме того, они наиболее дешевы в производстве.

Типичные области применения этих материалов — это детали кузова автомобилей, различные профили (линейные, круглые, уголкового) и листы, используемые при изготовлении трубопроводов, строительстве зданий, мостов и т. п.

Состав и механические свойства ряда черных металлов приведены в табл. 13.1, *a* и *б*.

Типичные значения механических параметров этих материалов таковы: предел текучести 275 МПа (40 000 фунт/дюйм²), предел прочности — от 415 до 550 МПа (60 000–80 000 фунт/дюйм²), пластичность — 25 %*EL*.

Высокопрочные малоуглеродистые стали

Особую группу малоуглеродистых сталей составляют **высокопрочные материалы (HSLA)**. В них, кроме углерода, содержатся и другие элементы, такие как медь, ванадий, никель и молибден при общем содержании этих компонентов до 10 %вес. Эти материалы обладают более высокой прочностью по сравнению с обычными черными металлами. Большинство этих материалов может подвергаться термообработке, что позволяет достичь прочности, превышающей 480 МПа (70 000 фунт/дюйм²). Кроме того, эти материалы сохраняют пластичность, легко формуются и обрабатываются на металлорежущих станках. Характеристики некоторых из таких сплавов приведены в табл. 13.1.

В обычных условиях стали *HSLA* более стойки к коррозии, чем черные металлы. Они используются в случаях, когда прочность черных металлов недостаточна (например, при конструировании мостов, башен, опорных колонн в многоэтажных зданиях и сосудов, работающих под давлением).

Таблица 13.1, а. Составы четырех черных и трех высокопрочных малоуглеродистых сплавов

Обозначение ^а		Состав, %вес. ^б		
Обозначение по <i>AISI/SAE</i> или <i>ASTM</i> номер	Обозначение по <i>UNS</i>	Углерод	Марганец	Остальные
Черные металлы (малоуглеродистые стали)				
1010	G10100	0,10	0,45	
1020	G10200	0,20	0,45	
A36	K02600	0,29	1,00	0,20 Cu (min)
A516, тип 70	K02700	0,31	1,00	0,25 Si
Высокопрочные малоуглеродистые стали				
A440	K12810	0,28	1,35	0,30 Si (max), 0,20 Cu (min)
A633, тип E	K12002	0,22	1,35	0,30 Si, 0,08 V, 0,02 N, 0,03 Nb
A656, тип I	K11804	0,18	1,60	0,60 Si, 0,1 V, 0,20 Al, 0,015 N

Примечания: *a* — обозначения, применяемые Американским институтом железа и стали (*AISI*), Обществом инженеров автомобильной промышленности (*SAE*) и Американским обществом испытаний и материалов (*ASTM*), а также используемые Единой системой обозначений (*UNS*), будут объяснены ниже в тексте книги; *б* — а также не более 0,04 %вес. P, 0,05 %вес. S и 0,30 %вес. Si (если иное специально не оговорено).

Источник: Заимствовано из *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels, Vol. 1, 9th Edition, B. Bardes (Editor), American Society for Metals, 1978, pp. 185, 407/*

**высокопрочные
малоуглеродистые
сплавы, HSLA**

Таблица 13.1, б. Механические характеристики горячекатанных черных и высокопрочных малоуглеродистых сталей

Обозначение по <i>AISI/SAE</i> или <i>ASTM</i> номер	Предел прочности, МПа (кфунт/дюйм ²)	Предел текучести, МПа (кфунт/дюйм ²)	Пластичность, % <i>EL</i> (на базе 50 мм (2 дюйма))	Типичные области применения
Черные металлы (малоуглеродистые стали)				
1010	325 (47)	180 (26)	28	Детали кузова автомобилей, гвозди, провода
1020	380 (55)	210 (30)	25	Трубы, конструкции, стальные листы
A36	400 (58)	220 (32)	23	Конструкции (мосты и здания)
A516, тип 70	485 (70)	260 (38)	21	Сосуды, работающие под давлением при низких температурах
Высокопрочные малоуглеродистые стали				
A440	435 (63)	290 (42)	21	Конструкции, соединяемые болтами или заклепками
A633, тип E	520 (75)	380 (55)	23	Конструкции, работающие при низких температурах
A656, тип I	655 (95)	552 (80)	15	Корпуса тракторов и железнодорожных вагонов

Среднеуглеродистые стали

Содержание углерода в этой группе сталей лежит в пределах от 0,25 до 0,60 %вес. Механические свойства этих сталей могут быть улучшены в результате термической обработки, которая приводит к формированию аустенитной структуры, последующей закалки и отпуска. Как правило, эти материалы используются после отпуска, так что в конечном состоянии они обладают структурой отпущенного мартенсита. Черные среднеуглеродистые стали могут несколько упрочняться (раздел 14.6) и затем с успехом термообработываться и закаляться при очень быстром охлаждении, но только в тонких сечениях.

Добавление к этим сталям хрома, никеля или молибдена повышает их восприимчивость к термообработке (см. раздел 14.6), что позволяет получать разнообразные материалы с различными соотношениями прочности и пластичности.

Такие термообработанные сплавы прочнее, чем малоуглеродистые стали, но повышенная прочность достигается за счет потерь пластичности и ударной вязкости.

Эта группа материалов используется для изготовления железнодорожных колес, траков, зубчатых колес, коленчатых валов и других конструктивных элементов машинного оборудования, от которых требуется высокая прочность, износостойкость и ударная вязкость.

Составы некоторых сплавов, принадлежащих к этой группе материалов, показаны в табл. 13.2, а.

Здесь необходимо дать некоторые комментарии, касающиеся принципов обозначения сплавов. Ответственность за классификацию и спецификацию

Таблица 13.2, а. Система обозначений *AISI/SAE* и *UNS* для черных металлов с различным содержанием углерода и некоторых низколегированных сплавов

Обозначение по <i>AISI/SAE</i> ^а	Обозначение по <i>UNS</i>	Области концентраций (в %вес. легирующего элемента, добавляемого к углероду) ^б			
		Ni	Cr	Mo	Остальное
10xx, черный металл	G10xx0				
11xx, для станочной обработки	G11xx0				0,08–0,33 S
12xx, для станочной обработки	G12xx0				0,10–0,35 S
13xx	G13xx0				0,04–0,12 P
40xx	G40xx0			0,20–0,30	1,60–1,90 Mn
41xx	G41xx0		0,80–1,10	0,15–0,25	
43xx	G43xx0	1,65–2,00	0,40–0,90	0,20–0,30	
46xx	G46xx0	0,70–2,00		0,15–0,30	
48xx	G48xx0	3,25–3,75		0,20–0,30	
51xx	G51xx0		0,70–1,10		
61xx	G61xx0		0,50–1,10		0,10–0,15 V
86xx	G86xx0	0,40–0,70	0,40–0,60	0,15–0,25	
92xx	G92xx0				1,80–2,20 Si

Примечание: а — для каждой марки стали концентрация углерода, выраженная в весовых процентах, умноженных на 100, подставляется вместо буквенных индексов xx; б — за исключением сплава 13xx, концентрация марганца не должна превышать 1,00 %вес. За исключением сплава 12xx концентрация фосфора не должна превышать 0,35 %вес. За исключением сплавов 11xx и 12xx концентрация серы не должна превышать 0,04 %вес. За исключением сплава 92xx концентрация кремния должна лежать в пределах 0,15–0,35 %вес.

стальных, а также всех остальных сплавов возложена на Американский институт железа и стали (*AISI*), Общество инженеров автомобильной промышленности (*SAE*) и Американское общество испытаний и материалов (*ASTM*)¹.

¹ До настоящего времени международные организации по стандартизации не выработали единую систему маркировки сталей. Поэтому здесь уместно остановиться на принципах маркировки сталей, принятых в России. Эта система довольно сложна, поэтому ниже будут приведены лишь основные положения. Конструкционные нелегированные стали обозначаются по ГОСТ 380–94, а легированные по ГОСТ 4543–71.

В России принята буквенно-цифровая система маркировки сталей. Легирующие элементы обозначаются буквами русского алфавита: X — хром, H — никель, B — вольфрам, M — молибден, Ф — ванадий, T — титан, Ю — алюминий, Д — медь, Г — марганец, С — кремний, К — кобальт, Ц — цирконий, Р — бор, Б — ниобий. Буква А в середине маркировки показывает содержание азота, а в конце указывает, что речь идет об особо высококачественной стали.

Первые две цифры в маркировке конструкционных сталей показывают содержание углерода в сотых долях процента. Отсутствие цифры у соответствующей буквы указывает на то, что содержание данного элемента не превышает 1%.

В конце обозначения марок конструкционных сталей могут быть введены дополнительные буквенные обозначения — ПП — сталь пониженной прокаливаемости, Л — литейная сталь, К — котловая сталь.

В инструментальных (высокоуглеродистых) сталях (по ГОСТ 1435–90) в начале обозначения марки указывается содержание углерода в десятых долях процента. Инструментальные легированные стали маркируются по ГОСТ 5950–73.

В подшипниковых сталях (согласно ГОСТ 801–78) вводится обозначение буквой Ш и указываются буквы, показывающие, какие легирующие элементы входят в состав данной марки стали.

AISI и *SAE* для обозначения сплавов используют четырехзначные коды. Первые две цифры указывают на состав сплава, третий и четвертый знаки — на содержание углерода. Для черных металлов принято обозначение из двух цифр 1 и 0. Другие сплавы обозначаются иными парами цифр, например 13, 41, 43. Содержание углерода дается в процентах, умноженных на 100. Например, в стали марки 1060 содержание углерода составляет 0,60 %вес.

Единая система обозначений (*UNS*) использует последовательный порядок обозначений как для черных, так и для цветных сплавов. Каждый сплав в этой системе обозначается стоящей впереди буквой, за которой следуют пять цифр. Буква указывает, к какому семейству сплавов принадлежит данный материал. Так, все сплавы на основе железа обозначаются буквой *G*, а четыре последующих цифры соответствуют обозначению сплава по *AISI/SAE*; последняя, пятая, цифра в этой системе — нуль.

В табл. 13.2, б приведены механические характеристики этой группы сталей после закалки и отпуска.

Высокоуглеродистые стали

Содержание углерода в высокоуглеродистых сталях обычно составляет от 0,60 до 1,4 %вес. Эти материалы принадлежат к числу наиболее твердых, высокопрочных, но совершенно не пластичных углеродистых сталей. Они почти всегда используются в упрочненном и отпущенном состоянии. Вследствие этого они обладают высокой износостойкостью, и из них можно делать изделия с острыми краями. Их используют для изготовления инструмента и формовочных головок, а в качестве легирующих добавок часто вводят хром, ванадий, вольфрам и молибден. Эти добавки, взаимодействуя с углеродом, образуют очень твердые и износостойкие карбиды (например, $Cr_{23}C_6$, V_4C_3 , WC).

Таблица 13.2, б. Типичные области применения и области значений механических свойств для закаленных в масле и отпущенных черных металлов и сплавов

Обозначение по <i>AISI</i>	Обозначение по <i>UNS</i>	Предел прочности, МПа (<i>ksi</i>)	Предел текучести, МПа (<i>ksi</i>)	Пластичность в % <i>EL</i> на базе 50 мм (2 дюйма)	Типичные области применения
Черные металлы					
1040	G10400	605–780 (88–113)	430–585 (62–85)	33–19	Коленчатые валы, болты
1080 ^a	G10800	800–1310 (116–190)	480–980 (70–142)	24–13	Зубила, молотки
1095 ^a	G10950	760–1280 (110–186)	510–830 (74–120)	26–10	Ножи, лезвия, ножовки
Сплавы					
4063	G40630	786–2380 (114–345)	710–1770 (103–257)	24–4	Пружины, ручной инструмент
4340	G43400	980–1960 (142–284)	895–1570 (130–228)	21–11	Втулки, трубы для самолетов
6150	G61500	815–2170 (118–315)	745–1860 (108–270)	22–7	Валы, поршни, зубчатые колеса

Примечание: *a* — относятся к группе высокоуглеродистых сталей.

Стали, предназначенные для строительства (по ГОСТ 27772–88), обозначают в начале маркировки буквой *C* и цифрами, соответствующими величине предела текучести.

Особая маркировка применяется также для электротехнических сталей, рельсовой стали, быстрорежущей стали и т. д. — *Примеч. перев.*

Составы некоторых инструментальных сталей и области их применения приведены в табл. 13.3. Эти стали используют для изготовления режущих инструментов и формующих головок для придания изделию заданной формы, а также для изготовления ножей, бритв, лезвий ножовок, пружин, а также высокопрочной проволоки.

Таблица 13.3. Обозначения, составы и типичные области применения шести инструментальных сталей

Обозначение по AISI	Обозначение по UNS	Состав, %вес. ^a						Область применения
		C	Cr	Ni	Mo	W	V	
M1	T11301	0,85	3,75	0,30 max	8,70	1,75	1,20	Сверла, пилы, резцы, ножовки
A2	T30102	1,00	5,15	0,30 max	1,15	—	0,35	Ударники, чеканы
D2	T30402	1,50	12	0,30 max	0,95	—	1,10 max	Ножницы, головки для протяжки
O1	T31501	0,95	0,50	0,30 max	—	0,50 max	0,30 max	Пилы, режущий инструмент
S1	T41901	0,50	1,40	0,30 max	0,50 max	2,25	0,25	Пилы для труб, сверла для бетона
W1	T72301	1,10	0,15 max	0,20 max	0,10 max	0,15 max	0,10 max	Кузнечный инструмент, инструмент для работы по дереву

Примечание: *a* — остальную часть сплавов составляет железо. Концентрация марганца в зависимости от типа сплава лежит в пределах от 0,10 до 1,4 %вес. Концентрация кремния в зависимости от типа сплава лежит в пределах от 0,20 до 1,2 %вес.

Источник: Заимствовано из *ASM Handbook: Vol. 1. Properties and Selection: Irons, Steels and, High Performance Alloys*. 1990. Воспроизведено с разрешения *ASM International, Materials Park, OH/*

Нержавеющие стали

нержавеющие стали

Нержавеющие стали представляют собой группу материалов, обладающих способностью противостоять коррозии в различных средах, в особенности в окружающей нас атмосфере. Доминирующий элемент в таких сплавах — это хром. Его концентрация должна составлять не менее 11%. Коррозионная стойкость может также усиливаться добавлением в сплав таких элементов как никель и молибден.

Нержавеющие стали в зависимости от типа доминирующей микроструктуры делятся на три группы — мартенситные, ферритные и аустенитные. В табл. 13.4 перечислены некоторые марки нержавеющей сталей, приведены их составы, указаны типичные механические свойства и области применения. Возможность варьировать механические свойства в широких пределах, наряду с прекрасной коррозионной стойкостью, делает целесообразным применение этих материалов в самых разнообразных областях.

Мартенситные нержавеющие стали могут подвергаться термической обработке с тем, чтобы мартенсит был основным микрокомпонентом сплава. Добавление легирующих элементов в заметных количествах приводит к драматическим изменениям фазовой диаграммы системы железо — карбид железа (рис. 10.28). Область существования аустенитной (или γ -фазы) в нержавеющей сталях продолжается вплоть до комнатной температуры.

Таблица 13.4. Обозначения, составы, механические свойства и типичные области применения аустенитных, ферритных, мартенситных и дисперсионно упрочненных нержавеющей сталей

Обозначение по <i>AISI</i>	Обозначение по <i>UNS</i>	Состав, %вес. ^а	Условия получения ^б	Механические свойства			Типичные области применения
				Предел прочности, МПа (<i>ksi</i>)	Предел текучести, МПа (<i>ksi</i>)	Пластичность, в %ЕЛ на базе 50 мм (2 дюйма)	
Ферритные							
409	S40900	0,08 С, 11,0 Cr, 1,0 Mn, 0,50 Ni, 0,75 Ti	О	380 (55)	205 (30)	20	Выхлопные трубы в автомобилях, емкости для сельскохозяйственных опрыскивателей
446	S44600	0,20 С, 25 Cr, 1,5 Mn	О	515 (75)	275 (40)	20	Высокотемпературные клапаны, формы, камеры сжигания
Аустенитные							
304	S30400	0,08 С, 19 Cr, 9 Ni, 2,0 Mn	О	515 (75)	205 (30)	40	Оборудование для химической и пищевой промышленности, криогенные сосуды.
316L	S31603	0,03 С, 17 Cr, 12 Ni, 2,5 Mo, 2,0 Mn	О	485 (70)	170 (25)	40	Сварные конструкции
Мартенситные							
410	S41000	0,15 С, 12,5 Cr, 1,0 Mn	О 3 и ОТ	485 (70) 825 (120)	275 (40) 620 (90)	20 12	Рифленные бочки, ножи, форсунки двигателей
440A	S44002	0,70 С, 17 Cr, 0,75 Mo, 1,0 Mn	О 3 и ОТ	725 (105) 1790 (260)	415 (60) 1650 (240)	20 5	Ножницы, подшипники, хирургический инструмент
Дисперсионно отвержденные							
17-7PH	417700	0,09 С, 17 Cr, 7 Ni, 1,0 Al, 1,0 Mn	ДТ	1450 (210)	1310 (190)	1–6	Пружины, ножи, сосуды, работающие под давлением

Примечание: а — остальную часть сплавов составляет железо; б — сокращения: О — отжиг; 3 и ОТ — закалка и отпуск; ДТ — дисперсионное твердение.

Источник/ Заимствовано из *ASM Handbook: Vol. 1, Properties and Selection: Irons, Steels and, High Performance Alloys*.1990. Воспроизведено с разрешения *ASM International, Materials Park, OH*.

Ферритные нержавеющие стали состоят из α -феррита (объемно-центрированных кристаллов). Основным способом упрочнения аустенитных и ферритных сталей является холодная обработка, поскольку они не поддаются термической обработке.

Аустенитные нержавеющие стали относятся к числу наиболее коррозионно-стойких, что определяется высоким содержанием хрома и добавлением никеля. Эти стали производятся в больших объемах.

И мартенситные, и ферритные стали обладают магнитными свойствами, а аустенитные нержавеющие стали — не магнитны.

Некоторые нержавеющие стали часто используются при повышенных температурах и в весьма жестких условиях окружающей среды. При этом они хорошо противостоят окислению и сохраняют свои высокие механические свойства. Верхний температурный предел работоспособности этих материалов в окислительной среде достигает 1000 °С (1800 °F).

Нержавеющие стали такого типа используются при изготовлении деталей газовых турбин, высокотемпературных паровых котлов, печей обжига, самолетов, ракет, оборудования атомных силовых электростанций.

В табл. 13.4 также включена ультравысокопрочная нержавеющая сталь марки 17-7PH, которая обладает необычно высокой прочностью и прекрасной стойкостью к коррозии. Повышение прочности этого материала достигается методом дисперсионного твердения (раздел 11.10).

Контрольный вопрос 13.1

Кратко объясните, почему ферритная и аустенитная нержавеющие стали не поддаются термической обработке

Подсказка: при ответе на этот вопрос вы можете обратиться к первой части раздела 13.3.

Чугуны¹

Под чугуном понимается группа сплавов железа с углеродом, в которых содержание углерода превышает 2,14 %вес. В реально используемых материалах содержание углерода колеблется от 3,0 до 4,5 %вес. Кроме того, в чугунах могут присутствовать другие элементы. Возвращаясь к фазовой диаграмме железо-карбид железа (рис. 10.28), можно заметить, что сплавы указанного состава полностью становятся жидкими в области температур от 1150 до 1300 °С (2100–2350 °F), т. е. при значительно более низких температурах по сравнению со сталями. Поэтому они сравнительно легко переходят в расплав и могут перерабатываться методом литья. Кроме того, чугуны, как правило, весьма хрупкие материалы, и поэтому наиболее удобным методом формования изделий из чугуна оказывается именно литье.

Цементит (Fe_3C) является метастабильным соединением, и при определенных условиях он может диссоциировать, или разлагаться с образованием α -феррита и графита в соответствии с реакцией:



Разложение
карбида железа
с образованием
феррита и графита

¹ В России принята следующая система маркировки чугунов: серые чугуны (по ГОСТ 1412–85) обозначаются буквами СЧ и цифрами, первая из которых характеризует предел прочности чугуна данной марки при растяжении, вторая — при изгибе ($\text{кг}/\text{мм}^2$). Ковкие чугуны (по ГОСТ 1215–85) обозначаются буквами КЧ и цифрами, обозначающими предел прочности при растяжении ($\text{кгс}/\text{мм}^2$) и относительное удлинение при разрыве (%). Применяются также обозначения: ВЧ — высокопрочный чугун (по ГОСТ 7293–85). В обозначении антифрикционного чугуна в начале марки указывается буква А. — *Примеч. перев.*

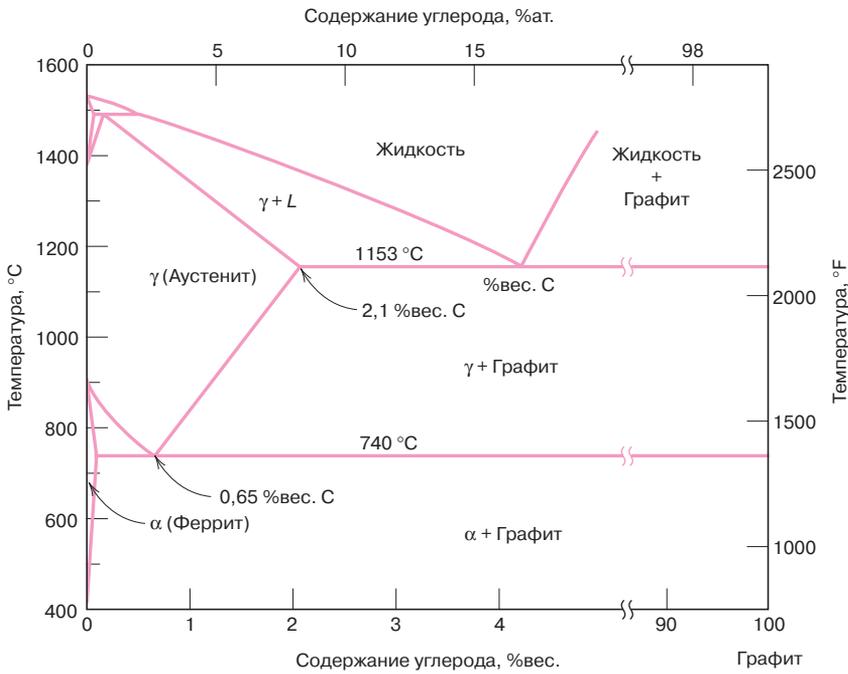


Рис. 13.2. Истинная равновесная диаграмма системы железо–углерод, на которой в качестве стабильной фазы представлен графит, а не цементит. (Займствовано из *Binary Alloy Phase Diagrams*, T.B. Massalski (главный редактор), 1990. Воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH.)

Поэтому истинная равновесная фазовая диаграмма системы железо–углерод не вполне соответствует тому, что показано на рис. 10.28, а скорее, диаграмма, представленная на рис. 13.2.

Обе эти диаграммы практически идентичны в области, обогащенной железом (так, эвтектическая и эвтектоидная температуры для системы Fe–Fe₃C составляют 1147 и 727 °C, соответственно, а для системы Fe–C 1153 и 740 °C, соответственно). Однако диаграмма на рис. 13.2. продолжается до 100% содержания углерода, так что фазой, обогащенной углеродом, становится графит, а не цементит, в котором содержание углерода равно 6,70 %вес. (как на рис. 10.28).

Тенденция образования графита зависит от состава композиции и скорости охлаждения. Присутствие кремния в концентрации, превышающей 1%, способствует образованию графита. Графитизации (т. е. образованию графита) также благоприятствуют низкие скорости охлаждения при отверждении. В большинстве марок чугуна углерод существует в форме графита, причем как микроструктура, так и механические свойства материала зависят от композиционного состава и режима термической обработки.

К числу наиболее распространенных типов чугунов относятся серый, чугун с шаровидным графитом¹, белый, ковкий чугуны и чугун с компактным графитом.

Серый чугун

В **сером чугуне** содержание углерода и кремния составляет 2,5–4 %вес. и 1,0–3,0 %вес. соответственно. В большинстве чугунов графит существует в виде хлопьевидных частиц (подобных кукурузным хлопьям), которые обычно окружены α–ферритом, т. е. находятся в перлитной матрице. Типичная микроструктура серого чугуна показана на рис. 13.3, а. Именно существование

серый чугун

¹ По принятой в России классификации такой чугун называют высокопрочным — *Примеч. перев.*

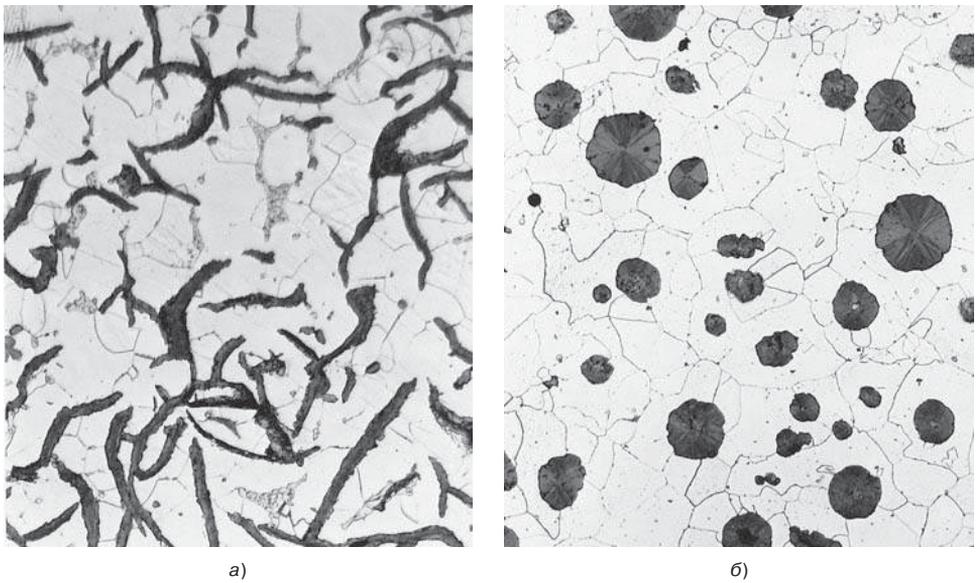


Рис. 13.3. Оптические микрофотографии различных чугунов: *a* — серый чугун; темные хлопья графита погружены в α -ферритную матрицу, увеличение 500; *b* — шаровидный (пластичный) чугун; темные сферические частицы графита окружены α -ферритной матрицей, увеличение 200; *c* — белый чугун; светлые области цементита окружены фазой перлита, так что образуется слоистая феррит-цементитная структура, увеличение 400; *d* — ковкий чугун; темные графитовые розетки (отпущенный углерод) в α -ферритной матрице; увеличение $\times 150$; *e* — чугун с компактным графитом; темные частицы графита червеобразной формы погружены в α -ферритную матрицу, увеличение 100. (Рисунки (*a*) и (*b*) предоставлены *C.Y. Brady and L.C. Smith, National Bureau of Standards, Washington, DC*, в настоящее время *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD*. Рисунок (*c*) любезно предоставлен *Amcast Industrial Corporation*. Рисунок (*d*) воспроизведен с разрешения *Iron Casting Society, Des Plaines, IL*. Рисунок (*e*) предоставлен *SinterCast Ltd.*)

графита в такой форме приводит к тому, что на изломе образцы выглядят серыми, что и объясняет название этого материала.

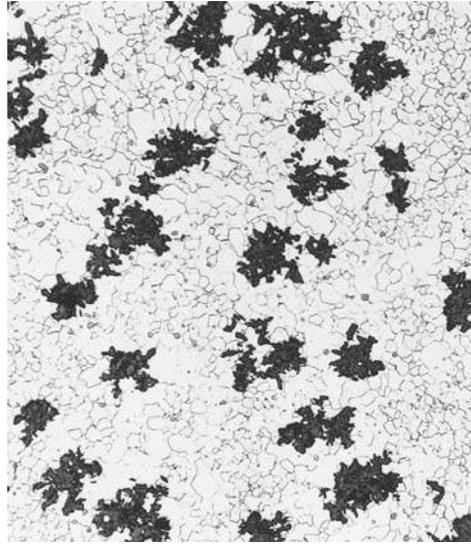
Серый чугун представляет собой сравнительно малопрочный и хрупкий материал, что обусловлено его микроструктурой. Верхушки графитовых чешуек острые и служат концентраторами напряжения при приложении внешней растягивающей нагрузки. Однако при сжатии прочность и пластичность этого материала много выше, чем при растяжении. Типичные механические свойства нескольких марок серого чугуна представлены в табл. 13.5. Серый чугун обладает рядом ценных свойств и довольно широко используется на практике. Он хорошо поглощает энергию вибраций, что показано на рис. 13.4, где сопоставлены характеристики угасания колебаний для серого чугуна и стали.

Поэтому серый чугун широко используют для изготовления станин и тяжелого оборудования, подверженного вибрациям. Кроме того, серый чугун — износостойкий материал. Серый чугун в расплавленном состоянии обладает высокой текучестью, что позволяет отливать изделия сложной формы, при этом усадка после отверждения низкая. И наконец, и, возможно, это самое важное, серый чугун относится к числу самых дешевых металлических материалов.

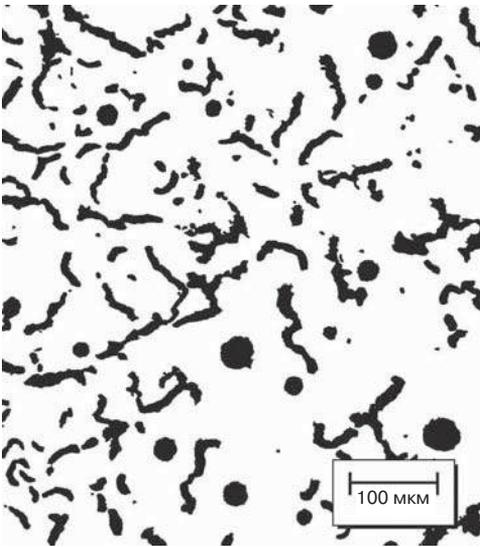
Чугуны с микроструктурой, отличной от показанной на рис. 13.4, *a*, могут быть получены варьированием композиционного состава материала и/или путем надлежащей термической обработки. Например, понижение концентрации кремния или увеличение скорости охлаждения способствуют предотвращению полного разложения цементита с образованием графита (уравнение (13.1)). При этом возникает микроструктура, в которой графито-



в)



г)



д)

Рис. 13.3 (окончание)

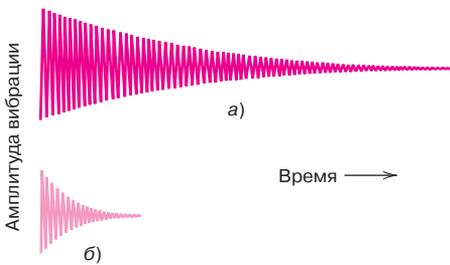


Рис. 13.4. Сопоставление способности демпфировать вибрации для (а) стали и (б) серого чугуна. (Займствовано из *Metals Engineering Quarterly*, February, 1961, American Society for Metals.)

Таблица 13.5. Обозначения, минимальные значения показателей механических свойств, примерный состав и типичные области применения серого, шаровидного, литьевого чугуна и чугуна с компактным графитом

Марка	Обозначение по UNS	Состав, % вес. ^a	Механические свойства				Области применения
			Структура матрицы	Предел прочности, МПа (ksi)	Предел текучести, МПа (ksi)	Пластичность, в % EL на газе (2 дюйма)	
Серые чугуны							
SAE G1800	F10004	3,40–3,7 C, 2,55 Si, 0,7 Mn	Ф+П	124 (18)	—	Чугунные отливки, для которых прочность не является определяющим фактором	
SAE G2500	F10005	3,2–3,5 C, 2,20 Si, 0,8 Mn	Ф+П	173 (25)	—	Небольшие цилиндрические блоки, цилиндрические головки, поршни, основания выключателей, корпуса переключателей	
SAE G4000	F10008	3,0–3,3 C, 2,0 Si, 0,8 Mn	П	276 (40)	—	Отливки для дизельных двигателей, направляющие, цилиндры и поршни	
Пластичный (шаровидный) чугун							
ASTM A 536			Ф	414 (60)	276 (40)	18	Детали, работающие под давлением — клапаны и корпуса насосов
60–40–18	F32800	3,5–3,8 C,	П	689 (100)	483 (70)	3	Высокопрочные шестерни и детали станков
100–70–03	F34800	2,0–2,8 Si, 0,05 Mg,	ОМ	827 (120)	621 (90)	2	Поршни, зубчатые колеса, валы, подшипники скольжения
120–90–02	F36200	< 0,20 Ni, < 0,10 Mo					
Ковкий чугун							
32510	F22200	2,3–2,7 C, 1,0–1,75 Si, < 0,55 Mn	Ф	345 (50)	224 (32)	10	Различные технические изделия для работы при обычных и повышенных температурах
45006	F23131	2,4–2,7 C, 1,25–1,55 Si, < 0,55 Mn	Ф + П	448 (65)	310 (45)	6	
Чугун с компактным графитом							
ASTM A 842			Ф	250 (36)	175 (25)	3	Корпуса дизельных двигателей, трубы для отходящих газов, тормозные диски для высокоскоростных поездов
250 } 450 }		3,1–4,0 C, 1,7–3,0 Si, 0,015–0,035 Mg, 0,06–0,13 Ti	П	450 (65)	315 (46)	1	

Примечание: а — остальную часть сплавов составляет железо; б — сокращения: Ф — феррит, П — перлит, ОМ — отпущенный мартенсит.
 Источник: Заимствовано из *ASM Handbook: Vol. 1. Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys. 1990. Воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH.*

вые чешуйки погружены в перлитовую матрицу. На рис. 13.5 приведено систематическое сопоставление различных типов чугунов различных составов, полученных в результате термообработки.

Чугун с шаровидным графитом (или нодулярный)

Добавление небольших количеств марганца и/или церия в серый чугун перед литьем приводит к формированию существенно иной микроструктуры и, соответственно, другими механическими свойствами. В этом случае графит также выделяется, но принимает форму сферических частиц, а не чешуек. Такой чугун называется **чугуном с шаровидным графитом (или нодулярным чугуном)**. Его типичная микроструктура показана на рис. 13.3, б. Матрица такого чугуна (в зависимости от режима термической обработки) образована либо перлитом, либо ферритом (рис. 13.5). Обычно в отливках это перлит. Однако термообработка в течение нескольких часов при 700 °С (1300 °F) приводит к получению ферритовой матрицы, как это показано на микрофотографии. При этом отливки получают более прочными и пластичны-

чугун с шаровидным графитом (нодулярный)

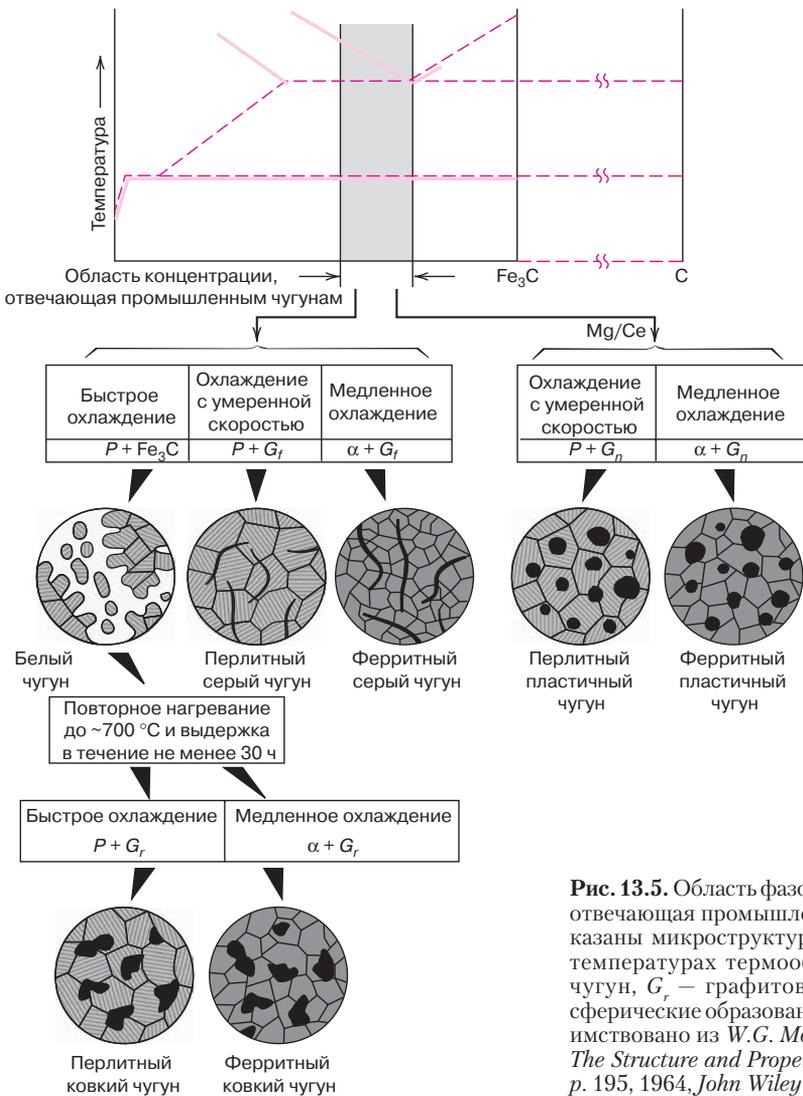


Рис. 13.5. Область фазовой диаграммы железо–углерод, отвечающая промышленным чугунам. Схематично показаны микроструктуры, получаемые при различных температурах термообработки: G_f – хлопьевидный чугун, G_r – графитовые розетки, G_n – графитовые сферические образования; P – перлит; α – феррит. (Заминствовано из *W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, and J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, Vol. 1, Structure, p. 195, 1964, John Wiley & Sons, New York.*)

ми, чем в случае серого чугуна. Это видно из сопоставления механических свойств чугунов различных типов в табл. 13.5.

По механическим свойствам пластичный чугун приближается к стали. Например, предел прочности при растяжении ферритного пластичного чугуна лежит в пределах 380–480 МПа (55 000–70 000 *psi*), а пластичность (в процентах удлинения) составляет от 10 до 20%.

Типичные области применения этого материала — изготовление клапанов, корпусов насосов, коленчатых валов, зубчатых колес и ряда деталей, используемых в авто- и станкостроении.

Белый чугун и ковкий чугун

Если содержание кремния в сплаве не превышает 1,0 %вес. и скорость охлаждения велика, то большая часть углерода образует не графит, а цементит, как показано на рис. 13.15.

Поверхность излома такого сплава имеет белую окраску, и поэтому такой материал называется белым чугуном. Оптическая микрофотография микроструктуры белого чугуна показана на рис. 13.3, в. Если речь идет о толстых отливках, то такую структуру может иметь только поверхностный слой, который резко охлаждается после литья при понижении температуры. Во внутренних объемах, в которых охлаждение происходит медленнее, получается серый чугун.

Как следствие образования больших количеств цементита в белом чугуне, он получается исключительно твердым и очень хрупким, что практически исключает машинную обработку изделий из него. Поэтому его использование ограничено случаями, когда требуется иметь очень твердую и износостойкую поверхность, когда пластические деформации исключены. Например, для жерновов в мельнице.

В общем случае белый чугун используется как промежуточный продукт при производстве другого типа материала, называемого **ковким чугуном**.

Нагревание белого чугуна в интервале температур между 800 и 900 °С (1470–1650 °F) в течение длительного времени в нейтральной атмосфере (для предотвращения окисления) приводит к разложению цементита с образованием графита. Он возникает в форме кластеров, или розеток в ферритовой или перлитной матрице, что зависит от скорости охлаждения (как это показано на схеме рис. 13.5).

Микрофотография перлитного ковкого чугуна показана на рис. 13.5, г. Микроструктура такого материала напоминает структуру чугуна с шаровидным графитом (рис. 13.3, б), который характеризуется сравнительно невысокой прочностью, но заметной пластичностью, или способностью перерабатываться в конечные изделия методомковки.

Некоторые типичные характеристики механических свойств этого материала также содержатся в табл. 13.5. Типичные области применения этого материала — изготовление соединительных валов, передаточных зубчатых колес, картеров дифференциалов в автомобильной промышленности, а также фланцев, фитингов, деталей клапанов в железнодорожном и морском транспорте, а также в других ситуациях, связанных с тяжелыми условиями работы.

Серый и пластичный чугуны производятся примерно в одинаковых объемах, но объемы производства белого и ковкого чугунов — меньше.

белый чугун

ковкий чугун

Контрольный вопрос 13.2

Можно ли создать чугун, который состоял бы из мартенситной матрицы с графитовыми включениями в виде хлопьев, сфер или розеток? Кратко опишите режим, который позволил бы получить материалы с этими тремя видами микроструктуры.

Чугун с компактным графитом

Сравнительно новым в группе чугунов является материал, в котором **графит** содержится **в компактной форме** (английская аббревиатура *CGI*). Как и в случаях серого, пластичного и ковкого чугунов, углерод существует в нем в виде графита, образованию которого способствует присутствие кремния. Кремний содержится в количестве от 1,7 до 3,0 %вес., углерод — от 3,1 до 4,0 %вес. в пределах от 3,1 до 4,0 %вес. Два чугуна этого типа также включены в табл. 13.5.

Графит в микроструктуре сплавов рассматриваемого типа имеет червеобразную форму. Типичный пример такого материала показан на рис. 13.3, д. Эту микроструктуру можно рассматривать как промежуточную между структурами серого (рис. 13.3, а) и шаровидного (рис. 13.3, б) типов. И действительно, часть выделившегося графита (около 20%) образует сферические частички. Но в этом случае удается избежать появления острых краев, присущих хлопьям, которые приводят к снижению прочности и долговечности материала. В такие сплавы также добавляется марганец или церий, но их концентрация ниже, чем у пластичного чугуна. Химический состав чугунов рассматриваемого типа сложнее, чем материалов иных видов.

При производстве чугунов с графитом в компактной форме следует тщательно контролировать содержание марганца и церия, а также других примесей, чтобы получать микроструктуру, состоящую из графита именно в форме червеобразных частиц, а также ограничить образование сферических и хлопьевидных частиц. В зависимости от режима термообработки матрица может сформироваться в фазе перлита и/или феррита.

Как и в случае других чугунов, механические свойства материалов рассматриваемого типа зависят от микроструктуры, а именно конкретной формы частиц графита и фазового состава матрицы. Увеличение содержания сферических частиц приводит к увеличению и прочности, и пластичности. Материалы с ферритной матрицей обладают более низкой прочностью и большей пластичностью по сравнению с чугунами с перлитной матрицей.

Прочностные свойства чугунов с графитом в компактной форме близки к показателям аналогичных свойств пластичного и ковкого чугунов и при этом они превышают показатели прочностных свойств высокопрочного серого чугуна (табл. 15.3). По показателю пластичности чугуны рассматриваемого типа занимают промежуточное положение между серым и пластичным чугунами. Его модуль упругости лежит между 140 и 165 ГПа ($20 \cdot 10^6$ – $24 \cdot 10^6$ psi).

По сравнению с другими чугунами, рассматриваемый материал характеризуется следующими показателями:

- более высокой теплопроводностью;
- лучшей стойкостью к тепловым ударам (т. е. способностью выдерживать резкие перепады температуры);
- более высокой стойкостью к окислению при повышенных температурах.

Чугуны с компактным графитом в настоящее время используются при изготовлении ряда ответственных деталей — корпусов дизельных двигателей, труб для отходящих газов, корпусов коробок зубчатых передач, тормозных дисков для высокоскоростных поездов.

13.3. ЦВЕТНЫЕ СПЛАВЫ

Сталь и другие сплавы на основе железа используются в исключительно больших количествах, поскольку эти материалы могут обладать самыми разнообразными механическими свойствами, могут производиться по довольно простой технологии и по сравнительно низкой цене. Однако они имеют ряд существенных ограничений, основными из которых являются: 1) сравнительно высокая плотность; 2) сравнительно низкая электропроводность

чугун с компактным графитом

и 3) чувствительность к коррозионному воздействию со стороны ряда сред. Поэтому в ряде областей применения целесообразно или даже необходимо использовать другие сплавы с более благоприятной комбинацией свойств.

Сплавы можно классифицировать либо по металлу, составляющему их основу, либо по некоторым специфическим свойствам.

В настоящем разделе обсуждаются металлы и сплавы на основе меди, алюминия, марганца, и титана, а также термостойкие сплавы, суперсплавы, сплавы на основе благородных металлов и некоторые иные сплавы, созданные на основе следующих элементов — никеля, свинца, олова, циркония и цинка.

Ниже при рассмотрении цветных сплавов будет проводиться различие между литейными и ковкими сплавами. Существуют сплавы, хрупкость которых не позволяет формовать или механически обрабатывать их, создавая значительные деформации, так что изделия из этих сплавов можно получать только методом литья. Это группа *литейных сплавов*. Другие сплавы, которые поддаются механической обработке и могут выдерживать большие деформации, называются **ковкими сплавами**.

ковкие сплавы

Также будут постоянно рассматриваться вопросы, связанные с термической обработкой различных сплавов. Термин «термообработываемые» относится ко всем сплавам, механические свойства которых могут быть улучшены методом дисперсионного твердения и путем мартенситного перехода (обычно все же основным является первый метод). Оба эти метода требуют использования специальной технологии термической обработки

Медь и сплавы на ее основе

Медь и сплавы на ее основе позволяют получать материалы, обладающие широким комплексом желаемых комбинаций свойств, что предопределяет обширные возможности использования этих материалов, известных еще с античных времен. Чистая медь — это столь мягкий и пластичный материал, что его очень трудно обрабатывать на станках. Однако изделия из нее можно получать методом деформирования на холоде. Этот материал обладает высокой коррозионной стойкостью в различных средах, включая окружающую нас атмосферу, морскую воду и некоторые химические вещества. Механические и антикоррозионные свойства меди могут быть улучшены путем легирования. Большинство сплавов на основе меди не поддаются упрочнению методами термической обработки, так что основным способом повышения показателей свойств этих материалов является создание из них твердых растворов.

латуни

Наиболее широко распространенными сплавами на основе меди являются **латуни**¹, в которых в качестве основной примеси используется цинк. Диаграмма системы медь–цинк была представлена на рис. 10.19. Как видно, α -фаза стабильна при концентрациях цинка приблизительно до 35%. Эта фаза образована гранцентрированными кристаллами. Латуни, состоящие из α -фазы — это относительно мягкие пластичные материалы, которые легко поддаются холодной обработке. Латунь с более высоким содержанием цинка при комнатной температуре состоит из обих, α - и β' -фаз. При этом β' -фаза образована правильными объемно центрированными кристаллами, и она более твердая и более прочная по сравнению с α -фазой. Соответственно, комбинация ($\alpha + \beta'$) фазы обрабатывается при повышенных температурах.

Некоторые из используемых сплавов этого типа — это желтая латунь, морская латунь, патронная латунь, металл Мунтца и некоторые другие. Состав, свойства и типичные области применения некоторых из сплавов этой группы приведены в табл. 13.6. Некоторые из характерных изделий, изготов-

¹ В России марки и состав латуней, обрабатываемых давлением, определяются ГОСТ 15527–70, а литейных латуней — ГОСТ 17711–80. — *Примеч. перев.*

ливаемых их латуни — это украшения, патронные гильзы, радиаторы автомобилей, музыкальные инструменты, монеты.

Таблица 13.6. Составы, механические свойства и типичные области применения восьми сплавов на основе меди

Наименование	Обозначение по UNS	Состав, %вес. ^a	Условия получения	Механические свойства			Типичные области применения
				Предел прочности, МПа (ksi)	Предел текучести, МПа (ksi)	Пластичность в %EL на базе 50 мм (2 дюйма)	
Ковкие сплавы							
Электролитический твердый осадок	C11000	0,04 O	Отжиг	220 (32)	69 (10)	45	Провода, заклепки, защитные экраны, прокладки, лотки, гвозди, крыши
Бериллиевая латунь	C17200	1,9 Be, 0,20 Co	Дисперсионное твердение	1140–1310 (165–190)	965–1205 (140–175)	4–10	Пружины, оболочки, штифты, щетки, клапаны, диафрагмы
Патронная бронза	C26000	30 Zn	Отжиг	300 (44)	75 (11)	68	Автомобильные радиаторы, компоненты боеприпасов, крепеж ламп, корпуса сигнальных ламп, защитные планки на дверях
			Холодная обработка до твердости H04	525 (76)	435 (63)	8	
Фосфорная бронза 5% A	C51000	5 Sn 0,2 P	Отжиг	325 (47)	130 (19)	64	Оболочки, тормозные диски, диафрагмы, обоймы запалов, пружины, стержни сварочных аппаратов
			Холодная обработка до твердости H04	560 (81)	515 (75)	10	
Медно-никелевый сплав	C71500	30 Ni	Отжиг	380 (55)	125 (18)	36	Компоненты конденсаторов и теплообменных аппаратов, трубы для перекачки соленой воды
			Холодная обработка до твердости H02	515 (75)	485 (70)	15	
Литейные сплавы							
Свинцовая желтая латунь	C85400	29 Zn 3 Pb, 1 Sn	Отливка	234 (34)	83 (12)	35	Фурнитура, фитинги радиаторов, крепеж ламп, зажимы батарей
Оловянная бронза	C90500	10 Sn, 2 Zn	Отливка	310 (45)	152 (22)	25	Подшипники, щетки, кольца плунжеров, фитинги на паровых линиях, зубчатые колеса
Алюминиевая бронза	C95400	4 Fe, 11 Al	Отливка	586 (85)	241 (35)	18	Подшипники, зубчатые колеса, червячные пары, щетки, седла клапанов, крюки травильных установок

Примечание: a — остальную часть сплавов составляет медь.

Источник. Заимствовано из ASM Handbook: Vol. 2. Properties and Selection: Irons, Steels and, High Performance Alloys.1990. Воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH.

бронзы

Бронзы¹ — это сплавы меди и некоторых других элементов, к числу которых относятся олово, алюминий, кремний и никель. Эти сплавы несколько более прочные по сравнению с латунями, и, кроме того, они обладают более высокой стойкостью к коррозии. В табл. 13.6 содержится информация о некоторых бронзах, их составе, свойствах и типичных областях применения. Эти материалы используются там, где в дополнение к коррозионной стойкости требуются высокие прочностные свойства.

Большая часть сплавов на основе меди, которые поддаются термической обработке, содержат бериллий. Они обладают замечательным сочетанием свойств — их прочность достигает 1400 МПа (200 000 *psi*), они электропроводны и коррозиестойки, при правильном применении смазки обладают высокой износостойкостью. Изделия из этих материалов можно получать литьем, деформированием на холоде и при нагревании. Более высокая прочность достигается использованием метода дисперсионного твердения (раздел 11.10). Однако стоимость таких сплавов довольно высока из-за наличия в них бериллия, содержание которого лежит в пределах от 1,0 до 2,5 %вес. Бериллиевые сплавы используют при изготовлении подшипников ведущих шестерен систем приземления в реактивных самолетах, пружин, хирургического и зубоорудного инструмента. Один из сплавов этой группы (C17200) также включен в табл. 13.6.

Контрольный вопрос 13.3

В чем состоит различие между латунями и бронзой?

Алюминий и сплавы на его основе²

Для алюминия и сплавов на его основе характерны низкие значения плотности (2,7 г/см³ по сравнению с 7,9 г/см³ для стали), высокая электропроводность и теплопроводность, антикоррозионные свойства в некоторых средах, включая окружающую атмосферу. Многие из сплавов, принадлежащих к этой группе, легко перерабатываются ввиду их высокой пластичности. Это хорошо видно на примере алюминиевой фольги, в которую заворачивают продукты. Поскольку кристаллы алюминия образуются границированной решеткой, он сохраняет пластичность даже при очень низких температурах. Основным недостатком алюминия — это его низкая температура плавления — 660 °C (1220 °F), что ограничивает верхний предел температур, до которого он может использоваться.

Механическую прочность алюминия можно повысить холодной обработкой и введением легирующих элементов. Однако в обоих случаях снижается коррозионная стойкость материала. К числу основных легирующих элементов относится медь, марганец, кремний, магний и цинк. Некоторые из сплавов алюминия не поддаются термической обработке, поскольку они представляют собой однофазные системы. В этом случае эффективным способом повышения прочности является создание твердых растворов. Другие

¹ В России бронзы выпускаются в соответствии со следующими стандартами: бронзы оловянные, обрабатываемые давлением (ГОСТ 5017–74); бронзы оловянные литейные (ГОСТ 613–79); бронзы безоловянные литейные (ГОСТ 493–79) — *Примеч. перев.*

² В России алюминий и сплавы на его основе выпускаются в соответствии с ГОСТ 1583–93 («Сплавы алюминиевые литейные») и ГОСТ 4784–99 («Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые (марки)»), а изделия из алюминия и сплавов на его основе выпускаются в соответствии с рядом ГОСТов: ГОСТ 21488–97 («Прутки прессованные из алюминия и алюминиевых сплавов»); ГОСТ 17232–99 («Плиты из алюминия и алюминиевых сплавов»); ГОСТ 21631–76 («Листы из алюминия и алюминиевых сплавов»); ГОСТ 21519–84 («Окна и двери балконные, витрины и витражи из алюминиевых сплавов»); ГОСТ 8617–81 («Профили прессованные из алюминия и алюминиевых сплавов»); ГОСТ 18482–79 («Трубы из алюминия и алюминиевых сплавов»). — *Примеч. перев.*

сплавы можно подвергать термообработке (в частности повышать прочность по методу дисперсионного твердения). Механизм этого процесса для ряда сплавов состоит в выделении примесей, которые образуют интерметаллические соединения, например $MgZn_2$.

В общем случае алюминиевые сплавы делятся на литевые и ковкие. Составы сплавов в обоих случаях обозначаются четырехзначными индексами, которые указывают на основные легирующие элементы, и, в некоторых случаях, на уровень чистоты продукта. В **обозначениях** литевых сплавов между двумя последними цифрами помещается точка. После этих цифр ставится дефис и базовое обозначение — буква и, возможно, от одной до трех цифр, которые указывают, при каком механическом и/или термическом режиме обработке был получен сплав. Так, например, буквы *F*, *H* и *O* обозначают, соответственно, что материал имеет структуру, полученную при его изготовлении (*F*), был подвергнут деформационному упрочнению (*H*) или был отожжен (*O*). Обозначение *T3* указывает на то, что сплав термически обрабатывался, затем деформировался на холоде и на завершающей стадии обработки составился в естественных условиях. Сплав, термически обработанный, а затем подвергнутый искусственному старению, обозначается как *T6*.

Составы, свойства и области применения ряда ковких и литевых сплавов на основе алюминия приведены в табл. 13.7. Типичные направления использования алюминиевых сплавов — это конструктивные элементы самолетов, банки для упаковки прохладительных напитков, корпуса автобусов, некоторые детали автомобилей (блоки двигателей, поршни и соединительные трубопроводы).

Внимание, которое в последнее время привлекают сплавы на основе алюминия и других металлов с низкой плотностью (например, магния и титана) как конструкционных материалов для транспорта, обусловлено требованием снижения затрат топлива. Важной характеристикой этих материалов является величина **удельной прочности**, под которой понимается отношение предела прочности при растяжении к удельной плотности материала. Даже если прочность данного сплава уступает прочности более тяжелого материала (стали), по прочности, отнесенной к единице веса, более легкий материал может обладать преимуществами по той нагрузке, которую он может выдержать.

Недавно было создано новое поколение алюминий–литиевых сплавов для авиации и космической техники. Плотность этих материалов весьма низкая ($2,5\text{--}2,6\text{ г/см}^3$), и они обладают высоким удельным модулем упругости (модулем, отнесенным к плотности) и высокими значениями усталостной прочности и ударной вязкости в области низких температур. Кроме того, некоторые из этих материалов могут быть повергнуты операции дисперсионного твердения. Однако эти материалы в производстве более дорогие по сравнению с традиционными алюминиевыми сплавами, поскольку требуют использования специального оборудования из-за высокой химической реакционной способности лития.

Контрольный вопрос 13.4

Объясните, почему при некоторых условиях нежелательно соединять детали, изготовленные из алюминия марки 3003 методом сварки.

Подсказка: обратитесь за помощью к разделу 8.13.

Магний и сплавы на его основе¹

Возможно, наиболее важная характеристика магния — это его низкая плотность, всего $1,7\text{ г/см}^3$ — самая низкая из всех конструкционных материалов. Поэтому сплавы на основе магния применяют там, где низкий вес играет первостепенную роль (например, в самолетостроении).

¹ В России магний выпускается по ГОСТ 804–93 («Магний первичный») в чушках четырех марок — *Примеч. переа.*

обозначения

удельная прочность

Таблица 13.7. Составы, механические свойства и типичные области применения нескольких традиционных сплавов на основе алюминия

Наименование по классификации Aluminum Association	Обозначение по UNS	Состав, %вес. ^a	Условия получения	Механические свойства			Типичные области применения и характеристики материала
				Предел прочности, МПа (ksi)	Предел текучести, МПа (ksi)	Пластичность в % EI на базе 50 мм (2 дюйма)	
Ковкие сплавы, не поддающиеся термической обработке							
1100	A9100	0,12 Cu	Отжиг (O)	90 (13)	35 (5)	35–45	Емкости для пищи и химических продуктов, складское оборудование, теплообменники, отражатели света
3003	A93003	0,12 Cu, 1,2 Mn, 0,1 Zn	Отжиг (O)	110 (16)	40 (6)	30–40	Кухонное оборудование, сосуды и трубы, работающие под давлением
5052	A95052	2,5 Mg, 0,25 Cr	Деформационное упрочнение до твердости H32	230 (33)	195 (28)	12–18	Топливные и масляные линии в самолетах, емкости для хранения топлива, корпуса приборов, заклепки
Ковкие сплавы, поддающиеся термической обработке							
2024	A92024	4,4 Cu, 1,5 Mg, 0,6 Mn	Термообработка (T4)	470 (68)	325 (47)	20	Конструктивные элементы самолетов, заклепки, вагонные колеса, болты и т. п.
6061	A96061	1,0 Mg, 0,6 Si, 0,30 Cu, 0,20 Cr	Термообработка (T4)	240 (35)	145 (21)	22–25	Платформы, каноз, железнодорожные вагоны, фурнитура, трубопроводы

7075	A97075	5,6 Zn, 2,5 Mg, 1,6 Cu, 0,23 Cr	Термообработка (Т6)	570 (83)	505 (73)	11	Конструктивные элементы самолетов и другие детали, работающие под нагрузкой
Литейные сплавы, подвергаемые термической обработке							
295.0	A02950	4,5 Cu, 1,1 Si	Термообработка (Т4)	221 (32)	110 (16)	8,5	Корпуса осей колес самолетов, оси в автобусах и самолетах, картеры
356.0	A03560	7,0 Si, 0,3 Mg	Термообработка (Т6)	228 (33)	164 (24)	3,5	Детали насосов в самолетах, корпус корабля передач в автомобилях, охлаждаемые водой блоки цилиндров
Алюминий-литиевые сплавы							
2090	—	2,7 Cu, 0,25 Mg, 2,25 Li, 0,12 Zr	Термообработка с последующим холодным деформированием (Т83)	455 (66)	455 (66)	5	Детали самолетов и конструктивные детали в криогенных емкостях
8090	—	1,3 Cu, 0,95 Mg, 2,0 Li, 0,1 Zr	Термообработка с последующим холодным деформированием (Т651)	465 (67)	360 (52)	—	Детали самолетов, которые должны быть работоспособны при повреждении

Примечание: а — остальную часть сплавов составляет алюминий.

Источник: Заимствовано из ASM Handbook: Vol. 2. Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys. 1990. Воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH.

Магний образован кристаллами в гексагональной упаковке. Это относительно мягкий материал, его модуль упругости составляет 45 ГПа ($6,5 \cdot 10^6 \text{ psi}$). При комнатной температуре магний и его сплавы довольно трудно деформировать. Возможны лишь очень незначительные деформации при холодной обработке этого материала, если не использовать операцию отжига. Соответственно, большую часть изделий из этих материалов получают либо литьем, либо механической обработкой при повышенных температурах, обычно между 200 и 350 °C (400–650 °F).

Магний, как и алюминий, плавится при сравнительно невысокой температуре — 651 °C (1204 °F).

С точки зрения химии магний и его сплавы относительно неустойчивы. В особенности сильно они корродируют в морской воде. Однако в обычной атмосфере коррозионная и окислительная стойкость рассматриваемых материалов относительно высока. Полагают, что эти характеристики магниевых сплавов зависят, скорее, от наличия загрязнений, нежели являются собственным свойством этих материалов.

Высокодисперсные порошки магния легко воспламеняются, так что требуется особая осторожность при работе с порошкообразным магнием.

Магниевые сплавы также делятся на две группы: они могут быть ковкими или литьевыми, а некоторые сплавы могут подвергаться термической обработке. Обычными легирующими элементами для магния могут быть алюминий, цинк, марганец и некоторые редкоземельные металлы.

Обозначения магниевых сплавов в зависимости от их состава строятся по тому же принципу, что и алюминиевых сплавов.

В табл. 13.8 содержатся данные по составу, свойствам и областям применения обычных магниевых сплавов. Эти материалы используются в производстве самолетов, ракет, а также при перевозке грузов. В последние годы потребность в магниевых сплавах в различных отраслях промышленности очень резко выросла. В ряде областей применения магниевые сплавы успешно заменяют инженерные пластики, обладающие примерно такой же плотностью. Но магниевые сплавы более жесткие, легче поддаются вторичной переработке и дешевле в производстве. В настоящее время магниевые сплавы используются в различных устройствах, требующих ручного труда — цепных пилах, силовом инструменте, легких судах, в автомобилях (для изготовления рулевого колеса и рулевой колонки, рамы сидений, коробки передач), а также в изделиях аудио, видео, компьютерных и коммуникационных устройствах (ноутбуки, компьютеры, фотоаппараты, телевизионные установки, мобильные телефоны).

Контрольный вопрос 13.5

Исходя из данных по температуре плавления, стойкости к окислению, значениям предела текучести и хрупкости материала, оцените, какой способ предпочтительнее — холодная или горячая обработка для: а) сплавов на основе алюминия; б) сплавов на основе магния. Подсказка: при подготовке ответа вы можете обратиться к разделам 8.11 и 8.13.

Титан и сплавы на его основе¹

Титан и сплавы на его основе сравнительно недавно стали использоваться как конструкционные материалы, которые обладают чрезвычайно полезным соче-

¹ В России титан производится по ГОСТ 17746–96 («Титан губчатый»); ГОСТ 19807–91 («Титан и сплавы титана деформируемые»). Изделия из титана производятся в соответствии с: ГОСТ 22897–86 («Трубы бесшовные холоднодеформированные из сплавов на основе титана»); ГОСТ 24890–81 («Трубы сварные из титана и титановых сплавов»); ГОСТ 27265–87 («Проволока сварочная из титана и титановых сплавов»); ГОСТ 22178–76 («Листы из титана и титановых сплавов») — *Примеч. перев.*

Таблица 13.7. Составы, механические свойства и типичные области применения шести сплавов на основе магния

Обозначение по ASTM	Обозначение по UNS	Состав, %вес. ^a	Условия получения	Механические свойства			Типичные области применения и характеристики материала
				Предел прочности, МПа (ksi)	Предел текучести, МПа (ksi)	Пластичность в %EL на базе 50 мм (2 дюйма)	
Ковкие сплавы							
AZ31B	M11311	3,0 Al, 1,0 Zn, 0,2 Mn	Сразу после экструзии	262 (38)	200 (29)	15	Конструкции и трубопроводы, катодная защита
HK31A	M13310	3,0 Th, 0,6 Zr	Деформационно упрочненные, частично отожженные	255 (37)	200 (29)	9	Изделия, сохраняющие высокую прочность до 315 °C (600 °F)
ZK60A	M16600	5,5 Zn, 0,45 Zr	Искусственно состаренные	350 (51)	285 (41)	11	Поковки для авиации с максимальной прочностью
Литейные сплавы							
AZ91D	M11916	9,0 Al, 0,15 Mn, 0,7 Zn	Отливка	230 (33)	150 (22)	3	Отливки для автомобилей, багажные емкости, упаковка электронных устройств
AM60A	M10600	6,0 Al, 0,13 Mn	Отливка	220 (32)	130 (19)	6	Диски колес для автомобилей
AS41A	M10410	4,3 Al, 1,0 Si, 0,35 Mn	Отливка	210 (31)	140 (20)	6	Отливки с хорошим сопротивлением ползучести

Примечание: a — остальную часть сплавов составляет магний.

Источник. Заимствовано из *ASM Handbook: Vol. 2. Properties and Selection: Irons, Steels and, High Performance Alloys*. 1990. Воспроизведено с разрешения *ASM International, Materials Park, OH*.

танием свойств. Чистый металл обладает невысокой плотностью — 4,5 г/см³, высокой температурой плавления — 1668 °C (3035 °F) и модулем упругости, равным 107 ГПа (15,5·10⁶ фунт/дюйм²). Прочность сплавов на основе титана исключительно высока. Предел прочности на растяжение при комнатной температуре может достигать 1400 МПа (200 000 фунт/дюйм²), что представляется очень большой величиной. Кроме того, эти сплавы пластичны, легко куются и обрабатываются на металлорежущих станках.

Главный недостаток титана — это его химическая активность при повышенных температурах. Из-за этого приходится прибегать к развитию необычных методов очистки, плавления и техники литья. Соответственно, сплавы титана весьма дороги. Несмотря на высокую реакционную способность сопротивление коррозии при комнатной температуре необычно велико: на него практически не воздействует воздух, морская вода и большинство промышленных сред.

В табл. 13.9 представлены некоторые сплавы титана, их типичные свойства и области применения. Эти материалы обычно используют в авиастроении, при создании космических аппаратов, хирургических имплантатов, а также в химической и нефтехимической промышленности.

Таблица 13.9. Составы, механические свойства и типичные области применения нескольких обычных сплавов на основе титана

Тип сплава	Обычное обозначение (обозначение по UNS)	Состав, %вес.	Условия получения	Механические свойства			Типичные области применения
				Предел прочности, МПа (ksi)	Предел текучести, МПа (ksi)	Пластичность в %EL на базе 50 мм (2 дюйма)	
Чистый металл, промышленный	Чистый (R50250)	99,5 Ti	Отожжен	240 (35)	170 (25)	24	Защитное покрытие ракетного двигателя и самолетов, коррозионно-стойкое оборудование морских судов и химических производств
α	Ti-5Al-2,5 Sn (R54520)	5 Al, 2,5 Sn, остальное Ti	Отожжен	826 (120)	784 (114)	16	Корпуса газотурбинных двигателей, оборудование химических производств, сохраняющих прочность до 480 °C (900 °F)
Близко к α	Ti-8Al-1Mo-1V (R54810)	8 Al, 1 Mo, 1 V, остальное Ti	Отожжен (дважды)	950 (138)	890 (129)	15	Поковки деталей реактивных двигателей (диски компрессоров, плиты, втулки)
α - β	Ti-6Al-4V (R56400)	6 Al, 4 V, остальное Ti	Отожжен	947 (137)	877 (127)	14	Высокопрочные протезы-имплантаты, оборудование химических производств, детали каркаса самолетов
α - β	Ti-6Al-6V-2Sn (R56620)	6 Al, 2 Sn, 6V, 0,75 Cu, остальное Ti	Отожжен	1050 (153)	985 (143)	14	Корпуса ракетных двигателей, высокопрочные детали каркаса самолетов
β	Ti-10V-2Fe-3Al	10 V, 2 Fe, 3 Al, остальное Ti	Твердый раствор + старение	1223 (178)	1150 (167)	10	Наилучшая комбинация высокой прочности и пластичности из всех титановых сплавов; используется, когда требуется однородность на поверхности и в центре; высокопрочные детали каркаса самолетов

Источник. Заимствовано из ASM Handbook: Vol. 2. Properties and Selection: Irons, Steels and, High Performance Alloys.1990. Воспроизведено с разрешения ASM International, Materials Park, OH.

Жаростойкие (тугоплавкие) металлы

Металлы с особенно высокими температурами плавления часто называют жаростойкими, или тугоплавкими. К этой группе относятся ниобий (Nb), молибден (Mo), вольфрам (W) и тантал (Ta). Температуры плавления этих металлов лежат в диапазоне от 2468 °C (4474 °F) до 3410 °C (6170 °F). Наибольшей температурой плавления обладает вольфрам. Межатомные связи в этих металлах исключительно сильные, что и приводит к высоким значениям температуры плавления. Кроме того, этим же обстоятельством определяются исключительно высокая прочность, высокие значения модуля и твердость этих металлов как при комнатной, так и при повышенных температурах. Области применения этих металлов весьма разнообразны. Так, например, тантал и молибден используются в качестве легирующих добавок в нержавеющих сталях, способствуя повышению их коррозионной стойкости. Сплавы на основе молибдена применяют для изготовления экструзионных головок, а также конструктивных деталей в космических аппаратах. Вольфрам используют для изготовления светящихся элементов в лампах накаливания, а также в рентгеновских трубках и для изготовления электродов в сварочных аппаратах. Тантал противостоит любым коррозионно-активным средам при температуре до 150 °C и поэтому часто используется для создания антикоррозионных материалов.

Суперсплавы

Суперсплавы обладают превосходной комбинацией свойств. В большинстве случаев их используют для изготовления деталей авиационных турбин, которые должны противостоять воздействию сильно окислительных сред в условиях повышенных температур в течение длительного времени. Сохранение механических свойств в таких условиях представляется критическим фактором. При этом очень важна плотность материала, поскольку снижение плотности приводит к уменьшению центробежных напряжений во вращающихся деталях.

Эта группа материалов классифицируется по основному элементу в составе сплава. Это может быть кобальт, никель или железо. В качестве легирующих элементов используют тугоплавкие металлы, такие как ниобий, молибден, вольфрам и тантал, а также хром и титан.

Кроме применения для изготовления деталей турбин, материалы этой группы применяют в ядерных реакторах и оборудовании нефтехимических заводов.

Благородные металлы

Благородные металлы образуют группу из восьми элементов, обладающих близкими физическими характеристиками. Это весьма дорогостоящие материалы с выдающимися свойствами. Для них характерна относительная мягкость, высокая пластичность и стойкость к окислительной коррозии. К числу благородных металлов относятся следующие вещества: серебро, золото, палладий, родий, рутений, иридий и осмий. Первые три металла из этой группы встречаются наиболее часто. Их широко используют в ювелирной промышленности.

Прочность серебра и золота можно повысить путем приготовления на их основе твердого раствора с медью. Серебро марки «стерлинг» представляет собой сплав серебра с медью, в котором содержится примерно 7,5 % вес. меди. Сплавы серебра и золота используют в зубоорудной практике. Некоторые контакты в интегральных микросхемах делают из золота. Платину применяют для изготовления лабораторной посуды в химических лабораториях, в качестве катализатора (в особенности при изготовлении бензина), а также в термопарах при измерениях высоких температур.

Остальные цветные металлы

Выше была обсуждена большая часть цветных металлов и сплавов. Однако многие другие цветные металлы также используются в технологической практике, поэтому их также целесообразно рассмотреть.

Никель и сплавы на его основе являются хорошими антикоррозионными материалами, противостоящими различным активным средам, в особенности щелочной природы. Никель часто наносят (или им плакируют) на другие металлы в качестве защитного антикоррозионного покрытия. На его основе готовят сплав «монель–металл», который содержит приблизительно 65% никеля и 28% меди (остальное — железо). Этот материал обладает очень высокой прочностью и исключительно высокой коррозионной стойкостью. Его применяют при изготовлении насосов, клапанов и других деталей, контактирующих с кислотами и нефтепродуктами. Как уже упоминалось выше, никель является одной из основных легирующих добавок для нержавеющей сталей и важнейшим компонентом суперсплавов.

В ряде технических приложений используют свинец, олово и их сплавы. Оба эти металла мягкие и низкопрочные. Их температуры плавления — низкие. Они неплохо противостоят действию различных агрессивных сред. Температуры рекристаллизации этих металлов лежат ниже комнатной температуры. Некоторые традиционные припои представляют собой сплавы свинца и олова, плавящиеся при низкой температуре. Свинец и его сплавы применяют в качестве защитных покрытий в рентгеновских установках, а также в аккумуляторах.

Основная область применения олова связана с нанесением очень тонких покрытий на внутренние поверхности банок, изготовленных из черных металлов, которые используются для упаковки пищевых продуктов. Такое защитное покрытие позволяет предотвратить химические реакции между сталью и пищевыми продуктами.

Чистый цинк также представляет собой сравнительно мягкий материал с низкой температурой плавления, хотя его температура рекристаллизации лежит выше комнатной температуры. Цинк — реакционноспособный материал, и поэтому он подвержен коррозии. Его наносят гальваническим методом в виде тонкого слоя на черную сталь и, поскольку он более склонен к коррозии, чем сталь, он играет роль защитного покрытия, предохраняющего сталь от коррозии (раздел 16.9).

Типичные области применения стали с нанесенным на нее гальваническим слоем цинка хорошо известны. Это оцинкованные листы стали, заборы, экраны, винты и т. д. Сплавы на основе цинка также применяют для изготовления висячих замков, пломб, деталей автомобилей (дверных ручек, решеток), а также офисного оборудования.

Хотя цирконий присутствует в земной коре в больших количествах, до последнего времени отсутствовала коммерчески приемлемая технология его выделения и очистки. Цирконий и сплавы на его основе пластичны и обладают другими механическими характеристиками, сопоставимыми со свойствами сплавов титана и нержавеющей аустенитных сталей. Однако основным достоинством сплавов на основе циркония является высокая антикоррозионная стойкость в различных средах, включая перегретую воду. Кроме того, цирконий проникаем по отношению к тепловым нейтронам, так что его сплавы могут использоваться для плакирования уранового топлива в охлаждаемых водой ядерных реакторах. Что касается стоимости, то эти материалы вполне конкурентоспособны с другими при изготовлении теплообменников, реакционных емкостей и трубопроводных систем в химических производствах и ядерной промышленности.

Рассматриваемые сплавы также используются в запальных устройствах артиллерийских орудий и для уплотнения в вакуумных трубках.

Приложение *Б* содержит обширный перечень свойств (плотность, модуль упругости, предел текучести, прочность, удельное электрическое сопротивление, коэффициент термического расширения и т. д.) большого числа металлов и сплавов.

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Металлические сплавы, используемые для изготовления монет евро

С 1 января 2002 г. евро стал единственной законной валютой в двенадцати странах Европы. Впоследствии еще несколько стран присоединились к Европейскому монетарному союзу, и евро в этих странах также стал официальной валютой.

Монеты евро выпускаются в восьми номиналах — 2 евро, 1 евро и 50, 20, 10, 5, 2 и 1 евроцент. Каждая монета имеет общий рисунок на одной стороне, а на обратной стороне может быть один из нескольких вариантов, предложенных странами, входящими в монетарный союз. Некоторые из выпускаемых монет показаны на рис. 13.6.

При выборе металлического сплава, из которого должны изготавливаться монеты, учитывался ряд требований. Большинство из них касаются свойств материала:

- Важно легко различать монеты различных номиналов. Это можно сделать, изготавливая монеты разного размера, различного цвета и различной формы. Что касается цвета, сплав должен быть подобран таким образом, чтобы он сохранял свой естественный окрас и не тускнел на воздухе или в других обычных средах.
- Важны соображения безопасности, т. е. необходимо сделать так, чтобы монеты было трудно подделать. Большинство контрольных аппаратов, предназначенных для идентификации монет с тем, чтобы отсеять фальшивые, работают на принципе измерения электропроводности. Это означает, что каждый тип монет должен иметь свою собственную «электронную подпись», которая зависит от состава сплава.
- Выбранный сплав должен быть удобным для изготовления монет, т. е. легко изготавливаться фабричным способом. Это означает, что материал должен быть достаточно мягким и пластичным,

чтобы можно было легко нанести рельеф на поверхность монеты.

- Сплав должен быть износостойким (т. е. достаточно твердым и прочным), чтобы монету можно было долго использовать, а рельеф хорошо сохранялся на поверхности. Конечно, в процессе штамповки происходит деформационное упрочнение (см. раздел 8.11), которое приводит к повышению твердости.
- Выбранный материал должен обладать антикоррозионными свойствами с тем, чтобы в течение жизни монеты потери веса были минимальными.
- Крайне важно, чтобы использовался сплав, приготовленный на основе такого металла (или металлов), который (или которые) не изменял (или не изменяли) свои свойства.
- Еще одним требованием к используемому сплаву является необходимость рециклинга.
- Материал, используемый для изготовления монет, не должен оказывать вредного воздействия на здоровье человека, т. е. он должен обладать антибактериальными свойствами и не давать возможности микроорганизмам размножаться на поверхности монет.

В качестве базового металла при изготовлении евро была выбрана медь, поскольку и она сама, и сплавы на ее основе удовлетворяют перечисленным выше требованиям. Для изготовления восьми разновидностей монет были использованы различные разновидности медных сплавов или их комбинации.

Рецептуры этих сплавов таковы:

- Монета достоинством в 2 евро. Эту монету называют биметаллической. Она состоит из наружного кольца и внутреннего диска. Наружное кольцо, имеющее серебристый цвет, состоит из 75Cu–25Ni сплава. Внутренний диск золотистого оттенка имеет трехслойную структуру: плакирующий слой из чистого никеля нанесен в двух сторон на сплав состава 75Cu–20Zn–5Ni.
- Монета достоинством в 1 евро. Это тоже биметаллическая монета. При этом составы сплавов, из которых изготовлено наружное кольцо и внутренний диск, противоположны по отношению к монете в 2 евро.
- Монеты достоинством в 50, 20 и 10 евроцентов. Они изготовлены из «Нордического золота» — сплава, состоящего из 89Cu–5Al–5Zn–1Sn.
- Монеты достоинством в 5, 2 и 1 евроцент. Для их изготовления использована медь, плакированная сталью.



Рис. 13.6. Фотографии монет достоинством в 1 и 2 евро, 20 и 50 евроцентов. (Фотография предоставлена *Outokumpu Copper*.)

ТИПЫ КЕРАМИК

Предшествующее обсуждение свойств материалов показало, что существует огромная разница в физических свойствах металлов и керамик. Соответственно, эти материалы находят совершенно различные области применения, и в этом отношении они дополняют друг друга, как и полимерные материалы.

Большинство керамик укладываются в схему, построенную в соответствии с их применением, которая включает следующие группы материалов: стекла, продукция, изготовленная из обычной глины, белой глины (фарфор и фаянс), термостойкие материалы (огнеупоры), абразивы, цемент, а также новые материалы — керамики с особыми свойствами¹.

На рис. 13.7 представлена схема, иллюстрирующая структуру керамических материалов. Ниже эти материалы будут обсуждаться более подробно. Также будет затронут вопрос о свойствах и областях применения алмаза и графита.

13.4. СТЕКЛА

Стекла составляют группу хорошо известных материалов. Характерные примеры использования стекла — это емкости, линзы, армирующие волокна в стеклопластиках. Как уже упоминалось ранее, они представляют собой частично кристаллические оксиды кремния, включающие также другие оксиды, а именно CaO , Na_2O , K_2O и Al_2O_3 , которые влияют на свойства стекол. Типичное натрий-кальциевое силикатное стекло состоит примерно на 70% из SiO_2 , а остальная часть состава — это Na_2O и CaO . Состав некоторых распространенных марок стекол приведен в табл. 13.10.

Свойства стекла определяются, прежде всего, двумя факторами — прозрачностью и возможностями изготовления материала данного состава.

13.5. СТЕКЛОКЕРАМИКА

Во многих случаях неорганические стекла могут быть преобразованы в кристаллические тела путем надлежащей температурной обработки. Этот процесс, в результате которого получается поликристаллический продукт, состоящий из очень мелких зерен, называется **кристаллизацией**. Такой материал часто называют **стеклокерамикой**. Процесс образования мелких поликри-

кристаллизация

стеклокерамика

¹ В англоязычном тексте использован термин «*advanced ceramics*», что можно так же передать как «прогрессивная» или «улучшенная»; здесь использовано выражение «керамика с особыми свойствами» — *Примеч. перев.*

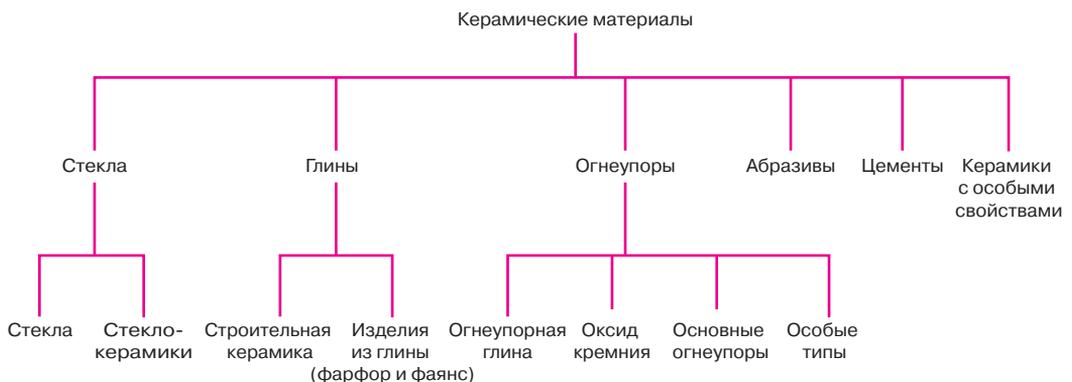


Рис. 13.7. Классификация керамических материалов, основанная на их применении

Таблица 13.10. Состав и характеристики некоторых промышленно производимых марок стекол

Тип стекла	Состав, %вес.						Характеристика и области применения
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Остальное	
Плавленный кремнезем	> 99,5						Высокая температура плавления, низкий коэффициент термического расширения (стойкость к перепадам температуры)
96% оксид кремния (Vycor)	96						Стойкость к перепадам температуры и химическим реактивам — лабораторная посуда
Борсиликатное стекло (Pyrex)	81	3,5		2,5	13		Стойкость к перепадам температуры и химическим реактивам — жаропрочная посуда
Упаковочное (кальциевое)	74	16	5	1		4 MgO	Низкая температура плавления, легко обрабатывается, высокопрочное
Стекловолокно	55		16	15	10	4 MgO	Легко вытягивается в волокна, армирующий элемент в стеклопластиках
Оптический флинт	54	1				37 PbO, 8 K ₂ O	Высокая плотность, высокий показатель преломления — оптические линзы
Стеклокерамика (Pyroceram)	43,5	14		30	5,5	6,5 TiO ₂ , 6 Al ₂ O ₃	Легко формируется, высокопрочное, стойкое к перепадам температуры — жаропрочная посуда

сталлических (стеклокерамических) зерен, по существу, представляет собой фазовый переход, происходящий через стадии нуклеации и роста зерен. Поэтому кинетика (т. е. скорость) кристаллизации может быть описана, основываясь на тех же принципах, которые были рассмотрены применительно к фазовому переходу в металлах (раздел 11.3). Например, зависимость степени превращения от температуры и времени может рассматриваться, исходя из диаграмм изотермических превращений и превращений при непрерывном понижении температуры, которые обсуждались в разделах 11.5 и 11.6.

Диаграмма превращений при непрерывном изменении температуры для кристаллизации полупрозрачного стекла представлена на рис. 13.8. Кривые, описывающие начало и завершение кристаллизации, имеют ту же самую форму, что была описана для превращений в системе железо–углерод для сплава эвтектоидного состава (рис. 11.26). Там же представлены кри-

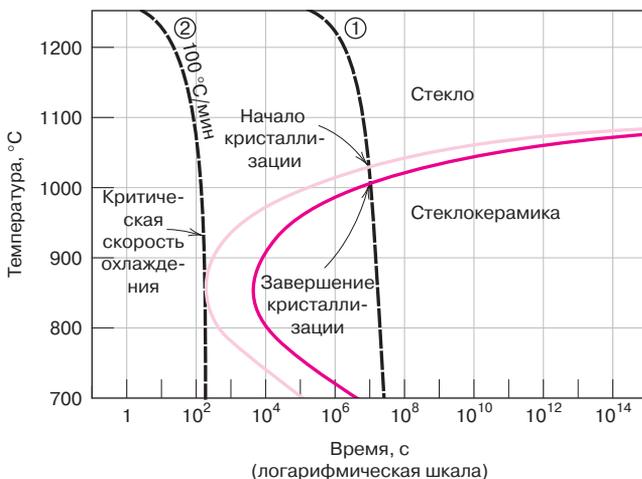


Рис. 13.8. Превращения при непрерывном понижении температуры для кристаллизации полупрозрачного стекла (35,5 %вес. SiO₂, 14,3 %вес. TiO₂, 3,7 %вес. Al₂O₃, 23,5 %вес. FeO, 11,6 %вес. MgO; 11,1 %вес. CaO и 0,2 %вес. Na₂O). На графике наложены две кривые охлаждения 1 и 2. (Воспроизведено из *Glass: Science and Technology*, Vol. 1, D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl (Editors). *The formation of glasses*, p. 22, 1983. С разрешения Elsevier.)

вые для непрерывного охлаждения, обозначенные цифрами 1 и 2, причем скорость охлаждения для кривой 2 гораздо выше, чем для кривой 1. Если проследить за ходом процесса по кривой 1, то видно, что кристаллизация начинается при пересечении с верхней кривой и продолжается во времени при дальнейшем понижении температуры. При пересечении с нижней кривой весь материал оказывается закристаллизованным. В случае, представленном кривой 2, при охлаждении не затрагивается «носик» кривой, отвечающей началу кристаллизации. Ему отвечает некая критическая скорость охлаждения (для рассматриваемого случая составляющая 100 °С/мин), т. е. минимальная скорость охлаждения, при которой по достижении комнатной температуры степень кристалличности составит 100%. При меньших скоростях охлаждения, чем этот критический порог, образуется некоторое количество стеклокерамики.

Для того чтобы способствовать ускорению кристаллизации, в стекло добавляют зародышеобразователь; обычно эту роль играет двуокись титана. В присутствии зародышеобразователей начало и завершение процесса кристаллизации смещается в сторону меньших времен.

Свойства и применение стеклокерамик

Можно создать такую стеклокерамику, которая обладала бы следующими свойствами: сравнительно высокой механической прочностью, низким коэффициентом термического расширения (чтобы сделать материал нечувствительным к резким перепадам температуры), сохранением работоспособности вплоть до высоких температур, хорошими диэлектрическими свойствами (для использования в электронных приборах) и хорошей биологической совместимостью. Некоторые металлокерамики могут быть оптически прозрачными, другие — непрозрачными. Возможно, наиболее привлекательной характеристикой материалов этого класса является легкость, с которой их можно получать. Обычные методы получения стекол вполне пригодны и для массового производства практически свободных от пор стеклокерамических изделий.

Стеклокерамики в промышленных масштабах производятся под торговыми марками *Piroceram*, *Corningware*, *Cercor* и *Vision*. Наиболее широкое применение этот материал нашел для изготовления жаропрочной и кухонной посуды, окон в печах, поверхностей для кухонных плит, что обусловлено, прежде всего, сочетанием прочности и нечувствительности к перепадам температуры, характерных для рассматриваемых материалов. Они также могут использоваться как электрические изоляторы и основания для печатных плат. Кроме этого, стеклокерамики применяют для покрытия деталей архитектурных сооружений, в теплообменниках и регенераторах.

Типичные характеристики стеклокерамик также включены в табл. 13.10.

Контрольный вопрос 13.6

Кратко объясните, почему стеклокерамики не могут быть прозрачными.

Подсказка: Обратитесь к главе 19.

13.6. ГЛИНЫ

Одним из наиболее широко используемых материалов, принадлежащих к классу керамик, являются глины. Эти материалы, легко обнаруживаемые в природе в больших количествах, часто используют в том виде, в котором их находят, без какой-либо оценки качества. Другое важное преимущество глин состоит в легкости формования из них изделий. В результате смешения глины с водой в необходимых пропорциях получается пластичная масса, которой просто придать желаемую форму. Полученные заготовки высушивают

при повышенной температуре для удаления влаги, что позволяет получать более прочные изделия.

Большую часть изделий из глин можно разделить на две большие группы. Это **строительные керамики** и изделия из белой глины — **фарфор и фаянс**. Важнейшим свойством этих материалов является их способность выдерживать высокие температуры без расплавления или разложения. Примеры использования строительных керамик — это строительные кирпичи, черепица, кафель и сточные трубы. Главное здесь — возможность создания строительных конструкций.

Фаянс и фарфор — изделия из белой глины — приобретают свой цвет после высокотемпературного обжига. К этой группе относятся такие материалы и изделия, как фарфор, изделия гончарных промыслов, столовая посуда, китайский фарфор, изделия санитарно-гигиенического назначения. При изготовлении этих изделий к глине часто добавляют непластичные ингредиенты, которые влияют на изменения, происходящие с материалом в процессе сушки и обжига, а также на свойства получаемых изделий (раздел 14.8).

**строительные керамики
изделия из белой глины
(фаянс и фарфор)
обжиг**

13.7. ОГНЕУПОРЫ

Еще один класс керамических материалов, используемых в больших количествах — это **огнеупорные керамики**. Выдающееся свойство этих материалов состоит в их способности выдерживать высокие температуры без расплавления или разложения одновременно с сохранением химической инертности в различных условиях окружающей среды. Кроме того, важно, что эти материалы обладают хорошими термоизолирующими характеристиками. Огнеупоры классифицируются по форме изделий, из которых основную долю занимают кирпичи (или брикеты). Типичные области применения огнеупоров — это облицовка оборудования для очистки металлов, металлургических печей, оборудования для производства стекол, а также силовых установок.

огнеупорная керамика

Конечно, свойства огнеупорных керамик определяются, в основном, их составом. По этому показателю огнеупоры делят на огнеупорную глину, оксид кремния, основные огнеупоры и огнеупоры особого типа. Составы некоторых типичных огнеупоров приведены в табл. 13.11.

Исходные ингредиенты многих промышленных керамик представляют собой смесь крупных (грубых) и мелких частиц, которые могут иметь разный состав. В процессе обжига мелкие частицы обычно образуют связующую

Таблица 13.11. Составы пяти распространенных керамик, используемых в качестве огнеупоров

Тип огнеупора	Состав, %вес.							Кажущаяся пористость, %
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	
Огнеупорная глина	25–45	70–50	0–1		0–1	0–1	1–2	10–25
Глина с высоким содержанием оксида алюминия	90–50	10–45	0–1		0–1	0–1	1–4	18–25
Оксид кремния	0,2	96,3	0,6			2,2		25
Периклаз	1,0	3,0	90,0	0,3	3,0	2,5		22
Периклаз – хромовая глина	9,0	5,0	73,0	8,2	2,0	2,2		21

Источник: W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann. *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, 1976, John Wiley & Sons, New York.

фазу, которая определяет прочность кирпича. Эта фаза может быть либо стеклообразной, либо кристаллической. Температура эксплуатации огнеупоров обычно лежит ниже температуры обжига.

Одной из основных микроструктурных характеристик, которая должна контролироваться в процессе получения огнеупорных кирпичей, является их пористость. По мере снижения пористости возрастают такие свойства материала, как прочность, способность противостоять нагрузкам, сопротивление воздействию коррозионно-активных сред. Однако при этом снижаются термоизоляционные свойства и способность выдерживать перепады температуры. Конечно, оптимальная доля пор зависит от конкретного назначения материала.

Огнеупорные глины

Исходные ингредиенты для получения огнеупорных глин представляют собой смесь оксидов алюминия и кремния высокой степени очистки, содержащую от 25 до 45 %вес. оксида алюминия. Согласно фазовой диаграмме системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (рис. 10.26), в пределах указанных составов максимально возможная температура, при которой еще не происходит образование жидкой фазы, составляет 1587 °С (2890 °F). При более низких температурах равновесный фазовый состав образован муллитом и оксидом кремния (в форме кристобалита). В процессе эксплуатации огнеупора возможно выделение небольших количеств жидкой фазы, которые не нарушают механической целостности композиции. При температурах, превышающих 1587 °С, содержание жидкой фазы зависит от состава композиции. Увеличение содержания оксида алюминия способствует повышению максимально допустимой температуры эксплуатации огнеупора, хотя при этом возможно образование небольших количеств жидкой фазы.

Кирпичи из огнеупорной глины используют, главным образом, в облицовке печей с тем, чтобы внутри поддерживалась высокая температура, а элементы конструкции были защищены от перегрева. Прочность таких кирпичей, как правило, не является решающим фактором, и усиление конструкции не требуется. При использовании кирпичей из огнеупорных глин необходим контроль за аккуратностью укладки и устойчивостью конечного изделия в целом.

Огнеупоры на основе кремнезема (оксида кремния)

Исходным ингредиентом в огнеупорах на основе кремнезема, иногда называемых «кислыми» огнеупорами, является оксид кремния. Материалы такого типа обладают достаточной прочностью при сжатии и могут использоваться при очень высоких температурах. Их обычно используют при изготовлении сводов в печах при производстве сталей и стекол. При этом допустимые температуры эксплуатации могут составлять 1650 °С (3000 °F). При такой температуре часть материала переходит в жидкую фазу. Присутствие оксида алюминия в небольших концентрациях оказывает неблагоприятное влияние на характеристики этого материала, что непосредственно следует из фазовой диаграммы — рис. 10.26. Поскольку состав эвтектики (7,7 %вес. Al_2O_3) очень близок к крайнему содержанию оксида кремния, даже небольшие добавки Al_2O_3 значительно понижают температуру ликвидуса, а это означает, что заметные количества жидкой фазы могут присутствовать в материале при температурах, превышающих 1600 °С (2910 °F). Поэтому содержание Al_2O_3 в огнеупорах на основе кремнезема должно быть минимизировано; обычно оно должно лежать в пределах от 0,2 до 1,0 %вес.

Рассматриваемые огнеупорные материалы также не боятся присутствия шлака, которого довольно много в оксидах кремния (называемого «кислым

шлаком»). Для хранения этих шлаков также используют огнеупоры на основе кремнезема. Однако эти материалы не стойки в присутствии шлаков, в которых велико содержание СаО и/или MgO («основных шлаков»), так что следует избегать контактов рассматриваемых огнеупоров с этими средами.

Основные огнеупоры

Огнеупоры, состоящие, в основном, из периклаза, или оксида магния (MgO), относятся к классу основных огнеупорных материалов. В них также присутствуют соединения кальция, хрома и железа. Присутствие оксида кремния оказывает вредное воздействие на высокотемпературные характеристики этих материалов. Основные огнеупоры особенно хорошо противостоят воздействию шлаков с высоким содержанием MgO и СаО. Эти материалы широко используются при изготовлении некоторых типов сталеплавильных печей с открытым подом.

Огнеупорные материалы специального назначения

Существуют и другие типы огнеупорных материалов, которые предназначены для применения в некоторых специальных случаях. Некоторые из них основаны на использовании оксидов металлов с довольно высокой степенью очистки, причем многие из них могут быть получены с очень низкой пористостью. К этой группе материалов относятся оксиды алюминия, кремния, бериллия (BeO), циркония (ZrO_2) и муллита ($3Al_2O_3-2SiO_2$). Возможно также получение специальных огнеупорных материалов на основе карбидов, а также углерода и графита. Для нагревательных элементов, изготовленных из материалов с высоким электрическим сопротивлением, используют карбид кремния. Из него также делают тигли и внутренние детали нагревательных печей. Углерод и графит обладают высокими огнеупорными характеристиками, но используются в относительно небольших объемах, поскольку они склонны к интенсивному окислению при температурах, превышающих 800 °C (1470 °F). Как и следовало ожидать, огнеупоры специального назначения — это дорогостоящие материалы.

Контрольный вопрос 13.7

Исходя из анализа фазовой диаграммы системы $SiO_2-Al_2O_3$ (рис. 10.26), оцените, какая из предложенных двух пар составов наиболее подходит в качестве огнеупорного материала? Обоснуйте ваш выбор.

20 %вес. Al_2O_3 – 80 %вес. SiO_2

25 %вес. Al_2O_3 – 75 %вес. SiO_2

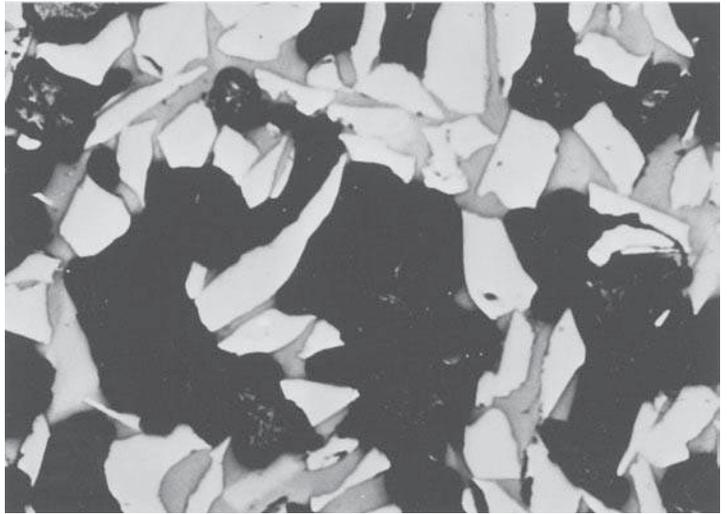
13.8. АБРАЗИВЫ

Абразивы, изготовленные из керамических материалов, используют для изготовления деталей в устройствах для дробления, измельчения или резки более мягких материалов. Поэтому основное требование, предъявляемое к материалам этой группы, это высокая износостойчивость и твердость. Кроме того, желательно, чтобы эти материалы обладали определенной степенью пластичности, чтобы предотвратить слишком легкое разрушение частичек абразива. При действии сил, приводящих к износу, развиваются довольно высокие температуры, так что от абразивных материалов также требуется определенная степень теплостойкости.

Алмазы и натуральные, и искусственные используются как абразивы. Но эти материалы довольно дороги. Более широко распространенные абразивные материалы — это карбид кремния, карбид вольфрама, оксид алюминия (корунд) и кремнезем в форме песка.

керамические абразивы

Рис. 13.9. Микрофотография адгезивной керамики на основе частичек оксида алюминия. Светлые области — это абразивные зерна Al_2O_3 . Серые и темные поверхности — связующее и поры соответственно. (Займствовано из *W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann. Introduction to Ceramics, 2nd edition, p. 568, 1976 John Wiley & Sons, New York.*)



Абразивы используются в различных формах — нанесенные на абразивные круги, в форме покрытий или свободных гранул. В первом случае частички абразива прикрепляются к кругу с помощью стеклообразной керамики или органического клея. Структура поверхности обладает некоторой пористостью. Обдув поверхности воздушными потоками или жидким хладагентом через эти поры, окружающие термостойкие частицы, способствует предотвращению чрезмерного нагревания. Микроструктура такого абразива показана на рис. 13.9, где видны гранулы, связующее вещество и поры.

Абразивные покрытия представляют собой абразивный порошок, нанесенный на бумагу или ткань специального типа. Вероятно, наиболее хорошо знакомым всем примером такого материала является наждачная бумага (шкурка). Изделия из дерева, керамики и пластмасс часто шлифуют и полируют, используя адгезивы этого типа.

13.9. ЦЕМЕНТЫ

цемент

Некоторые хорошо известные типы керамических материалов относятся к классу неорганических цементов, который включает собственно цемент, гипс и известь. Материалы, относящиеся к этой группе, производятся в исключительно больших объемах. Основная отличительная особенность веществ, относящихся к материалам этой группы, состоит в том, что при их смешении с водой они становятся пастообразными и затем, вследствие происходящих реакций, твердеют. Эта их характерная черта позволяет формировать из них твердые и жесткие конструкции произвольной формы. Некоторые из этих материалов можно использовать как связующие, химически соединяющие отдельные элементы в единую структуру. В этом отношении роль цементов аналогична роли стеклообразной соединительной фазы, которая формируется при отжиге изделий из глины и огнеупорных кирпичей. Существенной отличительной особенностью, однако, является то, что связи, образуемые цементом, формируются при комнатной температуре.

Из рассматриваемой группы материалов в наибольших объемах производится портландцемент, его получают путем измельчения и последующего тщательного смешения глины с минералами, содержащими оксид кальция (негашеную известь), взятыми в надлежащей пропорции. Затем эта смесь нагревается до приблизительно $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($2550\text{ }^{\circ}\text{F}$) во вращающейся печи для обжига. Этот процесс иногда называют **кальцинацией** (прокаливанием). В результате в исходном материале происходят определенные физические и хи-

кальцинация

мические изменения. Получающийся продукт (клинкер) затем дробится до очень тонкого порошка, к которому добавляется небольшое количество гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Вследствие этого происходят определенные химические процессы схватывания, в результате чего и получается портландцемент. Свойства конечного продукта, включая необходимую длительность схватывания и прочность материала, в большой степени зависят от состава композиции.

В состав портландцемента входят несколько ингредиентов. Основным из них является тройной силикат кальция ($3\text{CaO}-\text{SiO}_2$) или двойной силикат кальция ($2\text{CaO}-\text{SiO}_2$). Схватывание и твердение этого материала происходит вследствие довольно сложных реакций гидратации, протекающих между различными компонентами цемента и водой, добавляемой к материалу. В качестве примера можно привести реакции гидратации, в которой участвует двойной силикат кальция:



где x — переменная величина, зависящая от добавляемого количества воды.

Эти продукты гидратации имеют вид гелей или кристаллических субстанций, и именно они образуют связи в цементе. Реакция гидратации начинается немедленно при добавлении воды в цемент. Прежде всего начинается схватывание, которое выражается в твердении пасты, которая становится пластичной, и этот процесс продолжается в течение нескольких часов. Окончательное отверждение массы происходит вследствие дальнейшего протекания реакции гидратации, довольно медленной реакции, которая может продолжаться даже в течение нескольких лет. Следует подчеркнуть, что твердение цемента не сводится к его сушке, а происходит именно в результате реакции гидратации, при которой вода участвует в образовании химических связей.

Портландцемент называют водным цементом, потому что он твердеет в результате химической реакции с водой. Этот материал используют преимущественно при приготовлении строительных растворов и цементов в качестве связующего, а также в качестве компонента когезионных масс в смеси с инертными частицами (песка и/или гравия). Эта смесь относится к числу композиционных материалов (см. раздел 15.2).

Известны и другие цементы, не относящиеся к водным, например известь, а в качестве вещества, обеспечивающего твердение, используются иные реагенты, нежели вода, например CO_2 .

Контрольный вопрос 13.8

Объясните, почему необходимо измельчать цемент до состояния мелкозернистого порошка.

13.10. КЕРАМИКИ С ОСОБЫМИ СВОЙСТВАМИ

Хотя обсуждавшиеся выше керамики составляют большую часть выпускаемых материалов этого типа, в последнее время создаются новые керамические материалы, которые можно назвать керамиками с особыми свойствами. В настоящее время эти материалы занимают значительную нишу в общем объеме современного производства. В частности, уникальная комбинация электрических, магнитных и оптических свойств керамических материалов используется при создании новых продуктов. Некоторые из них обсуждаются в главах 12, 18 и 19. Керамики с особыми свойствами используются при создании коммуникационных систем на основе оптических волокон, в микроэлектромеханических системах, как материал для шариков в подшипниках, а также устройствах, основанных на использовании пьезоэлектрических свойств ряда керамических материалов.

микроэлектро- механические системы

Микроэлектромеханические системы

Микроэлектромеханические системы (МЭМС) представляют собой «умные» устройства (раздел 1.5), состоящие из множества миниатюрных механических устройств, интегрированных с большим числом электрических элементов, нанесенных на кремниевый субстрат. Механические компоненты — это микросенсоры (датчики) и микропроцессоры (силовые приводы). Микросенсоры собирают информацию о состоянии окружающей среды, измеряя механические, температурные, химические, оптические и/или магнитные показатели. Затем микроэлектронные компоненты системы передают полученную информацию и принимают соответствующие решения, которые передаются исполнительным органам, осуществляющим такие действия, как позиционирование и перемещение, включение насоса, регулирование тех или иных показателей и фильтрация. В состав микропроцессоров входят источники света, зубчатые передачи, двигатели и мембраны; все эти элементы имеют микроскопические размеры, порядка нескольких микрон. На рис. 13.10 представлена электронная микрофотография зубчатой передачи к рейке линейного привода МЭМС.

Методика создания МЭМС по существу ничем не отличается от производства интегральных микросхем на кремниевой основе. Процесс состоит из фотолитографии, имплантации ионов, травления и технологии напыления, которые хорошо известны. Кроме того, некоторые механические устройства изготавливаются с использованием технологии микроскопической станочной обработки. Компоненты МЭМС — это очень строго выполненные, надежные миниатюрные изделия. Кроме того, поскольку они изготавливаются партиями, технология создания МЭМС очень экономична, и стоимость этих устройств невысока.

Тем не менее имеются определенные ограничения в использовании кремния для создания МЭМС. Дело в том, что вязкость разрушения кремния ($\sim 0,90 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$) сравнительно мала, он имеет довольно низкую температуру размягчения ($600 \text{ }^\circ\text{C}$), а также очень чувствителен к воздействию влаги и кислорода. Соответственно, современные исследования направлены на разработку других керамических материалов, которые были бы более ударопрочными, более термостойкими и более инертными. Это особенно важно для некоторых компонентов МЭМС, в частности работающих при высоких скоростях и для нанотурбин. Предлагаемый для этой цели керамический материал — это аморфный карбонитрил кремния (сплав карбида кремния с нитридом кремния), который может получаться через металлоорганические прекурсоры. При изготовлении таких керамических МЭМС несомненно будут использоваться традиционные технологии, рассматриваемые в главе 14.

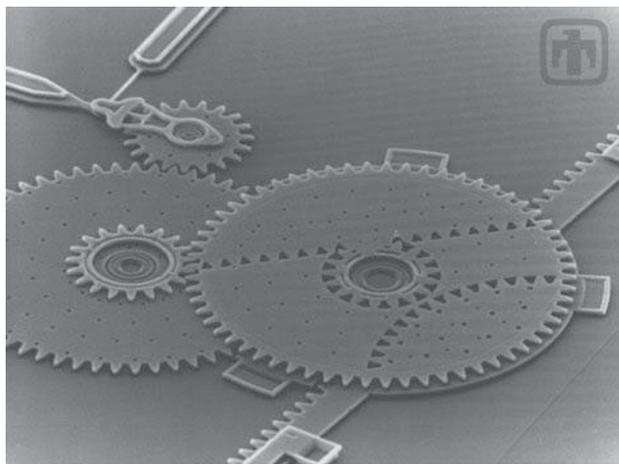


Рис. 13.10. Сканирующая электронная микрофотография зубчатой передачи к рейке линейного привода МЭМС. Это устройство преобразует вращательное движение левой верхней шестерни в линейное движение рейки (внизу справа). Увеличение примерно 100. (Фотография предоставлена Sandia National Laboratories, SUMMIT* Technologies.)

Один из примеров использования МЭСМ — это создание на его основе акселерометров (датчиков для измерения ускорения/замедления), которые применяются как сенсоры для надувания подушек безопасности при автомобильных авариях. При таком использовании важным компонентом микроэлектронной схемы является свободно стоящий микростержень. По сравнению со стандартными устройствами включения системы заполнения подушек безопасности, МЭСМ меньше по размерам, легче по весу, более надежен и его стоимость заметно ниже.

Потенциальные области применения МЭСМ включают электронные дисплеи, блоки хранения информации, устройства для преобразования энергии, химические детекторы (для опасных химических и биологических субстанций и скрининга лекарственных препаратов), а также микросистемы для умножения и идентификации молекул ДНК. Без сомнения, можно предложить, что многие еще не известные сейчас варианты технологии, связанные с использованием МЭСМ, окажут сильное воздействие на наше общество в будущем. Возможно, что они еще затмят успехи микроэлектронных интегральных схем, достигнутые в последние три десятилетия.

Оптические волокна

Одним из новых керамических материалов с особыми свойствами, который является незаменимым элементом в современных системах коммуникации, являются **оптические волокна**. Оптическое волокно изготавливается исключительно из чистого оксида кремния, который не должен содержать даже минимальных примесей загрязнений или иных дефектов, которые бы поглощали, рассеивали или ослабляли луч света. Для создания оптических волокон была разработана современная высокотехнологичная схема производства, которая позволила получать волокна, отвечающие самым жестким требованиям, связанным с их применением.

Обсуждению оптических волокон и их роли в современных телекоммуникационных системах посвящен раздел 19.14.

ОПТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Керамические шарики в шарикоподшипниках

Еще одна новая область применения керамических материалов связана с изготовлением шаров для шарикоподшипников. Эти изделия представляют собой две обоймы (наружную и внутреннюю), между которыми по беговой дорожке установлены шары. В прошлом все элементы шарикоподшипника традиционно изготавливали из специальных сталей, обладавших высокой твердостью, чрезвычайной коррозионной стойкостью, а трущиеся поверхности могли полироваться до достижения высокой степени гладкости. В течение последних десяти лет шары начали изготавливать из нитрида кремния (Si_3N_4), который в ряде случаев с успехом заменил сталь, поскольку некоторые свойства нитрида кремния предпочтительны по сравнению со сталью. В большинстве случаев беговые дорожки по-прежнему делают стальными, поскольку прочность стали выше, чем нитрида кремния. Комбинацию керамических шаров и стальной дорожки называют *гибридным подшипником*.

Поскольку удельный вес нитрида кремния много ниже, чем стали (3,2 по сравнению с 7,8 г/см³), вес гибридных подшипников меньше, чем традиционных. Поэтому центробежные силы оказываются более низкими в гибридных подшипниках, и, как следствие этого, они могут эксплуатироваться при более высоких скоростях вращения (которые могут быть выше, от 20 до 40%). Модуль упругости нитрида кремния выше, чем стали (320 по сравнению с 200 ГПа). Поэтому шары из нитрида бора оказываются более жесткими и при работе меньше деформируются, что в итоге приводит к снижению шума и вибраций.

Время службы гибридных подшипников много больше, чем обычных — обычно от 3 до 5 раз. Большая долговечность гибридных подшипников обусловлена их более высокой твердостью (78–80 по шкале *HRC* по сравнению с 58–64 единицами *HRC* для подшипниковой стали). Кроме того, по прочности на сжатие нитрид кремния намного превосходит сталь (3000 МПа по сравнению с 900 МПа), что способствует снижению скорости износа. И наконец, при работе гибридных подшипников выделяется меньше тепла, поскольку коэффициент трения нитрида кремния составляет всего лишь 30% от коэффициента трения стали. Это приводит к увеличению долговечности используемых смазок. И, кроме того, вообще при работе гибридных подшипников расход смазки снижается по сравнению с количеством, требуемым для работы стальных подшипников. Керамические материалы по своим внутренним характеристикам менее подвержены коррозии, чем металлические сплавы, так что керамические шары могут работать в более коррозионно-активной среде. И последнее: керамика, из которой изготавливаются шары для подшипников, изолятор, в отличие от электропроводящей стали. Поэтому при их использовании исключена возможность разрушения вследствие образования электрической дуги.

Некоторые области применения гибридных подшипников — это роликовые коньки, велосипеды, электромоторы, шпиндели металлообрабатывающих станков, прецизионные медицинские ручные инструменты (например, высокоскоростные бормашины стоматологов и хирургические пилы), а также оборудование текстильной, пищевой и химической промышленности.

Следует также отметить, что подшипники, полностью изготовленные из керамических материалов (т. е. подшипники, в которых и обоймы, и шары изготовлены из керамики) в настоящее время также используются, хотя и в очень ограниченных объемах. Их применяют в тех случаях, когда среда, в которой работает шарикоподшипник, очень коррозионно-агрессивна.

Создание подшипников с шарами из нитрида кремния основывается на серьезных исследовательских работах. При этом пришлось преодолеть ряд трудностей, а именно разработать технологию производства и переработки нитрида кремния. Чтобы избавиться от образования пор, пришлось создать технологию получения сферических изделий, требующих минимальной обработки, разработать технологию полирования для получения очень гладкой поверхности, превосходящей по этому параметру стальные шары.

13.11. АЛМАЗ И ГРАФИТ

Алмаз

Физические свойства алмаза делают его чрезвычайно привлекательным материалом. Это исключительно твердое вещество (наиболее твердое из всех известных) с очень низкой электропроводностью. Эти характеристики обусловлены особенностями его кристаллического строения и очень прочными межатомными ковалентными связями. Алмаз обладает необычно высокой для керамик теплопроводностью, не характерной для неметаллических материалов. Он прозрачен в видимом и инфракрасном диапазонах электромагнитного спектра, имеет очень высокий показатель преломления.

Сравнительно большие единичные кристаллы алмаза используются как ювелирные камни. В промышленности алмазы используют для шлифовки или резки других материалов (см. раздел 13.8). Начиная с середины 50-х годов XX столетия разрабатывались технологии получения искусственных алмазов, которые в настоящее время доведены до такого уровня, что большую часть алмазов, используемых в промышленности, получают искусственным путем. Некоторое количество таких алмазов также отвечает качеству, требуемому в ювелирном деле.

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Пьезокерамика

Некоторые керамические материалы (также как и некоторые полимеры) обладают необычным свойством, называемым пьезоэлектричеством¹ — способностью к электрической поляризации². В кристалле создается электрическое поле, или напряженность, путем приложения механических деформаций (изменения размера кристалла). В этих материалах возможен также обратный пьезоэффект, состоящий в том, что под действием электрического поля возникают механические деформации.

Пьезоэлектрические материалы могут использоваться как передатчики между механической и электрической энергией. Одно из ранних применений пьезоэлектрических керамик было связано с разработкой гидролокаторов, с помощью которых путем посылки ультразвукового сигнала и восприятия отраженного сигнала определялось положение подводных объектов (подводных лодок). Колебания пьезокристалла возбуждались с помощью электрического импульса, что создавало механические колебания на ультразвуковых частотах, передаваемых через воду. При обнаружении объекта сигнал отражался и воспринимался другим пьезокристаллом, который пре-

образовывал полученную механическую энергию колебаний в электрические сигналы. Расстояние до обнаруженного объекта определялось по времени запаздывания между посланным и отраженным сигналами.

В последующем использование пьезокристаллических устройств значительно выросло, что обусловлено возрастанием степени автоматизации с соответствующим увеличением новых разработок в этой области. Приспособления, в которых используется пьезоэлектрический эффект, применяются в автомобилестроении, компьютерах, в секторе потребления для бытовых нужд и в медицине.

Некоторые из примеров таких приспособлений — это балансир рулевого колеса, механизм срабатывания ремней безопасности, индикатор износа протектора колес, устройство для дистанционного открывания дверей, датчик срабатывания подушек безопасности в автомобилях; в компьютерах — привод жесткого диска, трансформатор в ноутбуке; для потребительских нужд — чернильные головки для печати, датчики деформаций, ультразвуковые сварочные устройства, детекторы дыма; в медицине — насосы для подачи инсулина, ультразвуковые аппараты терапевтического действия, устройства для удаления катаракт.

Обычно в качестве пьезоэлектрических материалов используют следующие соединения: титанат бария (BaTiO_3), титанат свинца (PbTiO_3), цирконат-титанат свинца ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) и ниобат калия (KNbO_3).

¹ Эффект пьезоэлектричества более подробно рассмотрен в разделе 12.25.

² Электрическая поляризация (рассмотренная в разделах 12.19 и 12.20) представляет собой эффект ориентации электрических диполей (см. раздел 2.7) в одном направлении, что приводит к возникновению электрического поля, или напряженности.

В течение последних нескольких лет разработана технология получения алмазов в виде тонких пленок. Соответствующая технология основана на осуществлении реакции в газовой фазе с последующим высаждением на подложку. Толщина получаемой таким образом пленки достигает одного миллиметра. Однако в настоящее время еще не удалось получить пленку с упорядоченной структурой кристалла на значительной длине, сопоставимой по регулярности со структурой алмаза. Такие искусственные алмазы — это поликристаллические образования, которые могут состоять из множества мелких и/или относительно крупных зерен; кроме того, в них может присутствовать аморфный углерод и графит. Сканирующая электронная микрофотография поверхности алмазной пленки показана на рис. 13.11.

Механические, электрические и оптические свойства алмазных пленок приближаются к аналогичным свойствам трехмерных алмазов. Такие желательные свойства материала используются и будут продолжать использоваться в будущем, что является стимулом для создания новых и еще лучших материалов.

Рис. 13.11. Сканирующая электронная микрофотография поверхности алмазной пленки, на которой видно множество многогранных микрокристаллов. Увеличение 1000. (Фотография предоставлена *Norton Company*.)



В качестве примера можно привести покрытия алмазными пленками сверл, формирующих головок, ножей и другого инструмента, что позволяет повысить поверхностную твердость. Алмазную пленку наносят на линзы и поверхности обтекателей радиолокационных станций с тем, чтобы повысить их прочность без потерь прозрачности. Алмазные покрытия также наносят на громкоговорители и репродукторы и высокоточные микрометры.

К числу потенциальных возможностей использования алмазных пленок относится их нанесение на детали машин, такие как шестерни и подшипники, на оптические считывающие головки и диски, а также их использование в качестве подложек полупроводящих устройств.

Графит

Структура графита была показана на рис. 3.17. Кроме того, в разделе 3.9 отмечалось, что связь между слоями в кристаллической структуре графита осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами. Из-за того что межслоевые силы слабые, довольно легко осуществить расщепление материала между слоями, что обуславливает превосходные антифрикционные свойства графита. Электропроводность в направлении кристаллографических плоскостей, параллельных гексагональным слоям в структуре графита довольно высокая.

Из других важных свойств графита следует отметить высокую прочность и хорошую химическую стабильность при повышенных температурах в неокислительной атмосфере, высокую теплопроводность, низкий коэффициент термического расширения, нечувствительность к перепадам температуры, адсорбционную способность по отношению к различным газам, а также легкость обработки на станках.

Графит обычно используют при изготовлении нагревательных элементов в электрических печах, электродов при электродуговой сварке, как материал для изготовления металлургических тиглей, при изготовлении литейных форм для металлических сплавов и керамики, высокотемпературной теплозащиты и теплоизоляторов, сопел ракетных двигателей, в химических реакторах, электрических контактах, токосъемных щетах и сопротивлениях, электродах в аккумуляторах и в устройствах для очистки воздуха.

ВИДЫ ПОЛИМЕРОВ

Существует огромное количество хорошо знакомых нам полимерных материалов, которые находят самые различные применения. Полимерные материалы можно классифицировать по областям, в которых они используются. Согласно такому подходу, полимерные материалы можно разделить на пластмассы, эластомеры (или резины), волокна, покрытия, адгезивы, пены и пленки. В зависимости от их свойств конкретные полимеры могут попадать в несколько категорий. Например, пластмасса, если в ней образована сетка поперечных связей, может использоваться как эластомер в области температур, лежащей выше ее температуры стеклования. Волокнообразующий материал, если из него не изготовлены волокна, может использоваться как пластмасса. В настоящей главе кратко рассмотрены перечисленные области применения полимерных материалов.

13.12. ПЛАСТМАССЫ

Возможно, пластмассы составляют наиболее значительную часть полимерных материалов. **Пластмассы** — это материалы, которые обладают определенной жесткостью при приложении внешней силы и используются как материалы общего назначения для самых различных целей. К пластмассам относятся: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, фторопласты, эпоксидные смолы, фенольные смолы, полиэферы. Для пластмасс характерно самое различное сочетание свойств. Некоторые из них хрупкие и жесткие материалы (рис. 7.22, кривая А). Другие довольно мягкие и гибкие материалы, при приложении нагрузки к которым возникают как упругие, так и пластические деформации, а деформации до момента наступления разрушения могут быть довольно большими (рис. 7.22, кривая В).

Полимеры, попадающие в эту группу материалов, могут обладать различной степенью кристалличности, различной молекулярной структурой и конфигурацией цепи (быть линейными, разветвленными, изотактическими и т. д.). Пластмассы могут быть и термопластами, и реактопластами. Последнее деление часто используется для классификации полимеров. Однако чтобы их можно было использовать именно как пластмассы, и линейные, и разветвленные полимеры должны находиться ниже их температуры стеклования (если речь идет об аморфных полимерах) или ниже их температуры плавления (если полимер является частично кристаллическим). Или же в полимере должна существовать достаточно густая сетка поперечных связей, чтобы форма изделия сохранялась под действием нагрузок.

Примеры торговых марок, характеристики и типичные области применения ряда пластмасс приведены в табл. 13.12.

Некоторые пластмассы обладают выдающимися характеристиками. Если от материала требуется оптическая прозрачность, то особенно удачным оказывается применение полистирола и полиметилметакрилата, причем решающим фактором здесь является требование, чтобы материал был аморфным. Если же полимер кристаллизуется, то кристаллиты должны быть очень маленькими. Для фторированных полимеров характерны очень низкие коэффициенты трения; кроме того, эти полимеры исключительно стойки к действию различных химических реагентов, даже при повышенных температурах. Они используются как антипригарные покрытия в посуде, при изготовлении подшипников и втулок, а также при монтаже электронных деталей, предназначенных для применения в области повышенных температур.

пластмассы

Таблица 13.12. Торговые марки, характеристики и типичные области применения различных пластмасс

Полимер	Торговая марка	Основные характеристики	Области применения
Термопласты			
Тройные сополимеры акрилонитрила, бутадиена и стирола	<i>Abson, Cycolac, Kralastic, Lustran, Novodur, Tybrene</i>	Выдающаяся прочность и пластичность, теплостойкость, хорошие электрические свойства, горючий, растворяется в ряде органических растворителей	Облицовка холодильников, оборудование садов и лужаек, игрушки, ограждения скоростных дорог
Акрилаты (полиметилметакрилаты)	<i>Acrylite, Diakon, Licite, Plexiglas</i>	Прекрасная прозрачность и сопротивление погодным воздействиям, умеренные механические свойства	Линзы, прозрачные кабины самолетов, чертежные принадлежности, дорожные знаки
Фторопласты (ПТФЭ) и сополимер этилена с тетрафторэтиленом)	<i>Teflon, Fluon, Halar, Hostaflon, TF, Neoflon</i>	Химическая инертность почти во всех средах, прекрасные электрические свойства, низкий коэффициент трения, область применения до 260 °С (500 °F), низкая прочность и плохая деформируемость на холоде	Антикоррозионные уплотнения, трубы и клапаны в химической промышленности, подшипники, антиадгезионные покрытия, детали для использования в электронной аппаратуре при повышенных температурах
Полиамиды	<i>Nylon, Baylon, Durethan, Herox, Nomex, Ultramid, Zytel</i>	Хорошая механическая прочность, низкий абразивный износ, пластичность, низкий коэффициент трения, абсорбирует воду и некоторые другие жидкости	Подшипники, зубчатые колеса, кулачки, направляющие, ручки, изоляция проводов и кабелей
Поликарбонаты	<i>Calibre, Iupiton, Lexan, Makrolon, Merlon</i>	Размерная стабильность, низкое водопоглощение, прозрачность, очень хорошая стойкость к удару, высокая пластичность, не очень высокая химическая стойкость	Предохранительные шлемы, линзы, светильники, основа для фотопленки
Полиэтилены	<i>Alathon, Alkathene, Fortiflex Hi-fax, Petrothene, Rigidex, Rotothene, Zendel</i>	Химическая инертность, электроизоляционный материал, пластичность, относительно низкий коэффициент трения, низкая прочность и плохая стойкость к погодным воздействиям	Мягкие бутылки, игрушки, тумблеры, детали аккумуляторов, поддоны для льда, пленочная упаковка
Полипропилен	<i>Herkulon, Meraklon, Moplen, Poly-pro, Pro-fax, Propak, Propathene</i>	Теплостойкость, прекрасные электрические свойства, высокая усталостная прочность, химическая инертность, относительно невысокая стоимость, низкая стойкость к ультрафиолетовому облучению	Стерилизуемые емкости, упаковочная пленка, корпуса телевизоров, багажные приспособления
Полистиролы	<i>Carinex, Dylene, Hostyren, Lustrex, Styron, Vestyton</i>	Прекрасные электрические свойства, прозрачность, хорошая теплостойкость и размерная стабильность, относительно низкая цена	Облицовочная плитка, корпуса аккумуляторов, игрушки, световые приборы для внутреннего освещения, приспособления для домашнего хозяйства

Таблица 13.12 (окончание)

Полимер	Торговая марка	Основные характеристики	Области применения
Виниловые пластики	<i>Darvic, Exon, Geon, Pliovic, Saran, Tygon, Vista</i>	Низкая стоимость, материал для изделий общего назначения, обычно довольно жесткий, но может быть сделан более мягким добавлением пластификаторов, часто используется в виде сополимеров, низкая теплостойкость	Покрытия полов, трубы, изоляция проводов и кабелей, садовые шланги, пластинки для патефонов
Полиэфир (ПЭТ)	<i>Celanar, Dacron, Eastpak, Hylar, Melinex, Mylar, Petra</i>	Одна из наиболее пластичных пленок, прекрасная долговечность и стойкость к износу, стоек во влажной атмосфере, не боится кислот, смазочных материалов, масел и растворителей	Считывающие головки магнитофонов, одежда, корд для автомобильных покрышек, емкости для прохладительных напитков
Эпоксидные смолы	<i>Araldite, Epikote, Epon, Epi-rez, Lekutherm, Lytex</i>	Реактопласты Прекрасное сочетание механических свойств и стойкости к коррозии, размерная стабильность, хорошая адгезия, хорошие электрические свойства, относительно низкая стоимость	Отливки для электрических приборов, сточные трубы, адгезивы, защитные покрытия, связующее для стеклопластиков
Фенольные смолы	<i>Bakelite, Amberol, Arofene, Durite, Resinox</i>	Прекрасная теплостойкость вплоть до 150 °С (300 °F), может быть совмещены с большим количеством различных смол, наполнителей и т. д., недорогие материалы	Корпуса двигателей, телефоны, распределители, детали электрооборудования
Полиэфирные смолы	<i>Aropol, Baygal, Derakane, Laminac, Selectron</i>	Прекрасные электрические свойства и низкая стоимость, могут использоваться в составе композиций для работы при комнатной и повышенных температурах	Шлемы, лодки из стеклопластиков, детали автомобильных корпусов, стулья, вентиляторы

Источник: заимствовано из А. Harper (Editor), *Handbook of Plastics and Elastomers*, 1975, MacGraw-Hill Book Company.

13.13. ЭЛАСТОМЕРЫ

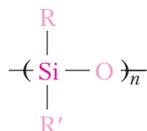
Особенности свойств и механизм деформации эластомеров рассматривался выше в разделе 8.19. Здесь основное внимание будет уделено типам эластомерных материалов.

В табл. 13.13 перечислены свойства и области применения обычных эластомеров. Их характеристики довольно типичны для материалов этого класса, хотя, конечно, они зависят от степени вулканизации (степени поперечного сшивания), а также от того, вводился ли в материал усиливающий (армирующий) наполнитель. Натуральный каучук продолжает широко использоваться, поскольку он обладает прекрасным сочетанием требуемых свойств. Однако наиболее важным эластомером является сополимер стирола с бутадиеном (БС-каучук), усиленный техническим углеродом (сажей), из которого преимущественно изготавливают автомобильные шины. Другим

важным синтетическим эластомером является бутадиен-нитрильный каучук (БН-каучук), который стоек к химической деструкции и не набухает в различных жидкостях.

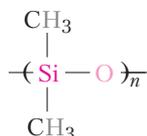
Во многих случаях применения (например, в автомобильных шинах) механические свойства даже вулканизованных эластомеров недостаточны в отношении прочности, абразивного износа и жесткости. Эти свойства материала могут быть улучшены добавлением технического углерода (сажи) — см. раздел 15.2.

Наконец, определенное внимание следует уделить кремнийорганическим (силиконовым) каучукам. Основная цепь в этих полимерах образована чередующимися атомами кремния и кислорода



где R и R' — боковые атомы (такие как водород) или группы атомов (например CH_3).

Например, повторяющаяся единица в полидиметилсилоксане выглядит следующим образом:



Конечно, в кремнийорганических каучуках, как и в любых эластомерах, должны существовать поперечные связи.

Кремнийорганические эластомеры сохраняют гибкость при низких температурах — вплоть до $-90^\circ C$ ($-130^\circ F$) и остаются стабильными до довольно высоких температур, порядка $250^\circ C$ ($480^\circ F$). Кроме того, эти материалы не чувствительны к погодным воздействиям, а также воздействию смазочных масел, что делает эти эластомеры особенно удобными для применения в двигательных отсеках автомобилей. Другим достоинством этих материалов является биосовместимость, так что кремнийорганические эластомеры используются в медицине, например, для изготовления трубок для подачи крови.

Еще одной привлекательной особенностью некоторых кремнийорганических каучуков является то, что они вулканизируются при комнатной температуре (эластомеры типа *RTV*).

Контрольный вопрос 13.9

В течение зимних месяцев температуры в некоторых районах Аляски может упасть до $-55^\circ C$ ($-65^\circ F$). Какой из следующего списка эластомеров вы выберете для изготовления автомобильных шин, предназначенных для эксплуатации на Аляске: натуральный каучук, бутадиен-стирольный каучук, сополимер акрилонитрила с бутадиеном, хлоропрен или полисилоксан? Почему?

Контрольный вопрос 13.10

Кремнийорганические полимеры могут быть изготовлены таким образом, что при комнатной температуре они будут представлять собой жидкости. Объясните различия между такими полимерами и кремнийорганическими эластомерами.

Подсказка: Вы можете обратиться к материалам разделов 4.5 и 8.19.

Таблица 13.13. Перечень важных особенностей свойств и типичные области применения пяти промышленно производимых эластомеров

Химический состав	Торговая марка	Удлинение при разрыве, %	Температурная область применения, °С (°F)	Основные характеристики, определяющие области применения	Типичные примеры применения
Натуральный каучук (полиизопрен)	<i>NR</i> (НК)	500–760	от –60 до 120 (от –75 до 250)	Превосходные физические свойства, хорошее сопротивление надрезам и проколам, низкая стойкость при нагревании, к воздействию озона и масел, хорошие электрические свойства	Пневматические шины и камеры, подковы и подошвы, сальники и уплотнения
Сополимер бутадиена и стирола	<i>GRS Buna S</i> (БСК)	450–500	от –60 до 120 (от –75 до 250)	Хорошие физические свойства, превосходная стойкость к износу, низкая стойкость к воздействию озона, масел и природных условий, хорошие, но не выдающиеся электрические свойства	То же, что у натурального каучука
Сополимер акрилонитрила и бутадиена	<i>Buna A Nitril</i> (БНК)	400–600	от –50 до 150 (от –60 до 300)	Прекрасная стойкость по отношению к растительным, животным и нефтяным маслам, плохие низкотемпературные характеристики, не очень хорошие электрические свойства	Шланги для бензина, химического сырья, уплотнения, кольца, сальники
Хлоропрен	<i>Neoprene</i> (ПХП)	100–800	от –50 до 105	Превосходная стойкость к воздействию озона, тепла и природных условий, хорошая стойкость в маслах, прекрасные характеристики негорючести, не такие хорошие характеристики электрических свойств, как у натурального каучука	Изоляция проводов и кабелей, стропы, ремни, шланги, уплотнения, набивки и сальники
Полисилоксаны	<i>Silicon VMQ</i>	100–800	от –115 до 315 (от –175 до 600)	Прекрасные характеристики в области как низких, так и высоких температур, низкая прочность, превосходные характеристики электрических свойств	Изоляция для работы как при низких, так и при высоких температурах, уплотнения, диафрагмы, трубки для пищевой промышленности и использования в медицине

Источник: заимствовано из *A. Harper (Editor), Handbook of Plastics and Elastomers, 1975. MacGraw-Hill Book Company*. Воспроизведено с разрешения.

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Бильярдные шары из фенольных смол

Вплоть до 1912 года все бильярдные шары делали из слоновой кости, используя для этого бивни слонов. Для того чтобы шар действительно имел требуемую строго сферическую форму, необходимо было использовать высококачественную кость из центральной части бивня и чтобы при этом в ней не было раковин. Для обеспечения необходимой однородности материала по плотности оказывался пригодным один бивень из пятидесяти. Слоновая кость становилась все более дорогой и редкой, поскольку слоны уничтожались, а бильярд приобретал популярность. Кроме того, существовали серьезные опасения (существующие и по сей день) относительно убыли популяции слонов вплоть до их полного уничтожения. Поэтому некоторые страны ввели ограничения, действующие и в настоящее время, на импорт слоновой кости и изделий из нее.

Следовательно, возникла необходимость в поисках заменителя слоновой кости для изготовления бильярдных шаров. Одним из ранних вариантов такого заменителя была предложена смесь древесной пульпы и толченых костей. Однако этот материал оказался совершенно неудовлетворительным. Наиболее пригодным заменителем слоновой кости для изготовления бильярдных шаров (и продолжает оставаться таковым вплоть до наших дней) оказался синтетический полимер — фенолформальдегидная смола.

Открытие этого материала было одним из наиболее важных и интересных событий в истории получения синтетических полимеров. Процесс синтеза фенолформальдегидных смол был открыт Лео Бакеландом. Он был молодым способным химиком, кандидатом наук. В начале 1900-х гг. он эмигрировал из Бельгии в Соединенные Штаты. Вскоре после этого он начал исследования, целью которых было получение синтетического шеллака, который должен был заменить довольно дорогой в производстве натуральный продукт. Шеллак использовался (и продолжает

использоваться) в качестве лака для сохранения изделий из дерева, а также для получения изоляции в только что начавшей развиваться электротехнической промышленности.

Его исследования привели к открытию того, что подходящим заменителем может быть продукт реакции фенола (или карболовой кислоты C_6H_5OH) — белого кристаллического вещества — с формальдегидом ($HCHO$) — бесцветным ядовитым газом) — при контролируемых температуре и давлении. Продукт этой реакции представлял собой жидкость, которая затем отверждалась, превращаясь в прозрачный твердый материал янтарного цвета. Бакеланд назвал этот материал «Бакелитом». В настоящее время мы предпочитаем называть этот пластик по его происхождению фенолформальдегидной, или просто фенольной смолой. Вскоре после сделанного открытия Бакеланд обнаружил, что этот материал идеально подходит (вместо слоновой кости) для изготовления бильярдных шаров (показанных на фотографии, открывающей настоящую главу).

Фенолформальдегидная смола — это термоинертный полимер, обладающий рядом ценных качеств. По сравнению с другими полимерами этот материал обладает очень высокой теплоустойчивостью и твердостью. Он менее хрупок, чем большинство керамических материалов, инертен и реагирует с большинством растворов и растворителей. Он не склонен к образованию сколов, потускнению или обесцвечиванию. Этот материал сравнительно дешев, а современные технологии позволяют получать фенольные пластики самых разнообразных цветов.

По своей упругости фенолформальдегидный полимер очень близок к слоновой кости, а звук, раздающийся при соударении бильярдных шаров, очень напоминает звук при ударе шаров, изготовленных из слоновой кости.

Другие области применения этого важного полимерного материала приведены в табл. 13.12.

13.14. ВОЛОКНА

волокна

Волокнообразующие полимеры способны растягиваться, образуя длинные нити с отношением длины к диаметру не менее 100:1. Большинство промышленных волокнообразующих полимеров используются в текстильной промышленности, где из них изготавливают тканые и нетканые полотна. Кроме этого *арамид* используется при создании композиционных материалов (см. раздел 15.8). Для того чтобы эти полимеры можно было использовать в тек-

стильной промышленности, они должны обладать набором требуемых физических и химических свойств. В процессе эксплуатации волокна подвергаются различным механическим воздействиям — растяжению, кручению, сдвигу и износу. Соответственно, они должны обладать достаточно высокой прочностью (в относительно широком температурном диапазоне), высоким модулем упругости и стойкостью к истиранию. Требуемые свойства достигаются как выбором химической природы полимерного материала, так и технологией вытяжки при производстве волокон.

Молекулярный вес волокнообразующих полимеров должен быть достаточно большим, чтобы при растяжении расплава образующееся волокно не разорвалось. Кроме того, поскольку прочность возрастает с увеличением степени кристалличности, структура и конфигурация молекулярных цепей должны быть такими, чтобы в итоге получался высококристаллический полимер. Отсюда вытекает требование, чтобы полимер, используемый для производства волокон, был линейным, молекулярная цепь не содержала боковых ответвлений, при этом повторяющиеся единицы цепи были симметричными и одинаковыми. Наличие полярных групп в полимерной цепи способствует повышению прочности, поскольку они приводят к увеличению как степени кристалличности, так и сил межмолекулярного взаимодействия.

Необходимо, чтобы ткани, изготовленные из полимерных материалов, было удобно стирать. Это зависит, прежде всего, от термических свойств материала, а именно от его температур стеклования и плавления. Полимерные ткани должны быть стойкими в различных средах, включая кислоты, основания, отбеливающие вещества, чистящие растворители и солнечный свет. И наконец, они должны быть, по возможности, не горючи и легко высушиваться.

13.15. ОСТАЛЬНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Покрyтия

Покрyтия обычно наносят на поверхности изделий, где они должны выполнять одну или несколько из перечисленных функций: 1) защищать изделия от воздействия окружающей среды, которая может привести к коррозии или иным разрушительным реакциям; 2) улучшить внешний вид изделия; 3) создать электроизолирующий слой. Во многих случаях для получения покрытий используют полимеры, большинство из которых относится к классу органических полимеров.

Покрyтия из органических веществ делятся на следующие группы: лаки, эмали, глазури и шеллак.

Многие вещества, используемые для создания покрытий, представляют собой *латексы*. Латексы — это стабильные суспензии маленьких нерастворимых полимерных частичек, диспергированных в воде. Эти материалы необычайно широко распространены, поскольку в их составе отсутствуют большие количества органических растворителей, выбрасываемых в окружающую среду. Используемые органические растворители представляют собой малолетучие органические соединения, которые образуют в атмосфере смог. Крупные потребители покрытий, такие как автомобильная промышленность, стремятся снизить потребление летучих органических растворителей согласно существующим требованиям к охране окружающей среды.

Адгезивы

Адгезивы — это материалы, используемые для соединения двух различных твердых материалов. Образование связей такого рода возможно по двум различным вариантам — механическому и химическому. При механическом

адгезивы

соединении адгезив проникает в трещины и поры на поверхности. При образовании химических связей возникают межмолекулярные связи между адгезивом и подложкой, которые могут быть ковалентными или ван-дер-ваальсовыми. Связи второго типа играют значительную роль, если в состав молекул адгезива входят полярные группы. Хотя природные адгезивы (животный клей, казеин, крахмал, смолы) продолжают использоваться во многих конкретных случаях, при создании большей части новых адгезивов применяются синтетические полимеры, включая такие материалы, как полиуретаны, полисилоксаны (силиконы), эпоксидные смолы, полиимиды, полиакрилаты и эластомеры.

Адгезивы могут использоваться для соединения самых разнообразных материалов, в частности, металлов, керамик, полимеров, композитов, кожи и т. д. Выбор адгезива зависит от таких факторов как: 1) тип соединяемых материалов и их пористости; 2) требуемые характеристики соединения (в частности от того, является ли данное соединение постоянным или временным); 3) максимальная и минимальная температуры, при которых должно эксплуатироваться соединение; 4) технологические условия создания адгезионного соединения.

Для всех, но только не для чувствительных к давлению адгезивов (которые будут обсуждаться ниже), исходный материал представляет собой маловязкую жидкость, которая должна полностью и равномерно покрыть соединяемые поверхности, что позволит обеспечить максимальное адгезионное взаимодействие. Адгезионное соединение в конечном виде создается, когда происходит переход от жидкости к твердому телу (или происходит сшивание), который может сопровождаться различными физическими процессами, например, кристаллизацией, удалением растворителя, или химическими реакциями — полимеризацией, реакцией поликонденсации (см. раздел 14.11), вулканизацией. Адгезионные соединения характеризуются такими факторами, как прочность при сдвиге, на отрыв и при разрушении.

Адгезионные соединения обладают определенными преимуществами по сравнению с соединениями других типов (например, соединениями заклепками, болтами или сваркой). К их числу относится небольшой вес соединения, возможность соединения разнородных материалов, малая толщина адгезионного слоя, лучшая усталостная прочность и низкая стоимость технологического процесса. Более того, эта технология позволяет осуществить соединение в случаях, когда требуется очень точная установка соединяемых деталей, а также когда существенную роль играет высокая скорость осуществления процесса.

Основным недостатком адгезионных соединений являются ограничения по температуре эксплуатации. Полимер сохраняет свои механические характеристики лишь в области относительно невысоких температур; прочность резко снижается с повышением температуры. Максимально допустимая температура эксплуатации для некоторых новейших полимерных материалов не превышает 300 °С.

Адгезионные соединения используются в самых различных областях — в аэрокосмической технике, в строительстве, в упаковочной отрасли промышленности в ряде товаров бытового назначения.

Особую область адгезивов составляют материалы, чувствительные к давлению (или самоадгезионные материалы). Примерами таких материалов являются самоклеящиеся ленты («скотч»), этикетки, почтовые марки. Такие материалы предназначены для того, чтобы при приложении небольшого давления они приклеивались к любой поверхности. В отличие от рассмотренных выше адгезивов, образование связей в этом случае происходит не вследствие физических превращений или химических реакций. В состав таких адгезивов входят клейкие смолы. При контакте двух поверхностей образуются маленькие фибриллы, которые связывают две поверхности и не дают им отделиться друг от друга. В качестве адгезивов, чувствительных к давлению, используют

такие полимеры, как полиакрилаты, блок-сополимеры стирола (см. раздел 13.16) и натуральный каучук.

Пленки

Полимерные материалы очень широко используются в виде тонких пленок. Толщина таких пленок составляет от 0,025 до 0,125 мм (от 0,001 до 0,005 дюйма). Эти материалы изготавливаются и используются в виде мешков для упаковки продуктов и других товаров, в качестве изделий текстильной промышленности и во множестве других вариантов. Важными характеристиками этих материалов являются низкая плотность, гибкость, высокая прочность и стойкость к раздиру, стабильность во влажной среде и под воздействием различных химических реагентов, низкая проницаемость паров воды (см. раздел 6.7). К числу полимеров, которые удовлетворяют вышеперечисленным требованиям, относятся полиэтилен, полипропилен, целлофан и ацетат целлюлозы.

Пены

Пены (пенопласты) представляют собой пластмассы, в которых содержатся относительно большие количества пор небольших размеров и газовые пузырьки в замкнутых объемах. В качестве матрицы для них используют как термопластичные, так и термореактивные полимеры. Пены могут изготавливаться на основе полиуретанов, эластомеров, полистирола, поливинилхлорида. Пенопласты обычно используют для изготовления сидений в автомобилях и мебели, а также для упаковки и в качестве тепловой изоляции.

Процесс формирования пены обычно осуществляется введением в рецептуру материала на стадии его получения вспенивающего агента, который при нагревании разлагается с образованием газообразных продуктов. Газовые пузырьки образуются по всему объему жидкой массы, а затем при охлаждении остаются внутри затвердевшего полимера, создавая структуру, напоминающую губку.

К такому же результату приводит растворение инертного газа в расплаве полимера под высоким давлением. После того как давление быстро сбрасывается, газ выделяется из раствора и формирует пузырьки и поры, которые сохраняются в твердом материале.

пены

13.16. СОВРЕМЕННЫЕ¹ МАТЕРИАЛЫ

В течение последних нескольких лет были разработаны новые полимерные материалы с уникальными свойствами или выдающимся сочетанием ценных свойств. Многие из них нашли свою нишу в новых технологиях и/или с успехом заменили другие материалы. К числу таких материалов относятся сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полимерные жидкие кристаллы и термопластичные эластомеры. Свойства этих материалов будут рассмотрены ниже.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) — это линейный полиэтилен с исключительно высоким молекулярным весом. Типичные значения \bar{M}_w этого материала составляют порядка $4 \cdot 10^6$ г/моль, что на порядок (т. е.

СВМПЭ

¹ Как уже говорилось, в английском языке для этого понятия используется многозначное определение «*advanced*», которое можно перевести на русский язык не только как «современные», но и «передовые», «выдающиеся», «новейшие», «выделяющиеся по своим свойствам» — *Примеч. перев.*

в 10 раз) превышает значения молекулярного веса полиэтилена высокой плотности. Если этот материал изготавливается в форме волокон, то макромолекулы в нем высокоориентированы. Торговая марка таких волокон *Spectra*. Ниже перечислены некоторые наиболее выдающиеся характеристики этого материала:

- 1) исключительно высокая ударная вязкость;
- 2) выдающееся сопротивление износу;
- 3) очень низкий коэффициент трения;
4. присущий этому полимеру эффект самосмазывания и отсутствие прилипания;
- 5) очень хорошая химическая стойкость по отношению к большинству обычных растворителей;
- 6) превосходные низкотемпературные характеристики;
- 7) выдающаяся способность к гашению звука и поглощению механической энергии;
- 8) прекрасные электроизоляционные и диэлектрические свойства.

Однако поскольку температура плавления этого материала низкая, его механические свойства резко снижаются с повышением температуры.

Необычное сочетание полезных свойств способствует широкому применению этого материала в различных областях, включая пуленепробиваемые жилеты, композитные армейские шлемы, лески для ловли рыбы, скользящие поверхности снегоходов, сердцевины мячей для гольфа, направляющие для боулинга, поверхности роликовых коньков, биомедицинские протезы, фильтры для крови, острия перьев в маркерах, массивные детали для ручного инструмента (для угля, зерна, цемента, гравия и т. п.), направляющие, лопасти вентиляторов, сальники для клапанов.

Жидкокристаллические полимеры

жидкокристаллические полимеры

Эти материалы (**ЖК-полимеры**) представляют собой группу сложных по своему химическому строению полимеров, которые обладают уникальными свойствами и находят многочисленные применения. Обсуждение химического строения этих полимеров выходит за рамки настоящей книги. Стоит лишь сказать, что ЖК-полимеры построены из выпрямленных, палочкообразных, жестких макромолекул. С точки зрения их молекулярного строения они не попадают ни в одну из групп традиционной классификации — жидкости, аморфные, кристаллические или полукристаллические полимеры, но должны рассматриваться как вещества, образующие особую группу материалов, находящихся в жидкокристаллическом состоянии. ЖК-полимеры в расплавленном (или жидком) состоянии ориентированы в определенном направлении, в то время как макромолекулы других полимеров ориентированы статистически. При переходе в твердое состояние это состояние преимущественной ориентации сохраняется, так что молекулы образуют упорядоченные домены с определенными характерными межмолекулярными расстояниями.

Схема, иллюстрирующая различие между жидкими кристаллами, аморфными и частично кристаллическими полимерами, как в расплаве, так и в твердом состоянии, показана на рис. 13.12. Существуют три различных типа жидкокристаллического состояния — смектический, нематический и холестерический — которые различаются по характеру ориентации и упорядоченности молекул. Однако обсуждение различных типов жидких кристаллов выходит за рамки задач настоящей книги.

Наиболее важная область применения ЖК-полимеров — это их использование в ЖК-дисплеях в электронных часах, плоских панельных экранах компьютеров и телевизоров, и других цифровых дисплеях. В этих устройствах используются жидкие кристаллы холестерического типа, которые при комнатной температуре представляют собой прозрачные и оптически анизотропные материалы.

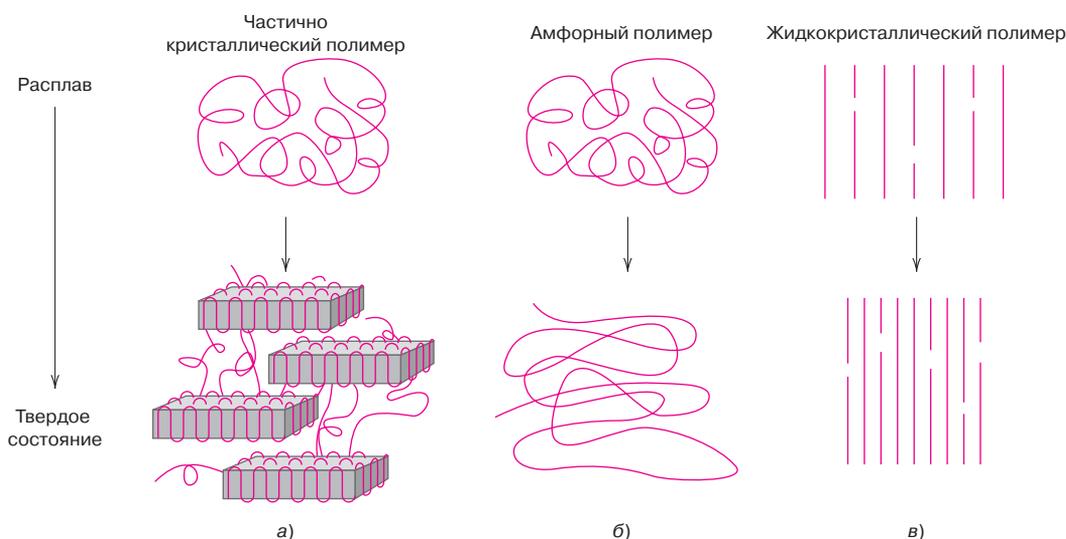


Рис. 13.12. Схематическое изображение молекулярной структуры в расплаве и в твердом состоянии для (а) частично кристаллических, (б) аморфных и (в) жидкокристаллических полимеров. (Займствовано из G.W. Calundann and M. Jaffe "Anisotropic Polymers. Their Synthesis and Properties", Chapter VII in Proceeding of the Robert A. Welch Foundation Conference on Polymer Research, 2nd Conference. Synthetic Polymers, Nov. 1982.)

тропные маловязкие жидкости. Такие дисплеи представляют собой два плоских стекла, между которыми помещен наподобие сэндвича, ЖК-полимер. На внешнюю поверхность каждого стекла нанесена прозрачная электропроводящая пленка. На этой пленке со стороны, обращенной к наблюдателю, вытравлены числовые или буквенные элементы, создающие изображение. К такому элементу изображения и противоположащей пленке (следовательно, и к локальной области между двумя стеклянными листами) прикладывается электрическое напряжение, которое вызывает разориентацию жидкокристаллических молекул в районе этого элемента, что приводит к его затемнению и в итоге создает изображение на экране.

Некоторые нематические жидкие кристаллы при комнатной температуре представляют собой твердые вещества. Прекрасное сочетание свойств и технологических характеристик этих материалов находит широкое применение в различных областях.

В частности, для этих материалов характерны следующие особенности свойств:

- 1) превосходная термическая стабильность, благодаря чему они могут использоваться до 230 °C (450 °F);
- 2) жесткость и прочность: модуль упругости этих материалов лежит в интервале между 10 и 24 ГПа ($1,4 \cdot 10^6$ – $3,5 \cdot 10^6$ psi);
- 3) высокая ударная вязкость, сохраняющаяся при охлаждении до довольно низких температур;
- 4) химическая стойкость по отношению к широкому кругу кислот, растворителей, отбеливателей;
- 5) невозгораемость, причем продукты горения сравнительно не токсичны.

Термическая стабильность и химическая инертность этих материалов объясняются исключительно большими силами межмолекулярных взаимодействий.

Что касается переработки и получения изделий из этих материалов, то здесь стоит отметить следующее:

- 1) все традиционные технологии переработки термопластов могут использоваться и для ЖК-полимеров;

- 2) усадка и образование облоя при переработке ЖК-полимеров исключительно малы;
- 3) при переработке ЖК-полимеров достигается исключительно высокая размерная стабильность изделий;
- 4) вязкость расплава невысока, что позволяет отливать тонкостенные изделия;
- 5) тепловыделение при плавлении мало, что способствует высокой скорости нагревания и охлаждения и тем самым сокращению цикла литья;
- 6) получаемые изделия обладают анизотропными свойствами, при этом молекулярная ориентация возникает вследствие течения расплава при литье.

Рассматриваемые материалы широко используются в электронной промышленности (соединительные элементы, корпуса релейных устройств и конденсаторов, держатели и т. д.), в медицине (при изготовлении деталей, подлежащих многократной стерилизации), а также фотокопировальных устройствах и для изготовления деталей оптико-волоконных линий связи.

Термопластичные эластомеры

термопластичные эластомеры

Термопластичные эластомеры (ТЭП) — это своеобразный класс полимерных материалов, которые при комнатной температуре ведут себя как типичные эластомеры (или резины), хотя по своей природе это термопластичные материалы (раздел 4.9). В отличие от них большинство рассматривавшихся выше эластомеров принадлежат к классу терморезиновых полимеров, поскольку они сшиваются в процессе вулканизации.

Из различных вариантов ТЭП наиболее широко известны и широко используются блок-сополимеры, построенные из блоков жестких и твердых термопластов (обычно полистирола С), чередующихся с блоками мягких и гибких каучукоподобных полимеров (обычно полибутадиена Б или полиизопрена И). В традиционных ТЭП жесткие полимерные блоки располагаются по концам цепи, а мягкий центральный блок образован эластомером. Эти ТЭП имеют химическое строение, показанное на рис. 13.13, и часто называются стирольными блок-сополимерами.

При повышенных температурах мягкие аморфные центральные (полибутадиеновый или полиизопреновый) блоки обеспечивают высокоэластическое поведение материала. При температурах, лежащих ниже температуры размягчения T_m жестких концевых блоков (полистирола), эти блоки, принадлежащие многочисленным соседним цепям, агрегируются и образуют жесткие домены, которые играют роль «физических сшивок», фиксирующих цепи так, что сегментальное перемещение мягких блоков становится невозможным. Такие физические узлы во многих отношениях играют ту же роль, что химические сшивки в терморезиновых эластомерах.

Схема, изображающая структуру такого ТЭП, показана на рис. 13.14.

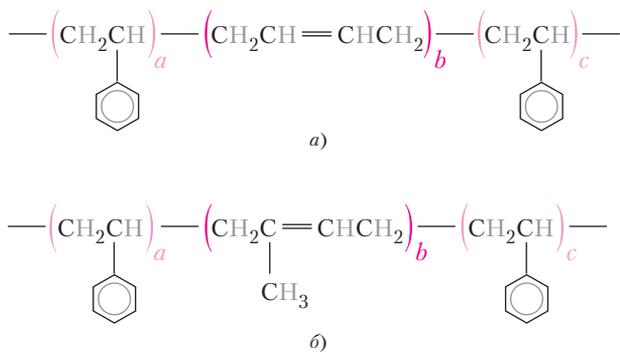


Рис. 13.13. Химическое строение (а) стирол-бутадиен-стирольного С-Б-С и (б) стирол-изопрен-стирольного С-И-С блок-сополимеров

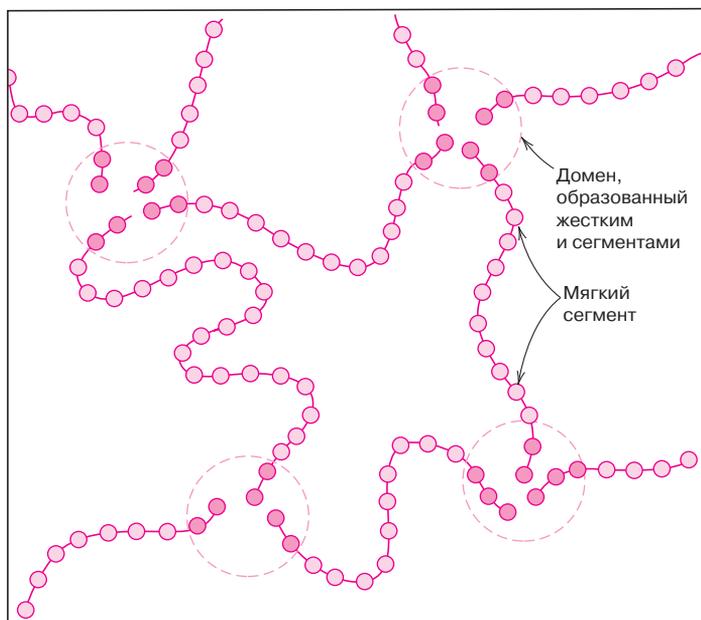


Рис. 13.14. Схема, иллюстрирующая структуру термопластичного эластомера. Структура системы образована «мягкими» (полибутадиеновыми или полиизопреновыми) блоками, находящимися в центре цепи, и «жесткими» (полистирольными) доменами, находящимися на концах цепей, которые при комнатной температуре играют роль физических сшивок. (Займствовано из *The Science and Engineering of Materials, fifth edition by ASKELAND/PHULE 2006*. Воспроизведено с разрешения *Nelson, division of Thomson Learning*)

Модуль упругости термоэластопластов может варьироваться: увеличение относительного содержания мягких сегментов в цепи приводит к понижению модуля с соответствующим уменьшением жесткости. Температурный интервал эксплуатации ТЭП лежит между температурой стеклования мягких блоков и температурой размягчения жестких блоков. Для стирольного блок-сополимера этот интервал составляет от $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-95\text{ }^{\circ}\text{F}$) до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($212\text{ }^{\circ}\text{F}$).

Следует также добавить, что кроме стирольных блок-сополимеров, существуют ТЭП и другого строения, например, основанные на использовании полиолефинов, сополиэфиров, термопластичных полиуретанов и эластомерных полиамидов.

Основное преимущество ТЭП по сравнению с терморезистивными эластомерами состоит в том, что в области выше температуры размягчения жесткого компонента они плавятся (т. е. сетка, образованная физическими узлами связей, разрушается). Поэтому они могут перерабатываться всеми традиционными методами, используемыми для термопластов (т. е. литьем под давлением, раздувом и т. д. — см. раздел 14.13). Терморезистивные материалы не плавятся и, следовательно, перерабатываются с большими трудностями. Поскольку процесс плавления–отверждения обратим и может быть повторен несколько раз для ТЭП, изделия из этого материала могут быть повторно переработаны с целью получения отливок иной формы.

Другими словами, эти материалы могут подвергаться повторной переработке, в то время терморезистивные полимеры в основном не могут перерабатываться в изделия повторно. Отходы производства ТЭП также могут быть вновь переработаны, что в итоге приводит к снижению общей стоимости изделий. И наконец, при переработке ТЭП может быть осуществлен более тщательный контроль размеров изделий, не говоря уже о меньшей плотности ТЭП.

В очень многих случаях ТЭП с успехом заменяют традиционные эластомеры. Типичные области применения этих материалов: наружная отделка автомобилей (включая бамперы, приборные панели), компоненты внутренней отделки автомобилей (электрическая изоляция, соединительные трубки, сальники), подошвы и задники обуви, спортивные товары (камеры футбольных мячей), барьерные пленки, используемые в медицине, защитные покрытия, а также элементы уплотнительных устройств, набивок и адгезивов.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Сплавы железа

По своему составу все композиции на основе металлов делятся на сплавы на основе железа и цветные металлы. К сплавам на основе железа (сталям и чугунам) относятся те, в которых железо является основным компонентом. В большинстве сталей содержание углерода не превышает 1 %вес. В состав сталей входят также другие элементы, которые повышают чувствительность стали к термической обработке (и соответствующему улучшению механических свойств), придают им стойкость к коррозии и т. д. Наиболее часто встречающиеся варианты сплавов на основе железа — это черные металлы, высокопрочные малоуглеродистые сплавы, среднеуглеродистые стали, инструментальные и нержавеющие стали.

В чугунах содержание углерода более высокое, обычно от 3,0 до 4,5 %вес. В их состав входят другие элементы, в частности, кремний. В этих материалах большая часть углерода существует в форме графита, а не цементита. Наиболее распространены чугуны четырех основных типов — серый, с чугуном в шаровидной форме, ковкий и чугун с графитом в компактной форме. Чугуны трех последних типов могут перерабатываться методомковки.

Цветные металлы

Все остальные металлические сплавы попадают в разряд цветных металлов, которые, в свою очередь, делятся на различные группы в соответствии с тем базовым металлом, который образует сплав. В настоящей главе обсуждались составы, типичные свойства и области применения различных сплавов на основе меди, алюминия, магния, титана, никеля, свинца, олова, циркония и цинка. Рассматривались также так называемые суперсплавы и благородные металлы.

Стекла

Стеклокерамики

В настоящей главе также обсуждались различные типы керамических материалов. Наиболее известны стекла, которые представляют собой некристаллические силикаты, содержащие различные оксиды. Важнейшей характеристикой этих материалов является их оптическая прозрачность.

Стеклокерамики вначале получают по технологии формования стекла, а затем подвергают кристаллизации.

Материалы на основе глин

Глины представляют собой основной материал для производства фаянса и фарфора, а также различных конструкционных материалов. При обжиге изделий из глины в них могут добавляться различные ингредиенты для придания материалам различных свойств.

Огнеупоры

Материалы, которые предназначены для работы при повышенных температурах и, часто, в активной внешней среде, называются огнеупорными керамиками. При этом также важны их теплозащитные свойства. Исходя из их состава и области применения, огнеупоры делятся на четыре основных категории: огнеупорные глины, кремнезем, основные огнеупоры и огнеупорные материалы специального назначения.

Абразивы

Поскольку керамики представляют собой жесткие и твердые материалы, их используют для создания режущего, измельчающего и полирующего инструмента для обработки более мягких материалов. К числу абразивов относятся: алмазы, карбид кремния, карбид вольфрама, корунд и кремнеземный песок.

Абразивы могут использоваться в форме отдельных гранул, а также быть нанесены на абразивные круги, или наждачную бумагу.

Цементы

Неорганические цементы при смешении с водой образуют пастообразные среды, которые легко принимают любую заданную форму. В результате химических реакций при повышенных температурах эта среда густеет и отверждается. Из ряда водных цементов наиболее широко известен портландцемент, отверждение которого состоит в реакции гидратации.

Керамики с особыми свойствами

Во многих современных технологиях используются новейшие высококачественные керамики, которые обладают уникальными механическими, химическими, электрическими, магнитными и оптическими свойствами и их требуемым сочетанием. В настоящей главе обсуждались следующие керамики с особыми свойствами: пьезокерамические материалы, микроэлектромеханические системы и керамические шарики для подшипников.

Алмаз и графит

Описаны свойства и некоторые области применения алмаза и графита. Алмаз — это ювелирный камень, а также материал, который благодаря своей твердости используется для создания режущего и дробящего инструмента при обработке более мягких материалов. В настоящее время алмаз удается производить в виде тонких пленок.

Слоистая структура графита обуславливает его прекрасные антифрикционные свойства и относительно высокую электропроводность. Другие полезные свойства графита — его высокая прочность, химическая стабильность при повышенных температурах и в неокислительных средах.

Пластмассы

Обсуждены различные типы и области применения полимерных материалов. Широко известна группа пластмасс, которая включает такие материалы, как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, фторопласты, эпоксидные смолы, фенольные смолы и полиэферы.

Эластомеры

Еще одной группой полимеров являются эластомеры — материалы, в которых могут развиваться огромные упругие деформации. Большую часть эластомеров составляют сополимеры. К числу эластомеров относится также неорганический полимер — кремнийорганический каучук.

Волокна

Многие полимерные материалы могут вытягиваться в волокна, которые используются, главным образом, в текстильной промышленности. Для этих материалов особо важное значение имеют их механические, термические и химические свойства.

Остальные области применения

К числу других областей применения полимерных материалов относятся покрытия, адгезивы, пленки и пены.

Современные полимерные материалы

В настоящей главе рассматриваются три выдающихся по своим характеристикам типа полимерных материалов — сверхвысокомолекулярный полиэтилен, жидкокристаллические полимеры и термопластичные эластомеры. Все эти материалы обладают необычными свойствами и используются в новейших технологиях.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Абразивы	Пена
Адгезивы	Пластичный (шаровидный) чугун
Белый чугун	Пластмассы
Бронза	Сварочная (мягкая) сталь
Волокна	Сверхвысокомолекулярный полиэтилен
Высокопрочные малоуглеродистые стали	Серый чугун
Жидкокристаллические полимеры	Стеклокерамика
Кальцинирование	Стальные сплавы
Ковкий чугун	Термопластичные эластомеры
Конструкционные материалы на основе глины	Удельная прочность
Латунь	Фарфор и фаянс
Микроэлектромеханические системы	Цветные металлы
Нержавеющая сталь	Цемент
Обжиг	Черные металлы
Огнеупорная керамика	Чугун
Оптические волокна	Чугун с графитом в компактной форме

ЛИТЕРАТУРА

ASM Handbook, Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1990.

ASM Handbook, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Billmeyer, F.W., Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 1984.

Davis, J.R., *Cast Irons*, ASM International, Materials Park, OH, 1996.

Engineered Materials Handbook, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Metals Park, OH, 1988.

Engineered Materials Handbook, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Frick, J. (Editor), *Woldman's Engineering Alloys*, 9th edition, ASM International, Materials Park, OH, 2000.

Harper, C.A. (Editor), *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 4th edition, McGraw-Hill Professional Book Group, New York, 2002.

Henkel, D.P. and A.W. Pense, *Structures and Properties of Engineering Materials*, 5th edition, McGraw-Hill, New York, 2001.

Hewlett, P.C., *Lea's Chemistry of Cement & Concrete*, 4th edition, Butterworth-Heinemann, Woburn, UK, 2004.

Metals and Alloys in the Unified Numbering System, 10th edition, Society of Automotive Engineers, and American Society for Testing and Materials, Warrendale, PA, 2005.

Worldwide Guide to Equivalent Irons and Steels, 5th edition, ASM International, Materials Park, OH, 2006.

Worldwide Guide to Equivalent Nonferrous Metals and Alloys, 4th edition, ASM International, Materials Park, OH, 2001.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Сплавы на основе железа

13.1. а) Приведите три причины, почему сплавы на основе железа столь широко используются.

б) Укажите три основных особенности сплавов на основе железа, которые ограничивают их применение.

13.2. Рассчитайте объемное содержание графита V_{Gr} в чугуне, содержащем 2,5 %вес. углерода, принимая, что весь углерод существует в форме графита. Значения плотности феррита и графита равны 7,9 и 2,3 г/см³ соответственно.

13.3. Сопоставьте серый и ковкий чугуны с точки зрения их а) состава и режима термиче-

ской обработки; б) микроструктуры; в) механических свойств.

13.4. Можно ли получить ковкий чугун в виде изделий с большим поперечным сечением? Почему да или почему нет?

Цветные металлы

13.5. Почему заклепки из алюминиевого сплава 2017 необходимо перед употреблением выдерживать на холоде?

13.6. Опишите характерные особенности, ограничения и области применения следующих типов

материалов: титановых сплавов, жаропрочных сплавов, сверхсплавов и благородных металлов.

Стекла

Стеклокерамика

13.7. а) В чем состоит процесс кристаллизации?

б) Перечислите два характерных свойства материала, которые могут быть улучшены путем кристаллизации.

Огнеупоры

13.8. Определите максимальную температуру, до которой могут использоваться огнеупорные материалы на основе оксидов магния и алюминия до появления жидкой фазы следующих составов:

а) шпинель на основе оксида магния состава 88,5 %вес. MgO – 11,5 %вес. Al₂O₃;

б) шпинель (композиция из оксидов магния и алюминия) состава 75 %вес. MgO – 25 %вес. Al₂O₃.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Сплавы на основе железа

Цветные металлы

13.ТР1. Ниже приведен список ряда металлов и сплавов:

- Черный металл
- Латунь
- Серый чугун
- Платина
- Нержавеющая сталь
- Сплав на основе титана
- Магний
- Цинк
- Инструментальная сталь
- Алюминий
- Вольфрам

Выберите из этого списка один или несколько материалов, которые бы наилучшим образом отвечали условиям применения при изготовлении перечисленных ниже изделий и укажите, по крайней мере, одну причину, обосновывающую ваш выбор:

- а) корпус двигателя внутреннего сгорания;
- б) теплообменник для конденсации водных паров;
- в) лопасти турбины реактивного двигателя;
- г) режущая кромка сверла;
- д) криогенный (т. е. предназначенный для работы при низких температурах) контейнер;
- е) пиротехнические устройства (для факелов и фейерверков);

Для ответа на эти вопросы обратитесь к рис. 10.24

13.9. Определите массовые доли жидкости в следующих огнеупорных глинах, нагретых до 1600 °С (2910 °F):

- а) 25 %вес. Al₂O₃ – 75 %вес. SiO₂;
- б) 45 %вес. Al₂O₃ – 55 %вес. SiO₂.

Эластомеры

Волокна

Остальные области применения

13.10. Кратко опишите различия химического строения кремнийорганического полимера и других полимерных материалов.

13.11. Опишите пять наиболее важных свойств полимерных материалов, которые позволяют получать из них тонкие пленки.

ж) материал для изготовления высокотемпературной печи, предназначенный для работы в окислительной атмосфере.

13.ТР2. Укажите, какой (какие) из приведенных ниже сплавов могут быть упрочнены путем термической обработки, или деформирования на холоде, или обоими способами одновременно: нержавеющая сталь марки 410, сталь марки 4340, чугун марки F10004, патронная латунь марки C26000, алюминиевый сплав 356,0, магниевый сплав ZK60A, сплав на основе титана марки R56400, алюминиевый сплав 1100 и цинк.

13.ТР3. Оцените целесообразность применения методов холодной и горячей обработки применительно к следующим металлам и сплавам, основываясь на их устойчивости к окислению, величине предела текучести и хрупкости: платина, молибден, свинец, нержавеющая сталь 304 и медь.

Полимеры

13.ТР4. а) Перечислите достоинства и недостатки применения прозрачных полимерных материалов для изготовления линз для очков;

б) укажите, какие свойства (кроме прозрачности) материала важны для указанного выше применения;

в) перечислите, какие три полимерных материала могут быть потенциальными кандидатами для изготовления линз и, в соответствии с вопросом пункта (б), укажите свойства этих материалов.

13.ТР5. Напишите отчет, в котором бы предлагалась замена металлических деталей автомобилей на полимеры и композиционные материалы.

При этом обратите внимание на следующие вопросы: 1) какие детали в автомобилях (например, коленчатые валы) в настоящее время изго-

тавливаются из полимеров или композиционных материалов; 2) отметьте, какие материалы (например, полиэтилен высокой плотности) уже используются в настоящее время; 3) какой смысл в предложенных вами заменах.

Глава 14. Синтез, производство и переработка материалов



Фотографии, на которых показаны алюминиевые банки для прохладительных напитков на различных стадиях производства. Исходным материалом для формования банок служит лист, изготовленный из алюминиевого сплава. Технологический процесс состоит из операций растяжения, придания заданной формы, отделки, очистки, декорирования, образования голышка и фланца. (*PEPSI* — зарегистрированная торговая марка *PepsiCo, Inc.* Воспроизводится с разрешения)

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА, ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРЕРАБОТКИ?

Процессы производства и переработки материала существенно влияют на свойства конечных изделий. Так, например, в разделе 11.8 отмечалось, что некоторые стали в процессе термической обработки могут становиться хрупкими. Некоторые нержавеющие стали, если их выдерживать при повышенной температуре в течение длительного времени, могут оказаться чувствительными к межструктурной коррозии (раздел 16.7). Обла-

сти, примыкающие к сварным швам, вследствие нежелательных процессов микроструктурных превращений оказываются ослабленными и менее пластичными (раздел 14.4.).

По всем этим причинам необходимо, чтобы инженер понимал, к чему могут привести процессы изготовления и переработки материала, с тем, чтобы уметь предотвращать нежелательные последствия технологических операций.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Назовите и опишите четыре процесса, которые используются для обработки металлических сплавов.
2. Назовите и опишите пять различных вариантов технологии литья.
3. Объясните цели и опишите процедуры следующих операций термической обработки: отжиг в ходе технологического процесса, отжиг с целью устранения напряжений, нормализация, полный отжиг и сфероидизация.
4. Определите, что такое восприимчивость к упрочнению.
5. Опишите профиль изменения твердости для стального цилиндрического образца, в котором вначале была создана аустенитная структура, а затем была осуществлена закалка; для данного материала известна кривая, характеризующая способность к упрочнению, а также известна зависимость скорости закалки от диаметра образца.
6. Назовите и опишите пять методов формования, используемых для изготовления изделий из стекла.
7. Кратко опишите и объясните процедуру, при которой стеклянные изделия подвергаются процессу термического отпуска.
8. Кратко опишите процессы, которые происходят при сушке и обжиге глиняных керамических изделий.
9. Кратко опишите и представьте в виде диаграммы процесс спекания порошков в монолитные образования.
10. Кратко опишите процессы полиприсоединения и поликонденсации при синтезе полимеров.
11. Назовите пять типов добавок к полимерам и для каждой из них укажите, каким образом они модифицируют свойства полимера.
12. Назовите и кратко опишите пять технологических процессов получения изделий из полимерных материалов.

14.1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы производства — это те методы, с помощью которых материалы формируются в изделия, которые могут быть использованы на практике. В некоторых случаях в процессе переработки оказывается необходимым подвергнуть изделия тем или иным методам обработки с целью придания материалу требуемых свойств. И наконец, целесообразность применения того или иного материала диктуется экономическими соображениями относительно выбора способа производства и переработки.

В настоящей главе будут рассмотрены различные варианты технологических операций, которые применяются при производстве и переработке металлов, керамики и полимеров (а также в процессах синтеза полимеров).

ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ МЕТАЛЛОВ

Производству изделий из металлов предшествуют такие технологические операции, как очистка, сплавление и стандартные операции термической обработки, направленные на получение материала с заданными свойствами.

Формование и производство изделий из металлов включают такие процессы, как литье, порошковая металлургия, сварка и механическая обработка. Очень часто получение конечного изделия требует выполнения нескольких из перечисленных операций. Выбор метода формования зависит от ряда факторов. Наиболее важным из них являются свойства металла, а также размер и форма получаемого изделия и, конечно, цена.

Методы формования изделий из металлов классифицируются согласно схеме, представленной на рис. 14.1.

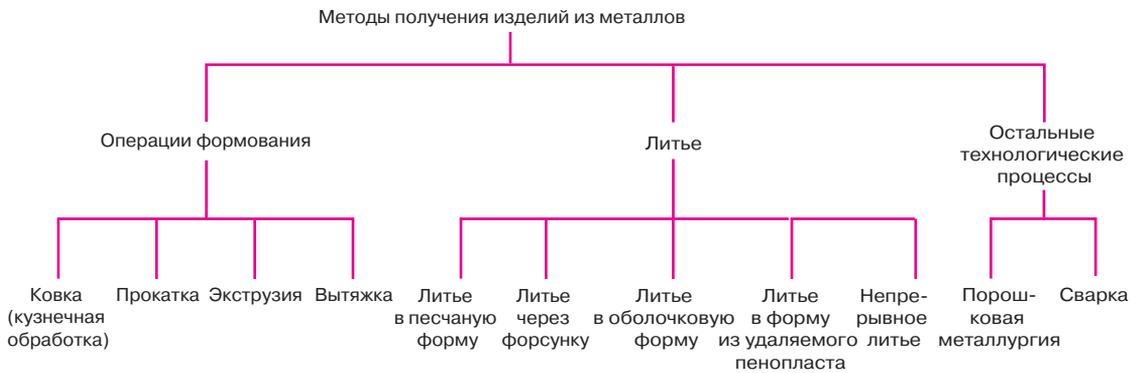


Рис. 14.1. Классификация методов, используемых для получения изделий из металлов, которые рассматриваются в настоящей главе

14.2. ОПЕРАЦИИ ФОРМОВАНИЯ

Операции формования (ковка, прокатка, экструзия, вытяжка) состоят в том, что путем пластических деформаций изменяется форма металлической заготовки. Конечно, все эти операции происходят под действием внешней силы, при приложении которой напряжения должны превысить предел текучести материала. Большинство металлических материалов могут подвергаться таким операциям: поскольку они в большей или меньшей степени пластичны, в них могут создаваться постоянные деформации без образования трещин или разрушения.

Если деформирование осуществляется в области температур, лежащих выше температуры рекристаллизации, то такой процесс называется **горячей обработкой** металла (раздел 8.13); в противном случае говорят о холодной обработке. Для большинства металлов пригодна обработка обоих типов. При высокотемпературной обработке возможно неоднократное повторение больших деформаций, поскольку материал остается мягким и пластичным. При этом энергетические затраты меньше, чем при холодной обработке. Однако для многих металлов пребывание при высокой температуре сопряжено с окислением поверхности, что приводит к потерям материала и ухудшению качества поверхности изделия.

При **холодной обработке** происходит увеличение прочности материала, но за счет потери пластичности, поскольку металл претерпевает деформационное упрочнение. Преимущество холодной обработки состоит в сохранении высокого качества поверхности, повышении прочности и возможности регулировать механические свойства материала и лучших возможностях контролировать точные размеры конечного изделия. В действительности, полная деформация осуществляется посредством серии шагов, на каждом из которых заготовка деформируется на сравнительно небольшую величину, и затем материал подвергается отжигу (раздел 14.5). Однако в целом это не очень удобный и дорогостоящий процесс. Операции формования схематично представлены на рис. 14.2

Ковка

При **ковке** исходная заготовка в виде единого и обычно нагретого куска металла деформируется последовательными ударами или непрерывным сжатием. Ковка осуществляется либо в открытой, либо в замкнутой форме. При ковке в замкнутой форме усилие прикладывается к одной или большему числу полуформ, имеющих конфигурацию изделия, которое требуется получить, так что металл деформируется между полуформами (рис. 14.2, а). В открытой форме две граничные поверхности имеют одинаковую простую

горячая обработка

холодная обработка

КОВКА

конфигурацию (например, это могут быть параллельные плоскости или полусферы). Этот вариант процессаковки обычно применяют для обработки крупных заготовок. Откованные изделия обладают прекрасной мелкозернистой структурой и наилучшим сочетанием механических свойств. Типичные изделия, получаемые таким методом, — это гаечные ключи, автомобильные коленчатые и соединительные валы.

Прокатка

прокатка

Прокатка является наиболее распространенным способом деформирования заготовок, состоящим в пропускании металлической заготовки между двумя валками. При этом на металл действуют сжимающие усилия от валков, приводящие к уменьшению толщины заготовки. Низкотемпературная прокатка может использоваться для производства листов, полос, фольги с очень высоким качеством поверхности. Изделия с круглым поперечным сечением, а также профили и железнодорожные рельсы получают, используя фигурные валки.

Экструзия

экструзия

В процессе **экструзии** металлический стержень продавливается через насадку под действием сжимающей силы, приложенной к поршню. Экструдированное изделие принимает заданную форму, поперечное сечение уменьшается. Методом экструзии получают цилиндрические и трубные изделия, которые могут иметь довольно сложный профиль поперечного сечения. Этим методом также получают бесшовные трубы.

Вытяжка

вытяжка

Процесс **вытяжки** состоит в том, что металлическая заготовка протягивается через головку конусообразной формы с помощью усилия, прикладываемого к концу заготовки. В результате достигается уменьшение площади поперечного сечения с соответствующим увеличением длины. В целом вытяжка мо-

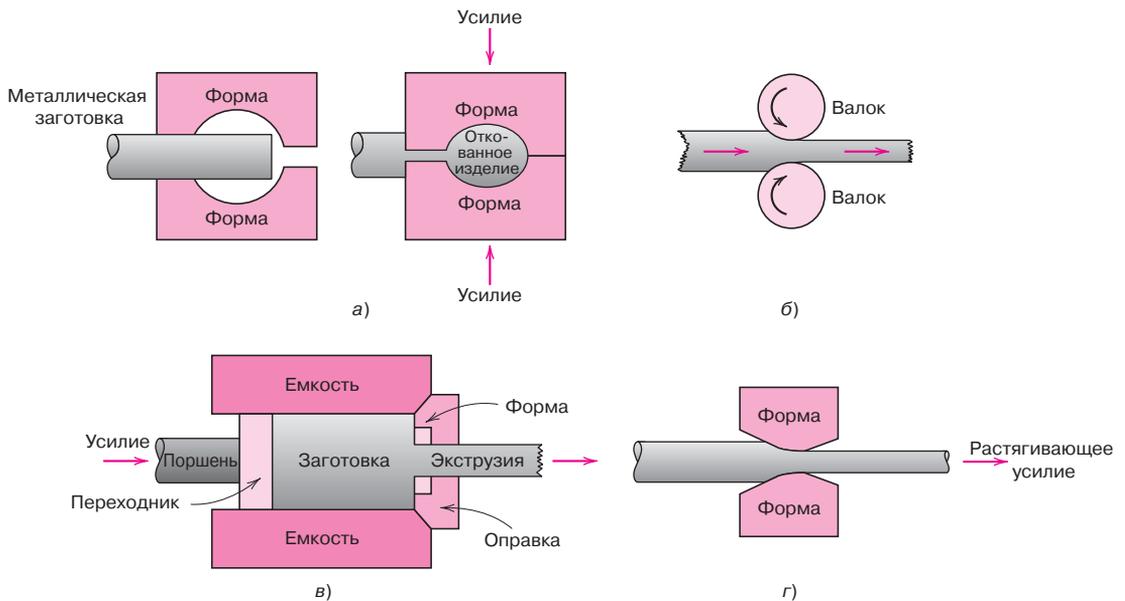


Рис. 14.2. Деформация металла при (а) ковке; (б) прокатке, (в) экструзии (г) вытяжке

жет осуществляться путем нескольких повторяющихся операций протяжки через последовательно расположенные головки. Таким способом обычно получают стержни, проволоку и трубные изделия.

14.3. ЛИТЬЕ

Литье представляет собой технологический процесс, в котором полностью расплавленный металл выливается в полость формы требуемого вида. После застывания металл сохраняет заданную форму, если не считать определенной усадки.

Технология литья применяется в следующих случаях:

- 1) конечное изделие столь велико или его форма столь сложна, что применение любого иного метода его получения оказалось бы практически невозможным;
- 2) данный сплав обладает столь низкой пластичностью, что использование методов низко- или высокотемпературного деформирования для получения изделий оказывается невозможным;
- 3) оформление методом литья оказывается наиболее экономически оправданным по сравнению с другими методами.

Следует также отметить, что заключительным этапом в процессе очистки даже пластичных металлов может быть именно операция литья.

Возможны различные варианты осуществления процесса литья — литье в песчаную форму, через форсунку, в оболочковую форму, в форму с удаляемым пенопластом, а также непрерывный процесс литья. Ниже будет дано только очень краткое описание этих методов.

Литье в песчаную форму

Это наиболее распространенный способ литья. Для изготовления формы по этой технологии используется кремнеземный песок. Две половины формы создаются прессованием песка вокруг образца отливаемого изделия. Важным элементом формы является *литниковая система*, обеспечивающая подачу расплавленного металла и призванная минимизировать возможные дефекты. Этим методом получают блоки цилиндров автомобильных двигателей, пожарные гидранты и крупногабаритные фитинги для соединения труб.

Литье через форсунку

При этом способе литья расплавленный металл подается в форму через форсунку под давлением с относительно высокой скоростью, причем застывание происходит под давлением. Форма собирается из двух металлических частей, при соединении которых внутренняя полость соответствует форме изделия. После завершения отверждения форма раскрывается, и готовое изделие извлекается из нее. При реализации этого метода литья возможно осуществление процесса с высокой скоростью, что делает этот метод сравнительно дешевым. При этом одна форма может использоваться для получения нескольких тысяч отливок. Однако на практике эта технология применяется для литья сравнительно мелких изделий из цинка, алюминия или магния — материалов, у которых температура плавления достаточно низкая.

Литье в оболочковую форму

При литье в оболочковую форму (иногда называемую формой с выплавляемым воском) образец изготавливается из воска или пластмассы с низкой температурой плавления. Вокруг образца заливается жидкая глина, которая затвердевает, образуя форму, или оболочку. Для этой цели часто используют алебастр. Затем форму нагревают, так что образец расплавляется и вытекает

из формы, оставляя пустую полость, соответствующую требуемой форме изделия.

Эта технология применяется тогда, когда необходимо строго соблюдать заданные размеры, воспроизводимость тонких деталей изделия и очень хорошее качество поверхности. Например, эта технология применяется в ювелирном деле, при изготовлении зубных коронок и инкрустаций. Этот метод также применяют при формировании лопастей газовых турбин и крыльчатки в реактивных двигателях.

Литье в форму с удаляемым пенопластом

Этот метод представляет собой вариант технологии литья в оболочковую форму. В этом случае для изготовления образца-заготовки используют пенопласт, который получают из вспениваемых полистирольных гранул: при нагревании они образуют пенопласт и соединяются в единое целое, образуя заготовку требуемой конфигурации. В альтернативном варианте требуемая форма может быть получена из листов, которые соединяются между собой клеем. Затем вокруг заготовки насыпают кремнеземный песок, так что получается форма. Когда расплавленный металл подается в форму, он замещает образец, который устраняется испаряясь. Спрессованный песок остается на своем месте, так что после застывания металл принимает заданную форму отливаемого изделия.

Используя описанную технологию, удается получать изделия сложной конфигурации с минимальными допусками по размерам. По сравнению с песчаными формами, данная технология проще, процесс осуществляется быстрее и его стоимость ниже. Кроме того, при этом снижается количество отходов.

Рассматриваемый метод литья наиболее часто применяют для получения изделий из чугуна и алюминиевых сплавов. Этим методом получают блоки автомобильных двигателей, головки цилиндров, коленчатые валы, блоки двигателей морских судов и рамы электродвигателей.

Непрерывное литье

На заключительной стадии процесса очистки многие металлы отливаются в формы, в которых они получают в виде больших чушек. Эти заготовки на стадии первичной обработки подвергаются горячей прокатке. В результате этого получают листы или слябы, которые более удобны для осуществления дальнейших вторичных операций формования (т. е. ковки, экструзии или вытяжки).

Операции литья и прокатки могут быть объединены в *непрерывный процесс*. При этом очищенный и расплавленный металл выливается непосредственно на ленту, образуя заготовку с прямоугольным или круглым поперечным сечением. Охлаждение происходит при прохождении через формующую головку, охлаждаемую водой, где заготовке придается требуемое поперечное сечение. Композиционный состав и механические свойства при этом оказываются более однородными по сравнению со свойствами заготовок, отливаемых в виде чушек. При этом непрерывный процесс легко поддается автоматизации и оказывается более эффективным по сравнению с другими технологиями литья.

14.4. ОСТАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Порошковая металлургия

Еще одна из возможных технологий производства материалов состоит в том, что исходный порошкообразный материал сжимается и затем подвергается

термической обработке с тем, чтобы сделать заготовку более плотной. Соответственно, этот процесс называется **порошковой металлургией**. Эта технология позволяет получать практически непористый материал со свойствами, почти эквивалентными свойствам блочного металла. Достижение таких характеристик обеспечивается диффузионными процессами, протекающими при повышенных температурах.

Рассматриваемый метод особенно подходит для получения изделий из материалов с очень низкой пластичностью, поскольку при объединении мелких частичек достаточны очень небольшие пластические деформации. Металлы с очень высокой температурой плавления трудно расплавить и формовать из них изделия методом литья. Поэтому использование метода порошковой металлургии оказывается в этом случае весьма важным. При этом оказывается возможным и экономически целесообразным получать этим методом изделия с очень жесткими допусками на размеры (например, втулки и зубчатые колеса).

**порошковая
металлургия**

Контрольный вопрос 14.1

- а) Укажите два преимущества порошковой металлургии по сравнению с литьем.
- б) Укажите два недостатка этого метода.

Сварка

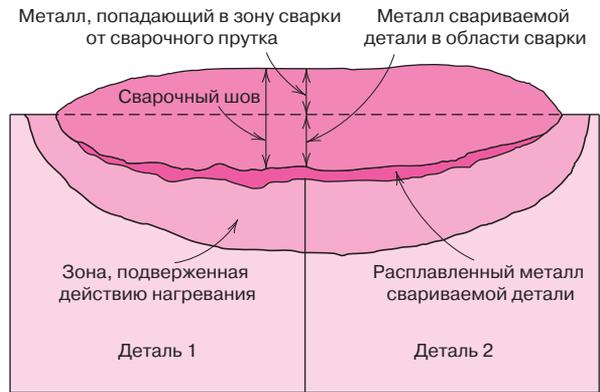
В некотором смысле **сварку** также можно отнести к способам производства изделий из металлов. Операция сварки состоит в том, что два или большее количество отдельных элементов соединяются в одну деталь, которую невозможно или слишком дорого произвести в одну стадию. Сваривать можно как однородные, так и разные металлы. Образующееся соединение имеет металлургическую, а не механическую природу (в отличие от соединения заклепками или болтами), и до известной степени обусловлено диффузионными процессами. Существует множество различных методов сварки, включая сварку в электрической дуге, в газовом пламени, а также соединение наплавленной медью (омеднение) или припоем.

При сварке в электрической дуге или в газовом пламени соединяемые детали и добавляемый материал (т. е. сварочный пруток) нагреваются до достаточно высокой температуры с тем, чтобы расплавить металлы. При последующем затвердевании материал, попадающий в зону сварки от электрода, образует проплавленный шов, соединяющий свариваемые детали. При этом в области, примыкающей к сварному шву, могут происходить микроструктурные превращения с соответствующими изменениями свойств материала. Эта область рассматривается как *зона, подверженная нагреванию* (аббревиатура *HAZ* — *heat-affected zone*). К числу возможных изменений, происходящих в этой зоне, относятся следующие:

1. Если исходные заготовки ранее подвергались механической обработке на холоде, то в нагреваемой при сварке зоне возможно протекание процессов рекристаллизации и роста зерен, и, как следствие этого, снижение прочности, твердости и пластичности материала. Зона, подверженная нагреванию при сварке, схематично показана на рис. 14.3.
2. При охлаждении в области сварки возникают остаточные напряжения, которые ослабляют соединение.
3. При сварке сталей температура в этой зоне достигает такого уровня, что образуется аустенитная структура. Микроструктура материала, получаемая при охлаждении изделия до комнатной температуры, зависит от скорости охлаждения и состава сплава. При сварке обычных черных металлов чаще образуются перлитная и проэвтектоидная фазы. Однако при сварке легированных сплавов одним из элементов

сварка

Рис. 14.3. Схема, показывающая разрез детали в области сварного шва с образованием различных структурных зон в его окрестности. (Заимствовано из *Iron Casting Handbook*, C.F. Walton and T.J. Opar (Editors), 1981.)



микроструктуры может оказаться мартенсит, что нежелательно из-за его хрупкости.

4. Сварка некоторых нержавеющих сталей может повысить их чувствительность к внешним воздействиям и сделать их восприимчивыми к межкристаллитной коррозии (как это описано в разделе 16.7).

Новая технология основана на методе сварки в луче лазера, т. е. хорошо сфокусированный и достаточно мощный луч лазера служит источником подачи тепла в зону сварки. Лазерный луч расплавляет основной металл, и после застывания образуется сварной шов. Некоторые преимущества такой технологии сводятся к следующему:

- 1) это бесконтактный процесс, что исключает механические деформации свариваемых деталей;
- 2) процесс происходит быстро и может быть автоматизирован;
- 3) энергия, поступающая в зону сварки, минимальна, что способствует уменьшению зоны, подверженной действию нагрева;
- 4) сварной шов может быть минимальных размеров, и нанесен очень точно;
- 5) метод применим для сварки самых разнообразных металлов и сплавов;
- 6) в сварном шве отсутствуют поры, и его прочность не уступает, а иногда и превышает прочность основного металла.

Сварка лучом лазера довольно широко применяется в автомобильной и электронной промышленности, где особенно желательны высокое качество и скорость сварки.

Контрольный вопрос 14.2

В чем состоят принципиальные различия между сваркой, омеднением и соединением припоем?

Возможно, вам понадобится проконсультироваться с посторонним источником.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МЕТАЛЛЫ

В предшествующих главах рассматривались различные явления, происходящие в металлах при повышенных температурах, — например, рекристаллизация и разложение аустенита. Эти явления эффективно воздействуют на изменение механических характеристик при надлежащем выборе режима термической обработки материала. Такие меры воздействия на металлы являются обычной производственной практикой. Поэтому ниже будут рассмотрены такие процедуры термической обработки металлов, как отжиг и тепловое воздействие.

14.5. ОТЖИГ

Под **отжигом** имеется в виду такая технологическая процедура, как длительная выдержка материала при повышенной температуре с последующим медленным охлаждением. Основными целями отжига являются: 1) снижение напряжений; 2) увеличение мягкости, пластичности и ударной вязкости; и/или 3) образование особой микроструктуры в материале. Возможно осуществление различных режимов отжига, которые различаются по производимым им изменениям, сводящимся к влиянию на микроструктуру материала и, как следствие, на его механические свойства.

отжиг

Отжиг в ходе технологического процесса

Технологический отжиг — это способ термической обработки металла, направленный на устранение последствий деформирования материала на холоде, т. е. приводящий к снижению жесткости и возрастанию пластичности деформационно-упрочненного металла. Этот метод обычно используется в процессах получения изделий, требующих создания больших пластических деформаций, которые не должны приводить к разрушению изделия или слишком большим затратам энергии. При такой обработке возможны процессы упругого восстановления и рекристаллизации. Как правило, желательно получение мелкозернистой структуры. Поэтому процесс отжига должен прекращаться до момента начала роста зерен. Окисление поверхности можно предотвратить, если осуществлять отжиг при не слишком высоких температурах (но все же выше температуры рекристаллизации) или при осуществлении процесса в неокисляющей среде.

технологический отжиг

Отжиг с целью устранения напряжений

Внутренние остаточные напряжения могут возникнуть в металлическом изделии по следующим причинам: 1) вследствие пластических деформаций при машинной обработке изделия или при измельчении куска металла; 2) из-за неоднородного охлаждения изделия, если оно ранее было получено или сформовано при повышенной температуре, например в процессах литья или сварки; 3) вследствие фазовых превращений при охлаждении металла, если плотности исходной и образующейся фаз различны. Внутренние напряжения могут привести к деформациям и короблению изделия.

Внутренние напряжения могут быть сняты путем **релаксации** при отжиге, когда изделие нагревается до рекомендованной температуры. Далее оно выдерживается при этой температуре достаточно долгое время, чтобы было достигнуто однородное распределение температуры по всему изделию, и затем охлаждается до комнатной температуры на воздухе. Температура, при которой осуществляется отжиг для снятия внутренних напряжений, обычно не высока, так что она не влияет на структуру, полученную в материале в предшествующих технологических операциях.

релаксация напряжений при отжиге

Отжиг сплавов на основе железа

Для улучшения свойств стальных сплавов используют несколько различных технологических вариантов отжига. Однако, прежде всего, необходимо сделать несколько замечаний относительно обозначения фазовых границ. На рис. 14.4 представлена часть фазовой диаграммы системы железо–карбид железа в окрестности эвтектоидной температуры. Горизонтальная линия, обозначенная на этой диаграмме индексом A_1 , называется **нижней критической температурой**. Ниже этой линии в равновесных условиях весь аустенит распадается на фазы феррита и цементита. Линии, обозначенные на этой диаграмме индексами A_3 и A_{cm} , называются **верхней критической темпера-**

**нижняя критическая температура
верхняя критическая температура**

турой для гипоевтектоидной и гиперэвтектоидной сталей соответственно. При температурах и составах, лежащих выше этих линий, существует только аустенитная фаза. Как говорилось в разделе 10.21, в присутствии различных легирующих элементов точка эвтектоида может смещаться и, соответственно, сдвигаются положения указанных линий.

Нормализация

Стали, подвергнутые механической обработке, например, в процессе прокатки, состоят из зерен перлита (и, как правило, в проэвтектоидной фазе), которые имеют нерегулярную форму и большие размеры, хотя существует значительный разброс по размерам зерен.

нормализация

Процесс термической обработки (отжига), направленный на уменьшение среднего размера зерен, называется **нормализацией**. При этом получаются не только более мелкие зерна, но и распределение зерен по размеру становится более однородным. Как известно, мелкозернистая структура перлита характеризуется большей ударной вязкостью по сравнению с крупнозернистой структурой.

Процесс нормализации осуществляется путем нагревания материала, по крайней мере, на $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($100\text{ }^{\circ}\text{F}$) выше верхней критической температуры, т. е. выше линии A_3 для составов с содержанием углерода меньше эвтектоидной концентрации ($0,76\text{ \%вес.}$ углерода) или выше A_{cm} для сплавов с содержанием углерода выше $0,76\text{ \%вес.}$) как это показано на рис. 14.4.

аустенизация

После некоторого времени выдержки при заданной температуре происходит полное превращение структуры с образованием аустенитной фазы. Этот процесс называется **аустенизацией**. Термическая обработка завершается охлаждением до комнатной температуры.

Кривая охлаждения, отвечающая процессу нормализации, может быть наложена на диаграмму превращений при непрерывном охлаждении (см. рис. 11.27).

полный отжиг

Полный отжиг

Технологическая операция, называемая **полным отжигом**, часто используется при термическом воздействии на мало- и среднеуглеродистые стали, изделия из которых были получены методами станочной обработки или больших пластических деформаций. В общем случае сплавы такого типа подвергаются нагреванию до температур, лежащих примерно на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше линии A_3 , что позволяет получить аустенит для композиций дэвтектоидного состава,

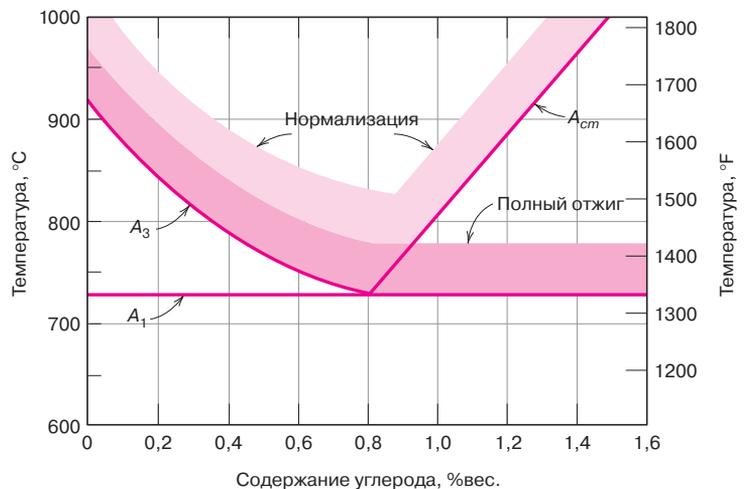


Рис. 14.4. Часть диаграммы железо – карбид железа в окрестности эвтектоидной точки. Показаны области температур при термической обработке черных металлов. (Заимствовано из *G. Krauss, Steels: Heat Treatment and Processing Principles.*)

или на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше линии A_1 для композиций с более высоким содержанием углерода (что приводит к получению аустенита и Fe_3C), как это показано на рис. 14.4. Далее сплаву предоставляется возможность охлаждаться в печи. Для этого выключается обогрев и печь вместе с металлом с одной и той же скоростью охлаждаются до комнатной температуры. Этот процесс занимает несколько часов.

Структура получаемого при таком отжиге материала представляет собой грубый перлит (кроме любой другой проэвтектоидной фазы), который сравнительно мягок и пластичен.

Процесс полного отжига (также показанный на рис. 11.27) занимает много времени, но в итоге получается мелкозернистая структура с однородным распределением зерен по размерам.

Сфероидизация

Средне- и высокоуглеродистые стали, даже если их микроструктура содержит грубый перлит, все же слишком жесткие материалы, чтобы их можно было обрабатывать обычными методами на станках или пластически деформировать. Эти стали, да и вообще любые стали, можно подвергнуть такому режиму термической обработки, или отжигу, при котором в них создается сфероидитная структура, как это было описано в разделе 11.5. **Сфероидизация** приводит к получению материала с максимально возможной пластичностью, и такой материал легко обрабатывается на станках и деформируется. В рассматриваемом процессе происходит коалесценция частичек фазы Fe_3C фазы с формированием более крупных образований сфероидной формы (см. рис. 11.20). Этот процесс может быть осуществлен одним из следующих методов:

- Нагреванием сплава до температуры, несколько меньшей температуры эвтектоидного перехода (линии A_1 на рис. 14.4) или около $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1300\text{ }^{\circ}\text{F}$) в области $\alpha+\text{Fe}_3\text{C}$ на фазовой диаграмме. Если структура прекурсора содержит перлит, сфероидизация занимает обычно от 15 до 25 ч.
- Нагревание сплава до температуры, несколько превышающей температуру эвтектоидного перехода последующим очень медленным охлаждением металла вместе с печью, или выдержкой при температуре, лежащей несколько ниже температуры эвтектоидного перехода.
- Попеременным нагреванием и охлаждением при изменении температуры на $\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ относительно линии A_1 на рис. 14.4.

Скорость образования сфероидитной микроструктуры до некоторой степени зависит от исходной структуры материала. Так, эта скорость наименьшая для исходной структуры перлита, и чем мельче зерна перлита, тем выше скорость сфероидизации.

Кроме описанных выше, возможны и другие варианты отжига. Так, например, определенную специфику имеет отжиг стекла, что будет рассмотрено в разделе 14.7. Термическая обработка стекла приводит к устранению внутренних напряжений, которые заметно ослабляют материал. Также следует заметить, что и термическая обработка чугуна, обсуждавшаяся в разделе 13.2, в некотором смысле может рассматриваться как отжиг.

14.6. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛЕЙ

Традиционная технология термической обработки сталей, направленная на получение мартенситной структуры, состоит в непрерывном быстром охлаждении (закалке) материала с исходной аустенитной структурой на воздухе или в воде или масле. Оптимальные свойства стали, достигаемые при закалке с последующим отпускком, могут быть достигнуты только в том случае, если в процессе закалки был получен материал с высоким содержанием мартенси-

сфероидизация

та; образование больших количеств перлита и/или бейнита приводит к ухудшению свойств по сравнению с оптимальным комплексом механических характеристик.

В процессе закалки невозможно обеспечить равномерное охлаждение по всему сечению образца: поверхностные слои всегда будут охлаждаться быстрее, чем внутренний объем. Поэтому превращение аустенита происходит в некотором диапазоне температур, что приводит к вариации свойств образца по его сечению.

Успешное проведение термообработки, приводящее к образованию преимущественно мартенситной микроструктуры по всему сечению изделия, зависит, главным образом, от трех следующих факторов: 1) состава сплава, 2) типа и свойств среды, в которой осуществляется закалка, 3) размера и формы изделия.

Рассмотрим роль этих факторов более подробно.

Восприимчивость к упрочнению

восприимчивость
к упрочнению

Влияние состава сплава на его способность претерпевать изменения структуры с образованием мартенсита при выбранном режиме термической обработки определяется термином, называемым **восприимчивость к упрочнению**. Для каждого сплава существует определенное соотношение между механическими свойствами и скоростью охлаждения. Под «восприимчивостью к упрочнению» понимают возможность повышения твердости материала вследствие образования мартенситной фазы при заданной скорости охлаждения. Не следует смешивать восприимчивость к упрочнению с абсолютными значениями твердости. Твердость — это мера сопротивления внедрению индентора в материал. Что же касается восприимчивости к упрочнению, то это, скорее, качественная мера того, как снижается твердость по мере движения от поверхности к центру образца вследствие уменьшения мартенситной составляющей в структуре материала. Если для данного материала характерна высокая восприимчивость к упрочнению, то это означает, что мартенситная структура образуется не только вблизи поверхности, но и в значительной степени по всему объему образца.

Тест Джомини на закаливаемость

тест Джомини

Восприимчивость к упрочнению часто оценивается по стандартной процедуре, называемой **тестом Джомини** на закаливаемость¹. Согласно принятой процедуре измерений, все факторы, кроме состава композиции, которые могут влиять на глубину упрочнения (т. е. размеры и форма образца, а также режим термической обработки) поддерживаются постоянными. Для испытаний берется цилиндрический образец диаметром 25,4 мм (1 дюйм) и длиной 100 мм (4 дюйма), в котором при строго определенной температуре за заданное время создается аустенитная структура. После того как такой образец вынимается из печи, его быстро закрепляют на опоре, как изображено на схеме, показанной на рис. 14.5, а. Нижний конец образца закаливают путем обрызгивания из форсунки струей воды при строго установленной температуре и скорости подачи воды. Таким образом, скорость охлаждения максимальна у нижнего конца образца и снижается по мере продвижения от нижнего конца вверх. После охлаждения образца до комнатной температуры, плоские канавки глубиной 0,4 мм (0,015 дюйма) наносятся на образец вдоль всей его длины, и измеряется твердость по Роквеллу на расстоянии 50 мм (2 дюйма) от нижнего конца. При этом на первых 12,8 мм длины (1/2 дюйма) отсчет делается через каждые 1,6 мм (1/16 дюйма) и на оставшихся 38,4 мм

¹ Согласно ASTM A 255 «Стандартный метод определения закаливаемости для оценки способности стали к упрочнению».

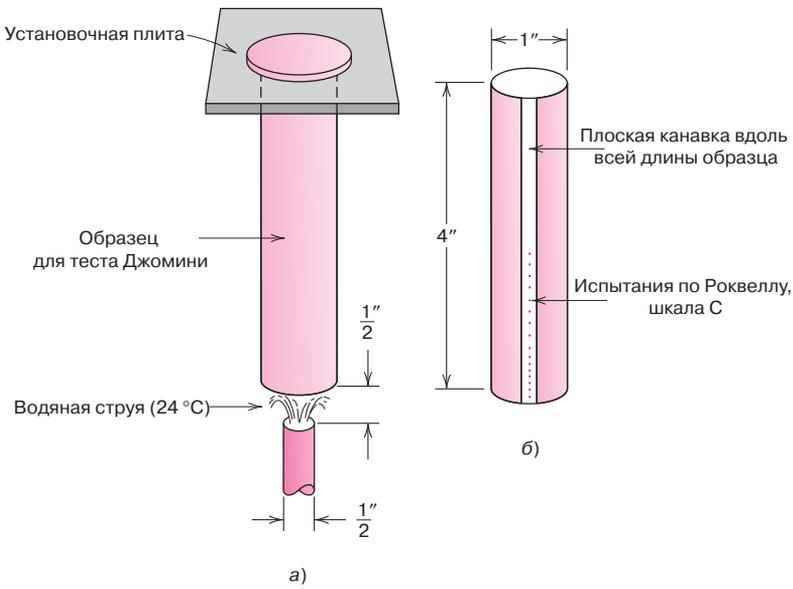


Рис. 14.5. Схема, иллюстрирующая метод испытаний на закаливаемость по Джомини: а – способ крепления образца; б – последовательность измерений твердости при движении снизу вверх по длине образца вдоль плоской канавки. (Займствовано из *A.G. Guy, Essentials of Materials Science, 1978. McGraw-Hill Book Company, New York.*)

(1 1/2 дюйма) через каждые 3,2 мм (1/8 дюйма). Результатом этих измерения является кривая изменения твердости по длине образца.

Кривая восприимчивости к упрочнению

Типичная кривая, представляющая восприимчивость сплава к упрочнению, представлена на рис. 14.6. Закаливаемый конец образца охлаждался наиболее быстро и его твердость максимальна. В этой части образца содержание мартенсита составляет 100%. Скорость охлаждения уменьшается по мере перемещения по образцу от свободного конца. По мере уменьшения скорости охлаждения для диффузии углерода появляется больше времени, вследствие чего образуется большая доля более мягкого перлита, который может быть смешан с мартенситом и бейнитом. Сталь характеризуется большей восприимчивостью к упрочнению, если более высокие значения твердости сохраняются на большем расстоянии от охлаждаемого конца образца. Для стали с более низкой восприимчивостью к упрочнению твердость снижается быстрее. Для каждого состава сплава характерна своя индивидуальная кривая восприимчивости к упрочнению.

Иногда более удобно рассматривать зависимость твердости не от расстояния по длине стандартного образца по Джомини, а от скорости охлаждения. Скорость охлаждения от 700 °С (1300 °F) обычно наносится вдоль горизонтальной шкалы на диаграмме восприимчивости к упрочнению. Эта шкала будет представлена ниже на одной из диаграмм. Корреляция между скоро-



Рис. 14.6. Типичная кривая восприимчивости к упрочнению, представляющая собой зависимость твердости по Роквеллу, шкала С от расстояния до охлаждаемого конца образца

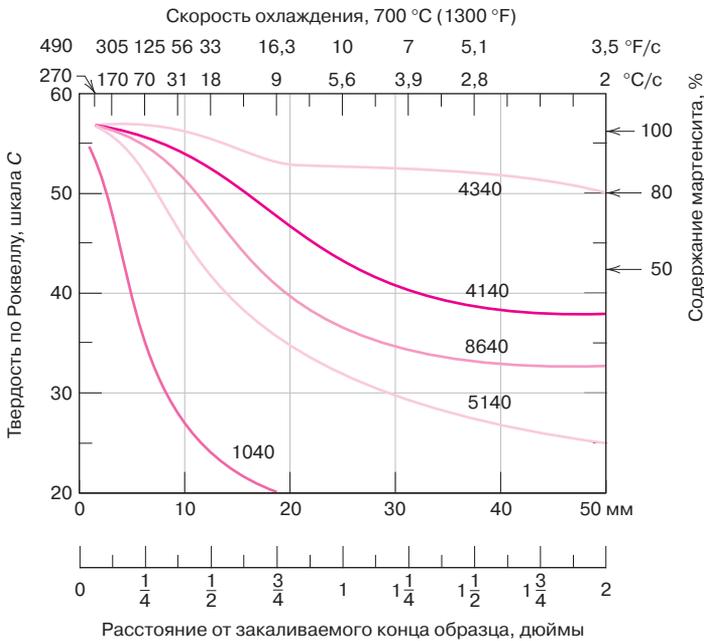


Рис. 14.8. Кривые восприимчивости к упрочнению для пяти различных сплавов, каждый из которых содержал 0,49 %вес. углерода. Примерные составы составляемых сплавов (в %вес.): 4340 – 1,85 Ni, 0,80 Cr, 0,25 Mo; 4140 – 1,0 Cr, 0,20 Mo; 8640 – 0,55 Ni, 0,50 Cr, 0,20 Mo; 5140 – 0,85 Cr. Сплав 1040 не содержал легирующих добавок. (Воспроизведено из рисунка, предоставленного Republic Steel Corporation.)

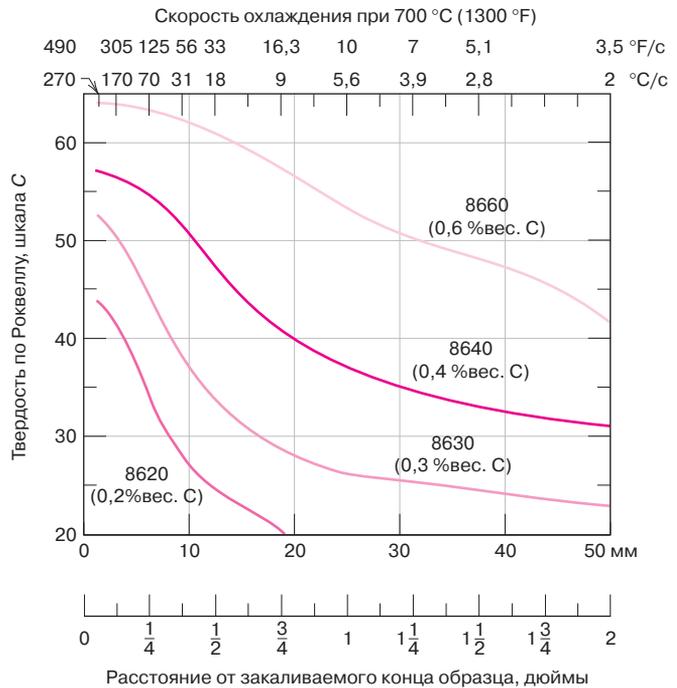
шкала С). Это значение твердости зависит только от содержания углерода, которое было одинаковым у всех исследованных образцов.

Возможно, наиболее важная особенность построенных кривых — это их форма, обусловленная восприимчивостью к упрочнению. Для простой стали марки 1040 восприимчивость к упрочнению очень низкая, поскольку значения твердости ниспадают очень круто, примерно до 30 единиц на относительно небольшой длине — 6,4 мм (1/4 дюйма). Изменение твердости всех остальных четырех сталей, напротив, происходит плавно. Например, на расстоянии 50 мм (2 дюйма) от закаливаемого конца образца Джомини твердость сталей 4340 и 8640 составляет, соответственно 50 и 32 единицы Роквелла, по шкале С. Таким образом, из этих двух материалов сталь 4340 существенно более восприимчива к упрочнению. Изделия из стали 1040, закаливаемые в воде, упрочняются только на очень небольшую глубину под поверхностью, в то время как прочность всех остальных четырех сплавов при закалке может возрастать на значительно большую глубину.

Профиль твердости на рис. 14.8 отражает влияние скорости охлаждения на микроструктуру материала. На закаливаемом конце образца, где скорость охлаждения составляет приблизительно 600 °C/c (1100 °F/c), во всех пяти сплавах содержание мартенсита достигает 100%. При скорости охлаждения меньше, чем 70 °C/c (125 °F/c), или на расстоянии Джомини больше, чем 6,4 мм (1/4 дюйма), в микроструктуре сплава 1040 доминирует перлитная фаза с небольшой добавкой проэвтектоидного феррита. В то же время микроструктура остальных четырех сплавов образована, в основном, смесью мартенсита и бейнита, причем содержание бейнита возрастает по мере снижения скорости охлаждения.

Различие в восприимчивости к упрочнению пяти сплавов, данные по которым представлены на рис. 14.8, объясняются присутствием легирующих элементов — никеля, хрома и молибдена. Эти элементы замедляют реакции перехода от аустенита к перлиту и/или бейниту, как это обсуждалось в разделах 11.5 и 11.6. Это способствует образованию большей доли мартенсита при одной и той же скорости охлаждения, что в итоге приводит к возрастанию твердости материала. По правой оси на рис. 14.8 показаны примерные

Рис. 14.9. Кривые восприимчивости к упрочнению для сплавов серии 8600 при различном содержании углерода в сплаве (концентрации углерода указаны у кривых). (Воспроизведено из рисунка, любезно предоставленного *Republic Steel Corporation*.)



значения содержания мартенсита, отвечающего за наблюдаемые значения твердости.

Кривые восприимчивости к упрочнению также зависят от содержания углерода. Этот эффект показан на рис. 14.9 для серии сплавов, у которых изменялось только содержание углерода. Твердость в любой точке на образце Джомини увеличивалась при повышении концентрации углерода в сплаве.

В реальном процессе производства стали всегда имеют место незначительные и неизбежные колебания состава и среднего размера зерен от одной партии материала к другой. Эти колебания приводят также к разбросу данных, используемых при построении кривой восприимчивости к упрочнению. Поэтому эта кривая часто представляется в виде полосы, границами которой являются максимальное и минимальное значения, которые можно ожидать при испытаниях данного сплава. Такая полоса, иллюстрирующая восприимчивость к упрочнению, показана на рис. 14.10 для сплава марки 8640. Буква *H* в обозначении сплава (т. е. марка сплава полностью записывается как 8640*H*) означает, что композиционный состав и характеристики данного сплава укладываются в полосу, отвечающую его восприимчивости к упрочнению.

Влияние среды, в которой происходит закалка, размеров и геометрической формы образца

В предшествующем разделе обсуждалось влияние состава сплава и скорости охлаждения на кривую восприимчивости к упрочнению. Скорость охлаждения зависит от того, насколько интенсивно тепловая энергия отбирается от изделия, а это определяется средой, в которой происходит закалка, размерами и геометрической формой образца.

Для того чтобы охарактеризовать скорость охлаждения, часто используют выражение «жесткость закалки». Чем выше скорость охлаждения, тем в более жестком режиме осуществляется закалка. Из трех обычно используемых для охлаждения сред — воздуха, воды и масла — наиболее жесткие

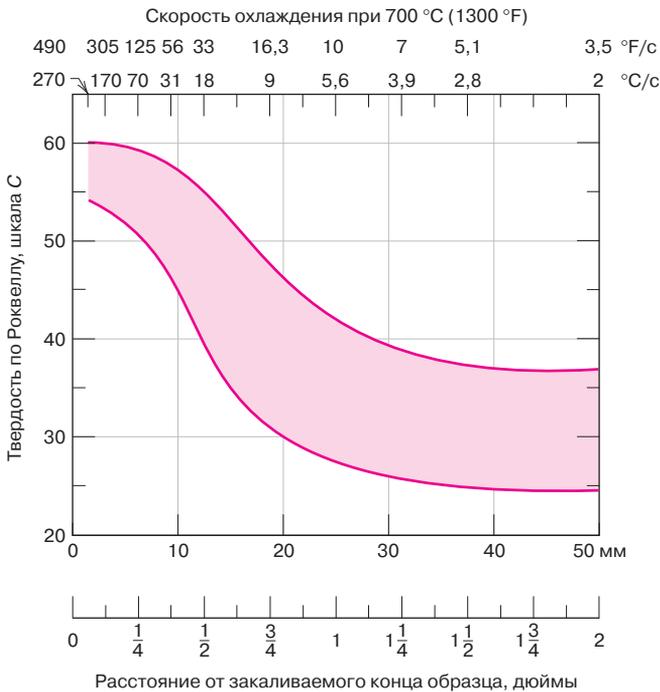


Рис. 14.10. Полоса, характеризующая восприимчивость к упрочнению для сплава марки 8640. Ее границы указывают максимальный и минимальный пределы значений твердости. (Воспроизведено из рисунка, любезно предоставленного Republic Steel Corporation.)

условия закалки создаются при охлаждении в воде, затем следует масло и, наконец, воздух¹. Интенсивность перемешивания охлаждающей среды также влияет на скорость отвода тепла. Увеличение скорости обтекания охлаждающей среды относительно поверхности образца повышает эффективность закалки. Закалка в масле пригодна для термообработки многих стальных сплавов. В действительности, при охлаждении высокоуглеродистых сталей закалка в воде слишком жесткая, поскольку может приводить к образованию трещин и короблению изделий. Закалка на воздухе простых аустенитных сталей обычно приводит к получению полностью перлитной структуры.

При закалке стальных изделий тепловая энергия должна переноситься к поверхности изделия прежде, чем она рассеется в охлаждающей жидкости. Вследствие этого скорость охлаждения внутри и во всем объеме образца зависит от его геометрической формы и размеров. На рис. 14.11, *a* и *b* приведены значения скорости охлаждения, начиная с 700 °C (1300 °F), в зависимости от диаметра цилиндрической заготовки для четырех точек по радиусу (на поверхности, 3/4 от радиуса, в середине радиуса и в центре). При этом приведены данные для охлаждения в медленно перемешиваемой воде (рис. 14.11, *a*) и в масле (рис. 14.11, *b*). Скорость охлаждения также представлена в единицах длины на стандартном образце Джомини, поскольку данные такого рода часто используются при построении кривых восприимчивости к упрочнению. Диаграммы, аналогичные показанным на рис. 14.11, могут быть также построены для образцов иной геометрической формы, нежели цилиндр (например, для плоской пластины).

Одно из применений таких диаграмм — это предсказание распределения твердости в поперечном сечении изделия. Например, на рис. 14.12, *a* сопоставлены радиальные распределения твердости в цилиндрическом образце,

¹ Недавно в качестве охлаждающей среды было предложено использовать водные растворы полимеров (обычно полиакриленгликоля). Скорость охлаждения в таком растворе занимает промежуточное положение между скоростью охлаждения в масле и в чистой воде. Скорость охлаждения может регулироваться и подгоняться под конкретные требования путем изменения концентрации растворяемого полимера и температуры водной ванны.

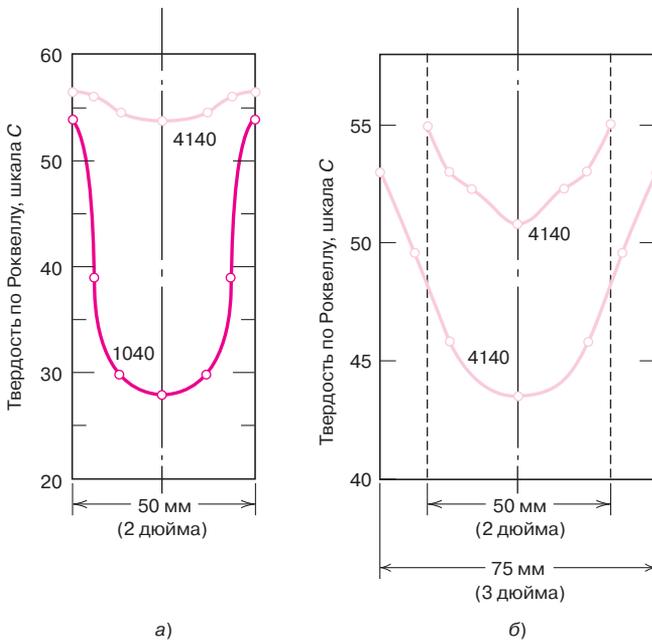


Рис. 14.12. Радиальные распределения твердости для: *a* — цилиндров диаметром 50 мм (2 дюйма), изготовленных из сталей марок 1040 и 4140, которые закаливали в слегка перемешиваемой воде; *б* — цилиндрах диаметром 50 и 75 мм (2 и 3 дюйма) для сплава марки 4140, которые закаливали в слегка перемешиваемом масле

оценки применимости данной стали для той или иной цели. Или же, напротив, они могут показать пригодность выбранного технологического режима для конкретного материала. Если конкретное изделие предназначено для использования в условиях высоких напряжений, по крайней мере, 80% объема должно быть образовано мартенситом, образующимся при выбранном режиме закалки. Если напряжения при нагружении изделия не столь велики, то можно ограничиться тем, что мартенсит будет составлять 50% объема.

Контрольный вопрос 14.3

Назовите три фактора, которые влияют на относительное содержание образующегося мартенсита во всем поперечном сечении изделия. Для каждого из них укажите, какие меры могут быть приняты для увеличения содержания мартенсита.

ЗАДАЧА 14.1. Определение профиля твердости для термообработанной стали марки 1040

Определите радиальное распределение твердости в стальном цилиндре, изготовленном из стали марки 1040, который подвергается закалке в слегка перемешиваемой воде. Диаметр цилиндра 50 мм (2 дюйма)

Решение

Прежде всего необходимо определить скорость охлаждения (выраженную в единицах длины Джомини) в центре, в середине и на расстоянии $3/4$ по радиусу цилиндрического образца. Это можно сделать, основываясь на зависимости скорости охлаждения от диаметра для соответствующих условий закалки в данном случае исходя из рис. 14.11, *a*. Затем скорость охлаждения пересчитывается в значения твердости на основании кривой восприимчивости к упрочнению для данного конкретного сплава. И наконец, строится зависимость твердости от положения на радиусе цилиндра.

Описанная процедура продемонстрирована на рис. 14.13 для центра цилиндра. Обратите внимание, что в рассматриваемом случае для цилиндра диаметром 50 мм (2 дюйма) скорость охлаждения в центре цилиндра

ЗАДАЧА 14.1 (окончание)

эквивалентна скорости охлаждения на расстоянии, примерно равном 9,5 мм (3/8 дюйма) от охлаждаемого конца образца Джомини, показанного на рис. 14.13, *а*. Это соответствует твердости порядка 28 единиц по Роквеллу, шкала С, как это следует из кривой восприимчивости к упрочнению, построенной для стали марки 1040 на рис. 14.13, *б*. В заключение расчетов строится зависимость твердости от положения по радиусу, как это показано на рис. 14.13, *в*.

Значения твердости на поверхности, в середине радиуса и на расстоянии 3/4 по радиусу определяются аналогичным образом. Полный профиль твердости представлен графически, а исходные расчетные данные для расчетных точек сведены в ниже приведенную таблицу.

Положение по радиусу	Эквивалентное расстояние от закаливаемого конца образца, мм (дюймы)	Твердость по Роквеллу, шкала С
Центр	9,5 (3/8)	28
Середина радиуса	8 (5/16)	30
3/4 радиуса	4,8 (3/16)	39
Поверхность	1,6 (1/16)	54

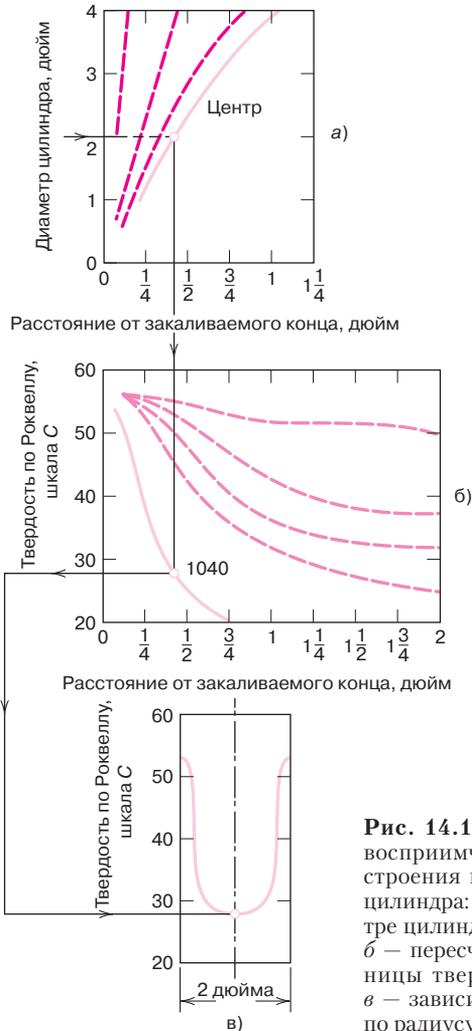


Рис. 14.13. Использование данных по восприимчивости к упрочнению для построения профиля твердости по радиусу цилиндра: *а* — скорость охлаждения в центре цилиндра диаметром 50 мм (2 дюйма); *б* — пересчет скорости охлаждения в единицы твердости по Роквеллу, шкала С; *в* — зависимость твердости от положения по радиусу цилиндра

ЗАДАЧА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ 14.1. Выбор режима термической обработки для стального сплава

Ставится задача выбора стального сплава для изготовления выходного вала коробки передач. Необходимо, чтобы диаметр вала цилиндрической формы составлял 1 дюйм, твердость на поверхности была не ниже 38 единиц по Роквеллу (шкала С), а пластичность материала была не ниже 12 %*EL*.

Выберите тип стали и предложите режим ее термической обработки.

Решение

Прежде всего следует учесть, что стоимость изделия играет важную роль при его проектировании. Поэтому, скорее всего, следует исключить сравнительно дорогие марки сталей, такие как, например, нержавеющей стали и стали, которые могут быть упрочнены методом дисперсионного твердения. Поэтому начнем рассмотрение с обычных черных сталей и низколегированных сплавов.

Вряд ли стоит ожидать, что требуемые характеристики этих сталей — указанное сочетание твердости и пластичности — могут быть достигнуты методом деформационного упрочнения при низких температурах. Например, из рис. 7.31 следует, что твердость в 38 единиц соответствует пределу прочности в 1200 МПа (175 000 *psi*). Зависимость предела прочности при растяжении от величины работы при холодном деформировании для стали марки 1040 показана на рис. 8.19, б. Как видно, при 50% предел прочности достигает всего 900 МПа (130 000 *psi*), и при этом пластичность составляет всего 10% *EL* (рис. 8.19, в). Поэтому оба этих показателя свойств не достигают заданных значений. Аналогичным образом деформационное упрочнение и других черных металлов не позволит достичь требуемого уровня показателя свойств.

Другая возможность получения материала с требуемым уровнем характеристик состоит в использовании методов термической обработки, при которой сталь вначале переводится в аустенитную форму, затем закаливается (превращается в мартенситную форму) и отпускается. Рассмотрим теперь механические свойства некоторых черных сталей и низколегированных сплавов, которые подвергаются указанной термической обработке. Следует сразу же отметить, что твердость поверхности закаленной стали (которая, в конечном счете, определяет твердость отпущенного изделия) зависит как от состава сплава, так и от диаметра вала, как это обсуждалось в двух предыдущих разделах.

Рассмотрим, например, в какой степени снижается твердость поверхности в зависимости от диаметра. Соответствующие данные представлены в табл. 14.1 для стали 1060, закаленной в масле.

Таблица 14.1. Твердость поверхности цилиндров, изготовленных из стали 1060 и закаленных в масле в зависимости от их диаметра

Диаметр (дюймы)	Твердость поверхности, по Роквеллу (шкала С)
0,5	59
1	34
2	30,5
4	29

Кроме того, твердость поверхности отпущенных образцов также зависит от температуры и длительности отпуска.

Значения твердости, измеренные сразу после закалки и после отпуска, собраны для простой углеродистой стали (марки 1040 по *AISI/SAE*), а также для некоторых популярных марок сталей в табл. 14.2. Эти данные получены при закалке в различных средах (воде или масле) и отпуске при различных температурах: 540 °С (1000 °F), 595 °С (1100 °F) и 650 °С (1200 °F).

ЗАДАЧА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ 14.1 . (окончание)

Таблица 14.2. Значения твердости по Роквеллу (шкала *C*) и относительного удлинения для цилиндров диаметром 1 дюйм, изготовленных из шести различных сталей. Характеристики твердости приведены для образцов сразу после закалки и различных температур термической обработки

Название сплава/среда, в которой происходила закалка	Сразу после закалки	Отпуск при 540 °C (1000 °F)		Отпуск при 540 °C (1000 °F)		Отпуск при 540 °C (1000 °F)	
	<i>HRC</i>	<i>HRC</i>	% <i>EL</i>	<i>HRC</i>	% <i>EL</i>	<i>HRC</i>	% <i>EL</i>
1040/масло	23	12,5 ^a	26,5	10a	28,2	5,5a	30,0
1040/вода	50	17,5 ^a	23,2	15a	26,0	12,5a	27,7
4130/вода	51	31	18,5	26,5	21,2	—	—
4140/масло	55	33	16,5	30	18,8	27,5	21,0
4150/масло	62	38	14,0	35,5	15,7	30	18,7
4340/масло	57	38	14,2	35,5	16,5	29	20,0
6150/масло	60	38	14,5	33	16,0	31	18,7

HRC — твердость по Роквеллу, шкала *C*.

^a Эти значения твердости следует рассматривать как оценочные, поскольку они меньше, чем предельное для этого метода значение, равное 20 единицам.

Как можно видеть из данных, приведенных в таблице, лишь при одном режиме термообработки удастся получить требуемые значения показателей свойств стали — для марок 4150, 4340 и 6150, закаленных в масле и затем отпущенных при 540 °C (1000 °F). Соответствующие данные набраны в табл. 14.2 жирным шрифтом.

Цены этих трех сплавов, возможно, сопоставимы, но определение стоимости требует дополнительного анализа. Следует также заметить, что значение пластичности для сплава 6150 несколько (хотя и незначительно) выше, чем для остальных сплавов, что дает этому материалу некоторые преимущества при выборе подходящего сплава.

Как уже отмечалось в предыдущих разделах, при закалке изделий цилиндрической формы твердость поверхности зависит не только от состава сплава, но и от диаметра изделия. Соответственно, механические характеристики стальных изделий после закалки и последующего отпуска также будут зависеть от диаметра. Этот факт иллюстрируется рис. 14.14, на котором представлены значения прочности при растяжении, предела текучести и пластичности (в %*EL*) для цилиндрических образцов, изготовленных из стали 4140, которые сразу после закалки подвергались отпуску при различных температурах. На этом рисунке сопоставлены данные для цилиндров четырех диаметров — 12,5 мм (0,5 дюйма); 25 мм (1 дюйм); 50 мм (2 дюйма) и 100 мм (4 дюйма).

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Технология изготовления изделий из керамических материалов играет решающую роль в определении возможностей их применения. Многие технологические операции, рассмотренные выше применительно к изготовлению изделий из металлических сплавов, связаны с приданием формы путем литья или пластических деформаций. Поскольку температура плавления керамических материалов очень высока, использование технологии литья обычно оказывается нецелесообразным. Кроме того, очень высокая хрупкость

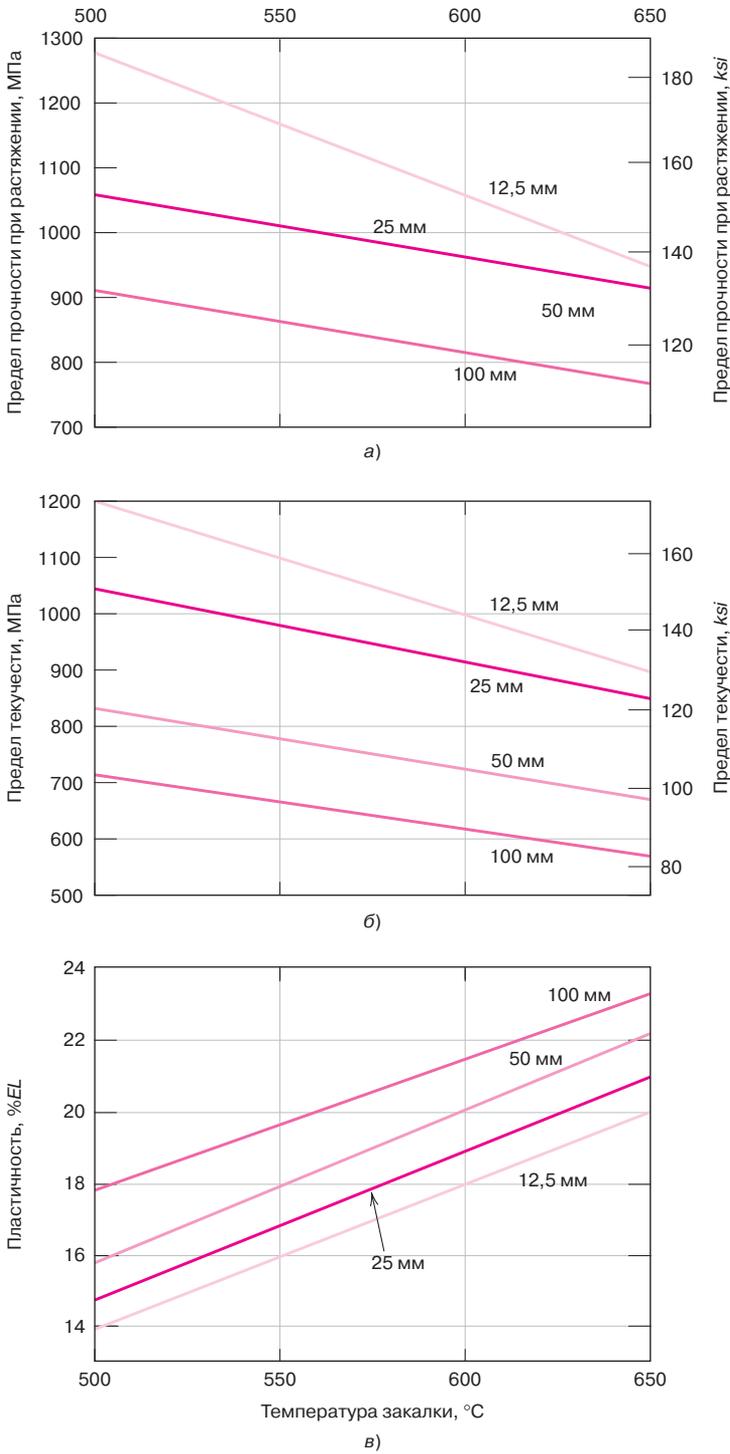


Рис. 14.14. Значения механических характеристик стальных цилиндров различного диаметра, изготовленных из стали марки 4140 сразу после закалки в масле при различных температурах. Сопоставляются свойства цилиндров с диаметром: 12,5 мм (0,5 дюйма); 25 мм (1 дюйм); 50 мм (2 дюйма) и 100 мм (4 дюйма) (а) предел прочности при растяжении; (б) предел текучести; (в) пластичность

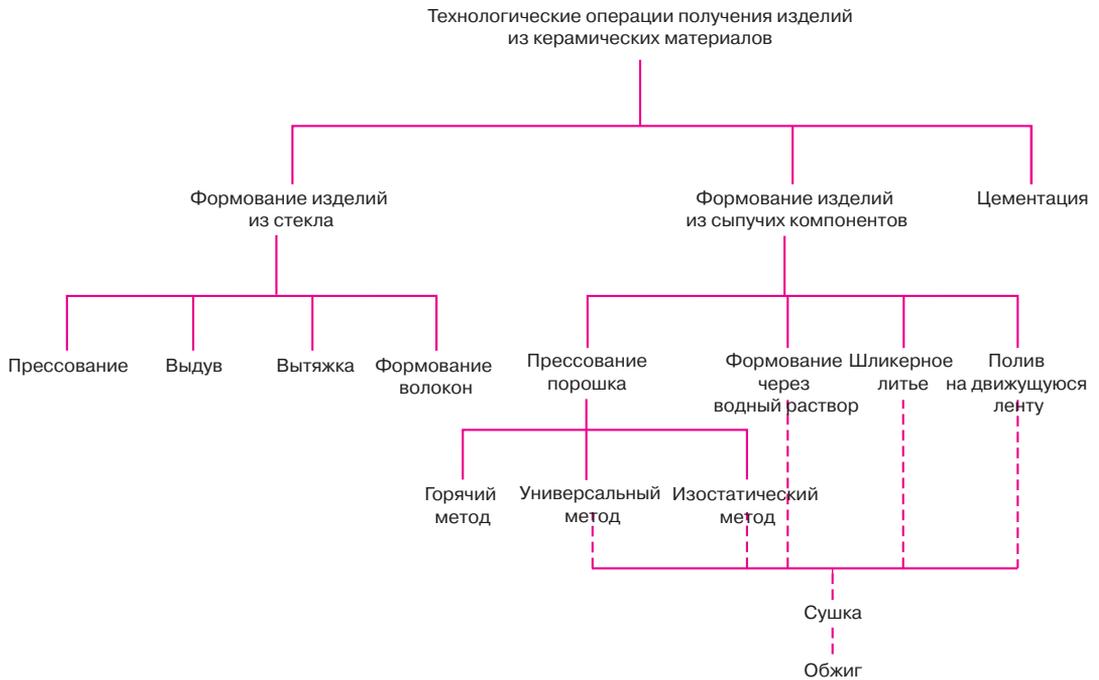


Рис. 14.15. Схема, представляющая классификацию различных технологических операций при получении изделий из керамических материалов

керамик исключает возможность формования изделий путем пластических деформаций.

Некоторые изделия из керамики формуют из порошка, который потом высушивают и обжигают. Изделия из стекла формуют при повышенной температуре из расплава, который, застывая, становится очень вязким. Цементы в виде жидкой пасты заливают в форму, где материал схватывается и затвердевает.

Общая схема, показывающая соотношение между различными технологическими операциями получения изделий из керамических материалов, представлена на рис. 14.15.

14.7. ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛА И СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Свойства стекол

Прежде чем говорить о технологиях получения изделий из стекол, целесообразно обсудить температурные зависимости некоторых свойств этих материалов.

Стеклообразные, или некристаллические, материалы не отверждаются в том же смысле, как это происходит при кристаллизации. По мере охлаждения стекло непрерывно становится все более и более вязким. Не существует какой-либо конкретной температуры, при которой бы жидкость превращалась в твердое тело, как это происходит при охлаждении кристаллических материалов. Одно из наиболее явных различий между кристаллическими и некристаллическими материалами заключается в разной температурной зависимости удельного объема (т. е. объема единицы массы — величины, обратной плотности). Этот факт иллюстрирует рис. 14.16. Такое же различие существует между кристаллическими и аморфными полимерами (рис. 11.47).

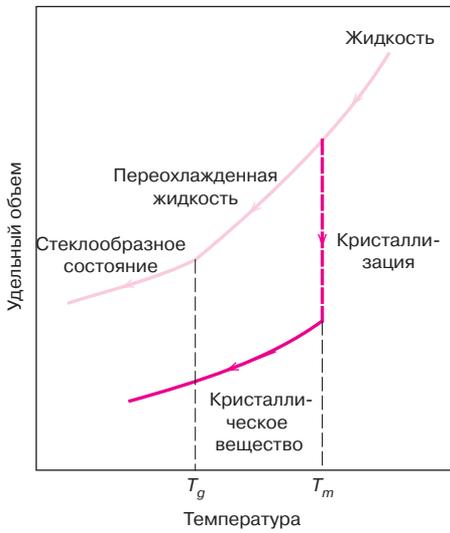


Рис. 14.16. Различие между характером температурных зависимостей удельного объема кристаллического и некристаллического материалов. Кристаллическое вещество отверждается при температуре плавления T_m . Характеристикой некристаллических веществ является температура стеклования T_g .

При охлаждении кристаллизующихся веществ имеется характерная температура плавления T_m , при которой удельный объем уменьшается скачком. В то же время удельный объем уменьшается плавно, но с изменением наклона температурной зависимости удельного объема. Температура, при которой происходит это изменение, называется **температурой стеклования T_g** . Материал, находящийся ниже этой температуры, рассматривается как находящийся в стеклообразном состоянии, или стекло. Выше этой температуры вещество представляет собой переохлажденную жидкость, а при дальнейшем повышении температуры — просто жидкость.

Для процессов формования изделий из стекол важное значение имеет температурная зависимость вязкости. На рис. 14.17 показаны зависимости

температура стеклования

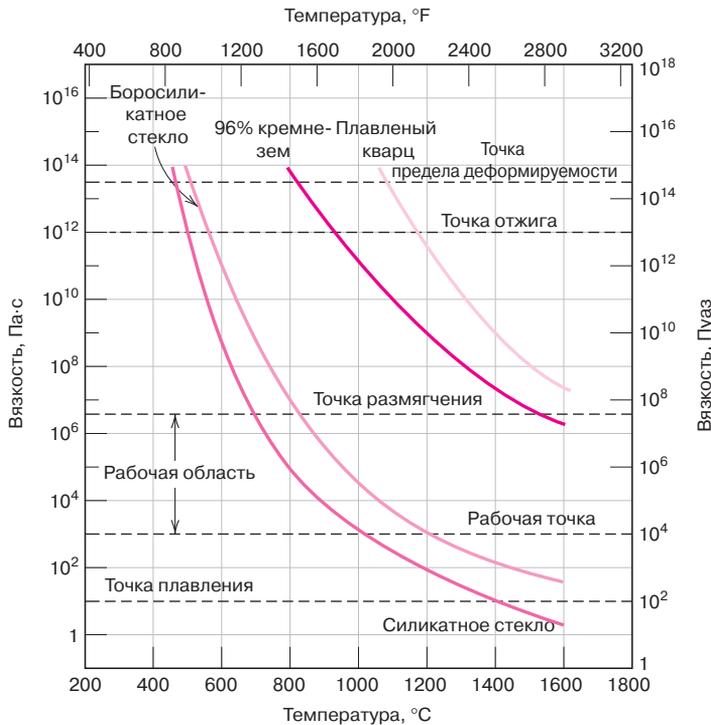


Рис. 14.17. Температурные зависимости вязкости для плавленого кварца и трех различных стекол. (Займствовано из E.B. Shand, *Engineering Glasses, Modern materials*, Vol. 6, Academic Press, New York, 1968, p. 262.)

логарифма вязкости от температуры для плавленного кварца, очищенного кремнезема, боросиликатного и натриевого стекла.

На этих графиках можно отметить несколько характерных точек, положение которых важно для получения изделий из стекол.

точка плавления

1. Под **точкой плавления** понимают такую температуру, при которой вязкость достигает $10 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (100 Пуаз), так что расплав можно рассматривать как жидкость.

рабочая точка

2. Под **рабочей точкой** понимают температуру, при которой уровень вязкости составляет $10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (10^4 Пуаз), что позволяет стеклу легко деформироваться под нагрузкой.

точка размягчения

3. Под **точкой размягчения** понимают такую температуру, при которой вязкость составляет $4 \cdot 10^6 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($4 \cdot 10^7 \text{ Пуаз}$). Это максимальная температура, при которой стекло еще может обрабатываться, но без создания чрезмерно больших деформаций.

точка отжига

4. **Точка отжига** — это температура, при которой вязкость стекла возрастает до $10^{12} \text{ Па}\cdot\text{с}$ (10^{13} Пуаз). До этой температуры молекулярная диффузия происходит еще достаточно быстро для того, чтобы можно было снять внутренние напряжения не более чем за 15 мин.

точка предела деформируемости

5. **Точка предела деформируемости** соответствует температуре, при которой вязкость достигает уровня $3 \cdot 10^{13} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($3 \cdot 10^{14} \text{ Пуаз}$). При более низких температурах стекло разрушается до наступления пластических деформаций, т. е. становится хрупким. Температура стеклования лежит выше этого предела.

Большинство технологических операций, связанных с формированием изделий из стекол, осуществляются в рабочей области, т. е. между рабочей точкой и точкой размягчения.

Конечно, точное положение перечисленных точек зависит от состава стекла. Например, точки размягчения силикатного стекла и стекла из очищенного кремнезема составляют 700 и $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ (1300 и $2825 \text{ }^\circ\text{F}$). Соответственно, формирование изделий из силикатного стекла может производиться при существенно более низких температурах, чем из очищенного кремнезема. Возможность формировать изделия из различных стекол во многом зависит от их композиционного состава.

Формование изделий из стекол

Стекла производятся нагреванием сырьевых материалов до повышенных температур, пока все входящие в стекло компоненты не расплавятся. Большинство производимых промышленностью стекол относятся к разряду натрий–кальций–силикатных (или просто силикатных) стекол. Кремнезем обычно добавляется в расплавленную массу в виде обычного кварцевого песка, а Na_2O и CaO используются в виде золы (Na_2CO_3) и известняка (CaCO_3). Для многих областей применения, особенно если оптическая прозрачность стекла существенно важна, необходимо, чтобы формуемая масса была однородной и свободной от пузырьков. Однородность достигается при полном расплавлении и смешении исходных ингредиентов. Пористость обусловлена наличием небольших воздушных пузырьков. Они захватываются расплавом, если их вовремя не удалить. Поэтому необходим тщательный контроль вязкости расплавленного стекла.

Для изготовления изделий из стекла используют следующие пять технологических приемов: прессование, выдув, вытяжка и формование листов и волокон.

Прессование применяют тогда, когда изготавливаются изделия с относительно толстыми стенками, например тарелки и другая посуда. В этом случае изделия формируются приложением давления к массе, загружаемой в чугунную форму, покрытую графитом, в которой расплав принимает требуемую

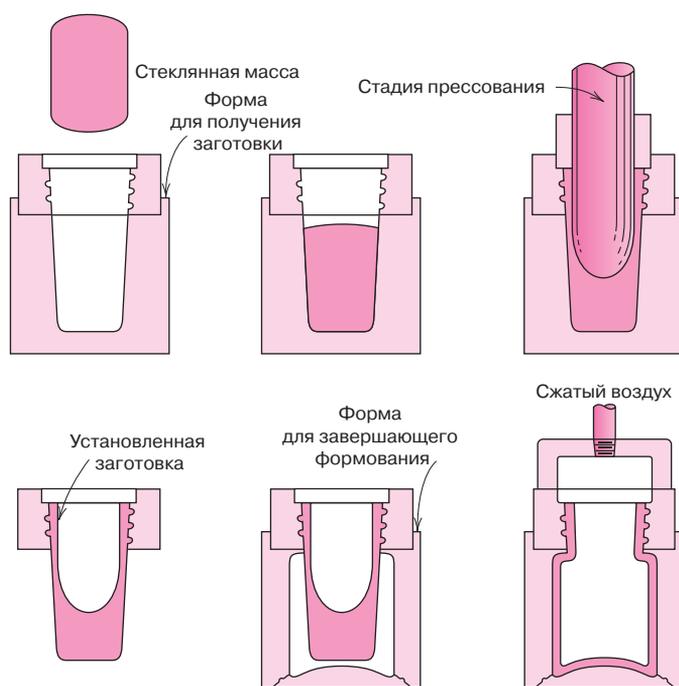


Рис. 14.18. Схема, показывающая метод формования стеклянных бутылок под давлением. (Займствовано из *C.J. Phillips, Glass: the Miracle Maker*. Воспроизведено с разрешения *Pitman Publishing Ltd., London.*)

форму. Форма обычно нагревается, что обеспечивает получение изделий с гладкой поверхностью.

Хотя некоторые изделия из стекла получают выдувом вручную (особенно это касается произведений искусства), обычно при массовом производстве стеклянных банок, бутылок и светильников этот процесс полностью автоматизирован.

Некоторые операции, осуществляемые при непрерывном процессе такого типа, показаны на рис. 14.18. Из исходной стеклянной массы получают заготовку, т. е. изделие с переходной формой, которое затем прессуется механическим усилием в форме. На конечной стадии заготовка переносится в выдувную форму, где под действием напора воздуха изделие принимает окончательную форму.

Процесс вытяжки применяют для изготовления таких изделий из стекла, как листы, стержни, трубки и волокна. Общим для всех них является условие постоянства формы поперечного сечения.

Вплоть до конца 1950-х гг. стеклянные листы (и панели) производили литьем (или вытяжкой) стекла на плоскую поверхность; затем кромки обрезались с тем, чтобы края листа были гладкими и параллельными друг другу. На заключительной стадии листы полировали, чтобы улучшить прозрачность стекла. Эта операция была довольно дорогостоящей.

Более экономичный процесс был запатентован в Англии в 1959 г. Согласно этой технологии (схематично показанной на рис. 14.19), расплавленное стекло передается из печи предварительного нагрева на поверхность расплавленного олова, которое нагревается в другой печи. Таким образом, непрерывно подаваемый расплавленный лист стекла «плавает» на жидкой поверхности расплавленного олова. При этом гравитационные силы и силы поверхностного натяжения действуют таким образом, что поверхности листа становятся совершенно гладкими и параллельными друг другу, так что получаются листы, однородные по толщине.

Затем лист поступает в следующую печь, где происходит отжиг, и на заключительной стадии процесса стеклянное полотно разрезается на отдельные куски (рис. 14.19).

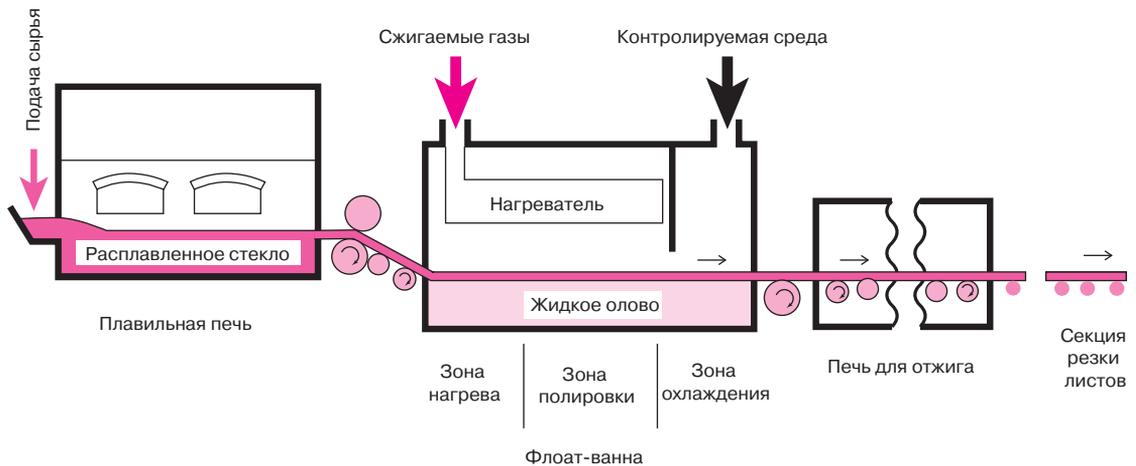


Рис. 14.19. Схема технологической линии для производства стеклянных листов флоат-процессом. (С разрешения *Pilkington Group Limited.*)

Конечно, чтобы этот процесс осуществлялся успешно, необходим жесткий контроль состава стекла и газовой среды, в которой происходит формирование.

Непрерывные стеклянные волокна производятся на современных установках методом вытяжки. Расплавленное стекло находится в платиновых нагревательных камерах. Стеклянные волокна формируются путем вытяжки многочисленных струек, выдавливаемых через многочисленные отверстия в головке, установленной на дне нагревательной камеры. Критическое значение для осуществления этого процесса имеет вязкость расплава, которая регулируется изменением температуры камеры и головки.

Термическая обработка стекол

Отжиг

При охлаждении керамических материалов от повышенных температур в них могут возникнуть внутренние (иногда называемые температурными) напряжения как следствие разницы между скоростью охлаждения поверхности и внутренних областей изделия.

Эти температурные напряжения играют важную роль в хрупких керамических изделиях, в особенности стеклах, поскольку они приводят к снижению прочности материала, а в критических случаях даже вызывают разрушение изделия. Это явление называют **термическим ударом** (см. раздел 17.5). Обычно стремятся избежать появления температурных напряжений, охлаждая изделия достаточно медленно. Однако если все же такие напряжения появились, то их устранение или, по крайней мере, снижение их уровня возможно путем отжига, состоящего в том, что стеклянное изделие нагревают до точки отжига и затем медленно охлаждают до комнатной температуры.

термический удар

Отпуск стекол

Прочность стеклянных изделий может быть повышена методом направленного создания остаточных сжимающих напряжений. Это достигается путем процедуры термической обработки, называемой **отпуском стекла**. Этот технологический прием состоит в том, что стеклянное изделие нагревается выше температуры стеклования, но ниже точки размягчения. Затем изделие охлаждается до комнатной температуры струей воздуха или, в некоторых случаях, в масляной ванне. Как уже говорилось, остаточные напряжения возникают из-за разности скоростей охлаждения наружной поверхности и вну-

отпуск стекол

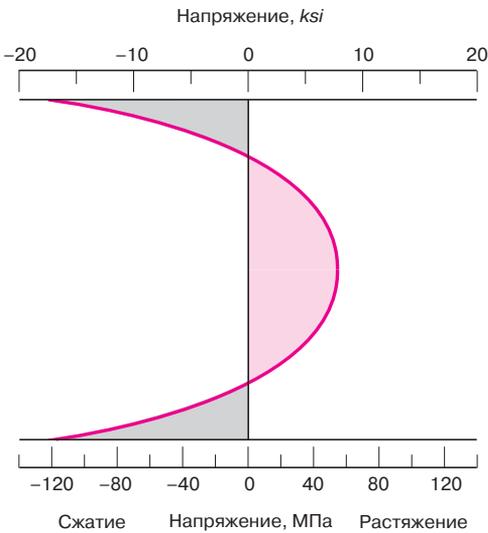


Рис. 14.20. Распределение остаточных напряжений по сечению плоской пластины, охлажденной до комнатной температуры. (Займствовано из *W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd edition, 1976. John Wiley & Sons, New York.*)

тренного объема изделия. В описываемой процедуре вначале поверхность охлаждается быстрее, и как только температура уменьшается ниже точки предела деформируемости, становится жестким. В то же время внутренний объем изделия, поскольку он охлаждается медленнее, остается выше точки предела деформируемости и, следовательно, сохраняет пластичность. При дальнейшем охлаждении внутренние объемы сокращаются в большей степени, чем позволяет уже ставшая жесткой оболочка изделия. Поэтому внутренние объемы стремятся втянуть в себя наружные слои, т. е. создают направленные внутрь остаточные напряжения. Вследствие этого в изделии, охлажденном до комнатной температуры, сохраняются сжимающие напряжения, действующие со стороны наружных слоев, и растягивающие напряжения во внутренних областях. Распределение напряжений в поперечном сечении изделия, действующие в нем при комнатной температуре, схематично показаны на рис. 14.20.

Разрушение изделий из керамических материалов всегда начинается с образования трещины на поверхности, возникшей под действием растягивающих напряжений. Для разрушения изделия, изготовленного из отпущенной керамики, необходимо, чтобы внешнее приложенное напряжение превысило остаточное сжимающее напряжение, действующее на поверхности, и дополнительная часть растягивающего напряжения должна быть достаточной, чтобы инициировать образование трещины, которая затем будет распространяться вглубь изделия. Таким образом, для неотпущенного стекла трещина возникнет при меньшем уровне растягивающего напряжения, и, соответственно, предел прочности будет ниже.

Отпущенные стекла используются в тех случаях, когда важна прочность материала, например, в больших дверных проемах и в линзах очков.

Контрольный вопрос 14.4

Как влияет толщина изделий из стекол на величину термических напряжений. Почему?

Производство и термическая обработка стеклокерамик

Первая стадия в производстве изделий из стеклокерамики состоит в придании материалу требуемой формы, как и в случае стекла. Технология произ-

Рис. 14.21. Типичный пример режима термической обработки (зависимости температуры от времени) при получении стеклокерамики на основе композиции состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. (Займствовано из Y.M. Chiang, D.P. Birnie III and W.D. Kingery, *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*, 1997. John Wiley & Sons, New York.)



водства здесь ничем не отличается от описанной выше, т. е. это прессование и вытяжка. Превращение стекла в стеклокерамику (т. е. кристаллизация, см. раздел 13.5) происходит под действием термической обработки. Один из режимов термической обработки для стекла состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ показан на рис. 14.21. После операций расплавления и формования в изотермических условиях осуществляется зародышеобразование и рост частиц кристаллической фазы в изотермических условиях при двух различных температурах.

14.8. ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ ГЛИН

В разделе 13.6 указывалось, что этот класс материалов включает глину как конструкционный материал и изделия из белой глины (фаянс и фарфор). Многие из этих материалов, кроме собственно глины, содержат и другие ингредиенты. После завершения формования изделия из глины, как правило, подвергаются сушке и обжигу. При этом каждый ингредиент, входящий в состав композиции, оказывает свое влияние на происходящие при этом процессы и характеристики конечных продуктов.

Свойства глин

Минералы, входящие в состав глин, играют две главные роли при изготовлении керамических изделий. Во-первых, при добавлении к глине воды она становится пластичной; это состояние иногда называют *гидропластичностью*. Образование пластичного материала чрезвычайно важно для осуществления операций формования, как будет более подробно обсуждено ниже. Глина плавится или размягчается в некотором диапазоне температур. Поэтому плотные и прочные керамические изделия могут быть получены при обжиге без полного расплавления материала, так что при этом сохраняется форма изделия. Эта область плавления, естественно, зависит от состава глины.

Глины представляют собой алюмосиликаты, т. е. они состоят из Al_2O_3 и SiO_2 , также содержат связанную воду. Состав глин, а также их физические свойства могут варьироваться в широких пределах. Типичные добавки представляют собой (обычно в форме оксидов) барий, кальций, натрий, калий и железо. Глины также содержат некоторые органические соединения. Структура кристаллов, образующих минерал глины, довольно сложна. Их важной общей особенностью является образование слоистых структур. Из числа представляющих практический интерес наиболее часто встречаются минералы, структура которых называется структурой каолина.

Каолиновая глина — это соединение состава $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$; структура кристаллов этого вещества изображена на рис. 3.14. При добавлении к каолину воды молекулы проникают между плоскими слоями и образуют тонкие

пленки, обволакивающие частички глины. Это позволяет частичкам легко перемещаться друг относительно друга, что и обуславливает пластичность водно-глинистой смеси.

Составы изделий из глин

В глинах, особенно предназначенных для изготовления изделий из фаянса и фарфора, кроме основного компонента, содержатся минералы, не относящиеся к группе глин, например, флинт¹, мелко измельченный кварц и флюс², такой как полевои шпат. Кварц используется, прежде всего, как наполнитель. Это относительно недорогое, твердое и химически инертное вещество. При высокотемпературной обработке в кварце происходят некоторые изменения, однако его температура плавления намного превышает обычные температуры обжига керамики. Но если кварц плавится, то он образует стеклообразную массу.

При смешении с глиной флюс способствует понижению температуры плавления. Полевые шпаты — это группа материалов, относящихся к обычно применяемым флюсам. Это алюмосиликаты, содержащие ионы K^+ , Na^+ и Ca^{2+} .

Естественно ожидать, что изменения, происходящие при сушке и обжиге, а также в свойствах конечных продуктов, зависят от относительного содержания трех компонентов — глин, кварца и флюса. Обычное их соотношение при производстве фарфора таково: 50% глины, 25% кварца и 25% полевого шпата.

Технология формования изделий

Исходные сырьевые компоненты обычно, прежде всего, подвергаются дроблению или размолу. При этом размеры частиц уменьшаются. Далее производится их скрининг путем пропускания через сита для того, чтобы отобрать фракции с частицами требуемых размеров. При приготовлении многокомпонентных систем полученные частицы должны быть тщательно перемешаны с водой, а возможно, и с другими ингредиентами, чтобы получить материал с текучестью, отвечающей требованиям используемого формующего оборудования.

Полученные заготовки должны обладать достаточной механической прочностью, чтобы сохранить целостность при транспортировке, сушке и обжиге.

Для изготовления изделий из материалов на основе глин обычно применяют один из двух технологических процессов — **формование через водный раствор** и **шликерное литье**.

Формование через водный раствор (гидропластическое формование)

Как уже говорилось выше, глинистые минералы после смешения с водой приобретают пластичность, что позволяет заливать их в форму без образования трещин. Предел текучести у этих материалов исключительно низкий. Консистентность (отношение содержания воды к клею) гидропластичной массы должна быть достаточной, чтобы можно было сформовать изделие заданной формы, и чтобы эта форма сохранялась во время последующих операций, включая сушку.

Самая обычная технология гидроформования — это экструзия, при которой довольно жесткая керамическая масса продавливается через отвер-

формование через водный раствор шликерное литье

¹ Флинт — образование, состоящее из кварца и халцедона — *Примеч. перев.*

² Под флюсом в составе материалов, получаемых на основе глин, понимается такое вещество, которое способствует образованию стеклообразных продуктов в процессе обжига.

стие с заданным поперечным сечением в головке экструдера. Эта технология вполне аналогична экструзии металлов (рис. 14.2, в). Стандартные изделия, получаемые с использованием этой технологии, — это кирпичи, трубы, керамические блоки и плитки, черепица. Керамическая масса продавливается через головку обычно с помощью шнека, приводимого во вращение механическим приводом. Для удаления воздуха и повышения плотности материала в технологическую линию встраивается вакуумная камера. Полые колонны, используемые в строительстве, получают методом экструзии путем введения вставок, размещаемых в головке.

Шликерное литье

Другая технология, используемая для получения изделий из керамических материалов — шликерное литье. Шликер — это кашеобразная мягкая суспензия глины и/или других непластичных материалов в воде. При заливке шликерной массы в пористую форму (обычно изготавливаемую из гипса) вода уходит из шликера, абсорбируясь на стенках формы, оставляя в форме твердеющую массу. Толщина образующегося твердого слоя зависит от времени. Этот процесс может продолжаться, пока не затвердеет масса во всем объеме формы (рис. 14.22, а). Когда отливка полностью затвердеет и пройдет процесс усадки, изделие отстает от стенок формы; тогда форму можно раскрыть и изделие вынуть.

Природа шликера играет решающую роль. Его удельный вес должен быть достаточно высок, но в то же время материал должен сохранять высокую текучесть с тем, чтобы его можно было залить в форму. Эти определяющие характеристики материала зависят от соотношения содержания твердых компонентов и воды, а также других вводимых в композицию веществ. Существенным требованием к материалу является возможность достаточно быстро заполнить форму. Кроме того, в готовом изделии не должно быть пу-

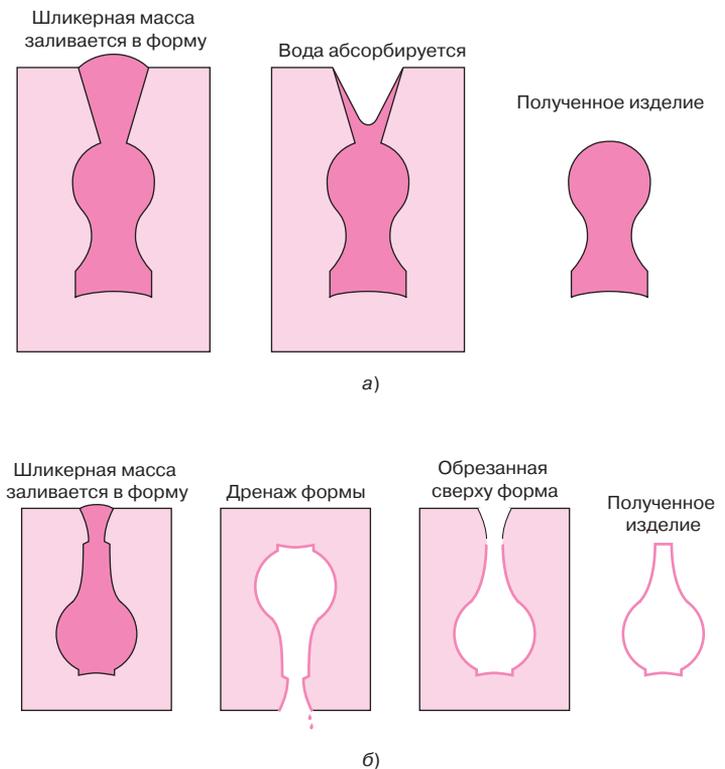


Рис. 14.22. Этапы получения (а) твердых отливок и (б) изделий, получаемых методом шликерного литья в гипсовую форму. (Займствовано из W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, 1960. John Wiley & Sons, New York.)

зырьков, усадка при сушке должна быть большой, а прочность — достаточно высокой.

На свойства отливок влияет конструкция формы. Обычно в качестве материала, из которого изготавливают формы, используют гипс. Гипс достаточно дешев, из него нетрудно изготовить форму сложной конфигурации, которую можно использовать несколько раз.

Обычно используют многогнездные формы, которые предварительно собирают до начала литья. Регулирование пористости стенок формы позволяет варьировать скорость литья. Из числа сложных изделий из керамических материалов, производимых описываемым методом, можно упомянуть изделия санитарно-гигиенического назначения, предметы искусства и специальное лабораторное оборудование, например, керамические трубки.

Сушка и обжиг

Керамические изделия, полученные по методу формования через водный раствор или шликерного литья, обладают высокой степенью пористости и недостаточной прочностью для практического применения. Кроме того, в таких изделиях содержится жидкость (т. е. вода), которая была необходима на стадии формования. Эта жидкость должна быть удалена при сушке. При этом плотность материала и прочность изделия должны возрасти в результате высокотемпературной обработки — обжига.

Изделия, которые прошли стадии формования и сушки, но еще не были обожжены, называются **сырыми заготовками**. Сушка и обжиг имеют решающее значение для удаления дефектов, которые обычно делают конечные изделия непригодными для использования (из-за коробления, деформаций и образования трещин). Все эти дефекты обычно являются результатом внутренних напряжений, которые возникают из-за неоднородной усадки.

сырые керамические
заготовки

Сушка

Керамические изделия в процессе сушки подвергаются некоторой усадке. На начальной стадии сушки частички глины окружены тонкими водными прослойками, разделяющими эти частички. В процессе сушки вода удаляется, прослойки, разделяющие частички, исчезают, и все это выражается в усадке (рис. 14.23). Критическое значение при сушке имеет скорость удаления воды. Сушка внутренних областей изделия осуществляется путем диффузии молекул воды к поверхности, проходя через которую они испаряются. Если скорость испарения выше, чем скорость диффузии, поверхность оказывается сухой (и, соответственно, усаживается) скорее, чем внутренние области изделия. Именно это с высокой вероятностью приводит к упомянутым выше дефектам. Скорость испарения необходимо снизить, по крайней мере, до уровня скорости диффузии воды. Скорость испарения можно регулировать, изменяя температуру, влажность окружающей среды и скорость обдува изделия воздухом.

Существуют и другие факторы, влияющие на усадку. Один из них — это толщина изделий. Неоднородная усадка, приводящая к появлению дефектов,

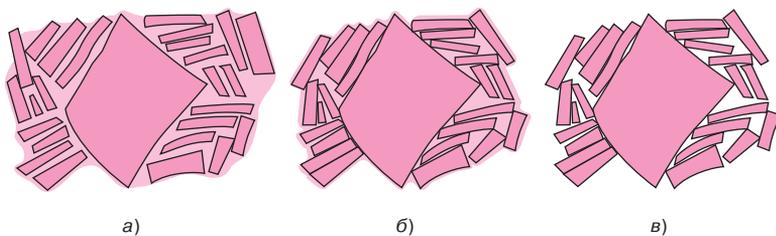


Рис. 14.23. Некоторые последовательные стадии удаления воды из прослоек между частичками глины на стадии сушки: *а* — влажный материал; *б* — частично подсушенный материал; *в* — полностью высушенный материал. (Займствовано из *W.D. Kingery, Introduction to Ceramics, 1960. John Wiley & Sons, New York.*)

более сильно выражена в толстых, нежели в тонких изделиях. Критическое значение также имеет содержание воды: чем больше влаги содержится в изделиях, тем больше величина усадки. Поэтому содержание воды обычно поддерживается на минимально возможном уровне. Определенную роль играют также размеры частиц глины: усадка возрастает по мере уменьшения частичек. Для того чтобы снизить усадку, необходимо, чтобы частички глины были сравнительно крупными. Возможно также, чтобы непластичные компоненты, добавляемые в композицию, состояли из сравнительно крупных частиц.

Для сушки керамических изделий можно использовать энергию микроволнового излучения. Одно из преимуществ этого метода состоит в том, что при его реализации не используются высокие температуры. Температура сушки в этом случае может не превышать 50 °C (120 °F). Это важное обстоятельство, поскольку при сушке некоторых материалов, чувствительных к воздействию температуры, ее следует поддерживать на минимально возможном уровне.

Контрольный вопрос 14.5

Толстые керамические изделия более склонны к растрескиванию по сравнению с тонкими. Почему?

Обжиг

После завершения сушки керамические изделия обычно обжигают при температурах порядка 900–1400 °C (1650–2550 °F). Выбор температуры обжига зависит от состава материала и требуемых свойств получаемого изделия. В процессе обжига плотность продолжает возрастать (благодаря снижению пористости) и механические свойства изделия увеличиваются.

Когда материал, полученный на основе глины, нагревается до высокой температуры, в нем происходят довольно сложные процессы. Один из них — это **витрификация**, постепенное образование жидкого стекла, которое затекает в поры и заполняет их. Степень витрификации зависит от температуры обжига и продолжительности процесса, равно как и от состава композиции. Температуру, при которой образуется жидкая фаза, можно понизить, добавляя флюсы, например, полевой шпат. Расплавленная жидкая масса обтекает оставшиеся нерасплавленными частички и под действием сил поверхностного натяжения (или капиллярных сил) затекает в поры. В ходе этого процесса также имеет место усадка. При последующем охлаждении расплавленная фаза образует стеклообразную матрицу, что в итоге способствует повышению плотности и прочности материала изделия.

Таким образом, микроструктура, получающаяся в результате описанных процессов, представляет собой смесь застеклованной фазы, непрореагировавших частичек кварца и некоторой оставшейся пористости. На рис. 14.24 представлена полученная в сканирующем микроскопе микрофотография обожженного фарфора, на которой можно различить микроструктурные элементы материала.

Степень витрификации, конечно, определяет свойства керамических изделий при комнатной температуре: прочность, долговечность и плотность увеличиваются по мере возрастания степени витрификации матрицы. Температура обжига определяет, до какой степени происходит этот процесс: чем выше температура, тем больше стеклообразного материала матрицы образуется при отжиге. Строительные кирпичи обычно обжигают при 900 °C (1650 °F), и они получаются довольно пористыми. Однако обжиг фарфоровых изделий, при котором образуется высокое содержание жидкой фазы, приводит к получению оптически просвечивающих изделий. Этот процесс осуществляется при гораздо более высокой температуре. Полная витрификация при обжиге невозможна, поскольку при этом изделие получилось бы слишком мягким и не могло сохранить свою форму.

витрификация

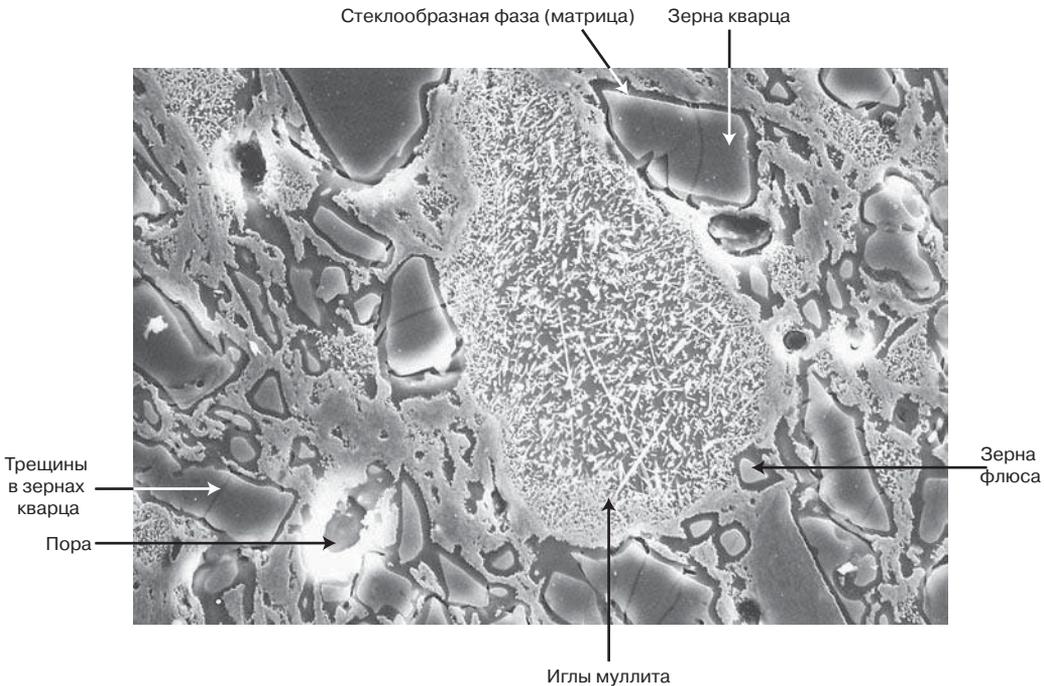


Рис. 14.24. Сканирующая электронная микрофотография обожженного образца фарфора (образец был протравлен 10%-ной фтористой кислотой в течение 15 с при 5 °С). На фотографии можно увидеть следующие структурные элементы: зерна кварца (крупные темные частицы), окруженные темной застеклованной массой, которая образует ободки вокруг частиц; частично растворенные области, занятые флюсом (небольшие бесформенные зоны); игольчатые структуры муллита и поры (темные дыры с белыми ободком). Также можно обнаружить трещины внутри кварцевых зерен, которые образовались при охлаждении из-за различий в степени усадки кварца и застеклованной матрицы). Увеличение $\times 1500$. (Фотография предоставлена *H.G. Brinkies, Swinburne University of Technology, Hawthorn Campus, Hawthorn, Victoria, Australia.*)

Контрольный вопрос 14.6

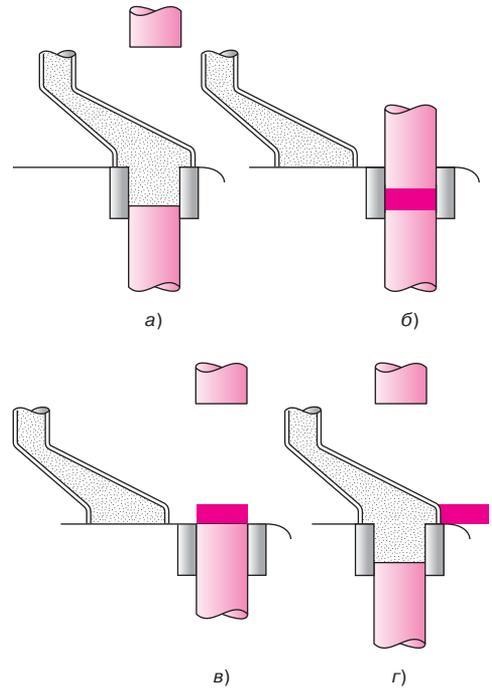
Объясните, почему глина, будучи однажды обожжена при повышенной температуре, не может вновь превратиться в гидропластичное тело.

14.9. ПРЕССОВАНИЕ ПОРОШКА

Выше рассматривались различные варианты технологии формования изделий из стекла и глинистых материалов. К этому следует добавить важный и часто применяемый метод получения изделий прессованием порошка. Эта технология аналогична применяемому в металлургии методу прессования порошков. Она применима как для глинистых, так и не содержащих глину керамических материалов, включая получение керамических материалов с электрическими и магнитными свойствами, а также огнеупорных блоков.

Суть метода состоит в том, что порошкообразная масса, обычно содержащая небольшие количества воды или других связующих, сжимается в форме, тем самым принимая заданную конфигурацию. Степень сжатия увеличивается, а пористость уменьшается, если в качестве исходного материалы используются крупные и мелкие фракции порошков в надлежащем соотношении. При сжатии керамических порошков, в отличие от металлов, пластические деформации отсутствуют. Функцией связующего в данном случае является смазка частиц порошка для облегчения их движения в процессе сжатия.

Рис. 14.25. Схема, показывающая последовательность операций при прессовании порошка по методу одноосного сжатия: *a* — форма заполняется порошком; *б* — порошок поджимается давлением поршня, перемещающегося в верхней части формы; *в* — изделие, полученное из сжатого порошка, выталкивается из формы нижним пуансоном; *г* — подводится новая порция материала и процесс повторяется. (Займствовано из *W.D. Kingery, Editor, Ceramic Fabrication Processes, MIT Press, 1958. The Massachusetts Institute of Technology.*)



Существуют три основные технологии прессования порошков: одноосное сжатие, изостатическое (или гидростатическое) сжатие и горячее прессование.

При одноосном сжатии порошок поджимается в форме давлением поршня, прикладываемого в одном направлении. Поджатый порошок принимает конфигурацию формы и пластины, через которую передается давление. Этот метод ограничен тем, что он позволяет получать изделия сравнительно простой конфигурации. Скорость этого процесса довольно высокая, а стоимость производства не велика. Последовательные операции, осуществляемые при одноосном сжатии, показаны на рис. 14.25.

При формовании изделий из порошкообразных материалов по методу изостатического прессования давление прикладывается через жидкость, т. е. при этом давление осуществляется со всех сторон равномерно. Этот метод позволяет получать изделия более сложной конфигурации, чем при одноосном сжатии. Однако цикл формования при использовании этого технологического метода длиннее, а сам процесс более дорогостоящий.

Изделия, получаемые как при одноосном, так и при изостатическом прессовании требуют обжига после завершения формования. В процессе обжига изделия претерпевают усадку. При этом пористость снижается, а механическая цельность изделия улучшается.

спекание

Эти изменения происходят вследствие коалесценции частиц с образованием более плотной массы. Такое явление называют **спеканием**. Механизм спекания схематично показан на рис. 14.26. В результате прессования частички порошка соприкасаются друг с другом (рис. 14.26, *a*). На начальной стадии спекания между соседними частичками образуются перешейки и возникают новые границы зерен, а пространство между ними представляет собой пору (рис. 14.26, *б*). В процессе спекания поры уменьшаются в размере и становятся более округлыми (рис. 14.26, *в*).

Микрофотография порошка оксида алюминия после спекания, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, показана на рис. 14.27.

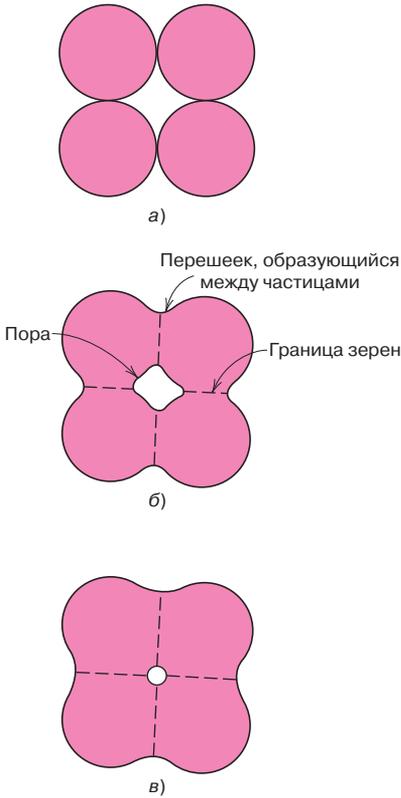


Рис. 14.26. Микроструктурные изменения, происходящие с частицами порошка в процессе обжига: *а* — контакты частиц порошка после поджатия; *б* — коалесценция частичек с образованием поры на начальной стадии спекания; *в* — заключительные стадии спекания: пора становится меньше и меняет форму

Движущей силой процесса спекания является уменьшение суммарной площади частиц. Поверхностная энергия превышает энергию межфазных границ. Спекание происходит ниже температуры плавления, так что в обычных условиях жидкая фаза не образуется. Перенос массы (показанный на рис. 14.26), который необходим для осуществления рассматриваемого процесса, осуществляется путем диффузии атомов из объема частиц в образующийся перешеек.

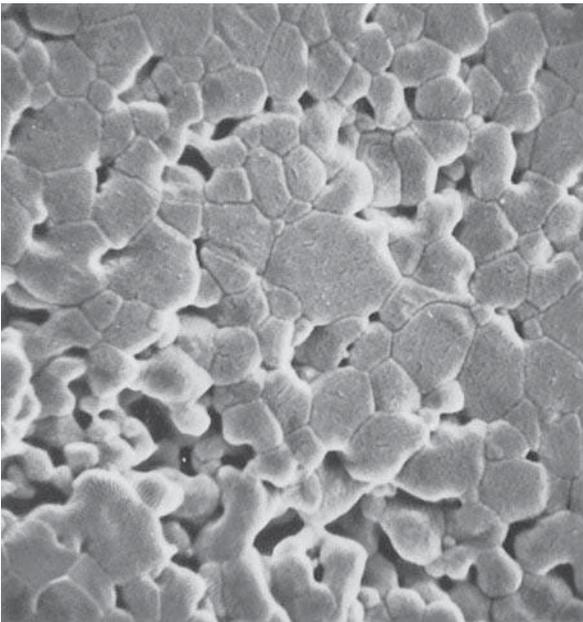


Рис. 14.27. Сканирующая электронная микрофотография порошка оксида алюминия, подвергнутого спеканию при 1700 °С в течение 6 мин. Увеличение $\times 5000$. (Займствовано из *W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd edition, 1976. John Wiley & Sons, New York.*)

При горячем прессовании сжатие порошка под внешним давлением и термическая обработка осуществляются одновременно — компактизация происходит при повышенной температуре. Этот вариант технологического процесса используется для материалов, которые не образуют жидкой фазы, если не говорить о нереалистично высоких температурах. Кроме того, эта схема получения изделий используется тогда, когда желательнее достичь большой плотности без роста зерен. Этот процесс довольно дорог и имеет определенные ограничения. Высокая стоимость определяется временным фактором: комплект формы необходимо нагревать и охлаждать в каждом цикле. При этом сама форма дорогостоящая в изготовлении и обычно может использоваться ограниченное число раз.

14.10. ПОЛИВ НА ДВИЖУЩУЮСЯ ЛЕНТУ

Ниже рассматривается еще один важный технологический метод получения керамических изделий. Как следует из названия, этот метод состоит в том, что формуемый материал выливается на подвижную ленту и образует тонкие листы. Исходным сырьем является шликерная масса, аналогичная той, которая используется в описанном выше процессе шликерного литья (раздел 14.8). В рассматриваемом случае шликер состоит из суспензии керамических частиц в органической жидкости, в которую также вводится связующее и пластификатор. Эти компоненты обеспечивают ударную вязкость и гибкость получаемой ленты.

В ряде случаев необходимым элементом процесса оказывается деаэрирование в вакууме, которое позволяет устранить захваченный воздух или пузырьки пара органической жидкости. Эти газовые пузырьки могут явиться зародышами развития трещины в готовом изделии. На практике лента образуется путем полива шликерной массы на плоскую поверхность (изготовленную из нержавеющей стали, стекла, полимерной пленки или бумаги). Шликер с помощью скальпеля разделяется на подложке на тонкие ленты одинаковой толщины, как это схематично показано на рис. 14.28.

В процессе последующей сушки летучие компоненты удаляются испарением. Получаемый сырой продукт представляет собой гибкую ленту. До начала обжига эта лента может разрезаться на куски, или же в ней могут пробиваться отверстия. Обычно толщина ленты составляет от 0,1 до 2 мм (от 0,004 до 0,08 дюйма). Метод изготовления керамических изделий путем полива на движущуюся ленту широко используется для формования керамических подложек, применяемых в интегральных схемах и многослойных конденсаторах.

Процесс цементации также рассматривается как технологический метод получения керамических изделий (рис. 14.15). Цемент после смешения с водой образует пастообразный продукт. После придания ему требуемой формы в результате сложных химических реакций происходит отверждение изделия.

Цемент и процесс цементации были кратко рассмотрены в разделе 13.9.

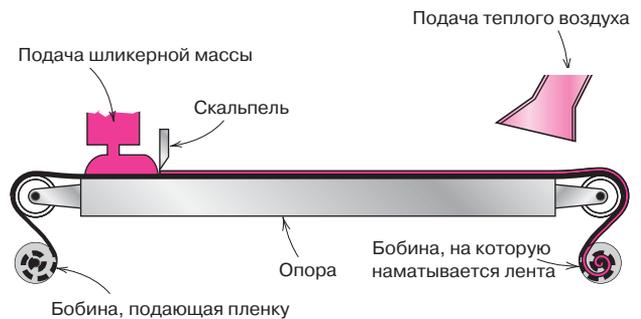


Рис. 14.28. Схема процесса изготовления керамических изделий по методу полива на движущуюся ленту с использованием распределяющего скальпеля. (Займствовано из *D. W. Richerson, Modern ceramic Engineering, 2nd edition, Marcel Dekker, Inc. NY, 1992*. Воспроизведено из *Modern Ceramic Engineering, 2nd edition, p. 472* с разрешения *Marcel Dekker, Inc.*)

СИНТЕЗ И ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРОВ

Большие молекулы (макромолекулы), образующие коммерческие полимеры, синтезируются из маленьких молекул (мономеров) в процессах, называемых полимеризацией. Свойства полимеров могут модифицироваться и улучшаться путем введения в них добавок. И, наконец, изделия требуемой конфигурации получают в различных технологических операциях переработки полимеров.

В настоящем разделе будут рассмотрены основные методы синтеза, стадии совмещения полимера с различными добавками и конкретные технологические операции переработки полимеров, направленные на получение различных изделий.

14.11. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

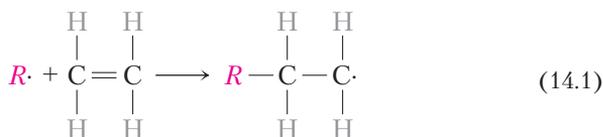
Как уже говорилось, синтез больших (полимерных) молекул называется *полимеризацией*. Существо этого процесса состоит в том, что мономерные молекулы соединяются друг с другом, образуя длинные цепи, состоящие из повторяющихся единиц.

В большинстве случаев исходное сырье для получения синтетических полимеров получают из угля, природного газа или нефтепродуктов. Реакции получения полимеров в соответствии с основным механизмом полимеризации можно разделить на две большие группы — аддиционная полимеризация и поликонденсация.

Аддиционная полимеризация (полиприсоединение)

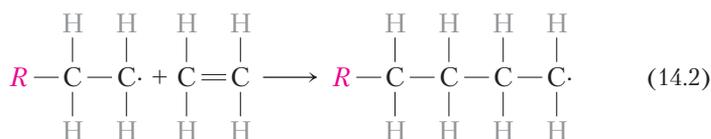
Под **аддиционной полимеризацией** (полиприсоединением, или *цепной полимеризацией*) понимают процесс, в котором мономерные единицы присоединяются друг к другу, образуя длинные цепи, которые представляют собой линейные макромолекулы. Состав конечного продукта — это многократно умноженный состав исходных прореагировавших молекул мономера.

Различают три стадии аддиционной полимеризации — инициирование, рост цепи и обрыв. На стадии инициирования вследствие реакции между инициатором (или катализатором) и молекулой мономера образуется активный центр, способный к росту. Этот процесс ранее уже демонстрировался на примере получения полиэтилена (уравнение (4.1)). Ниже повторяется запись этой реакции:



где $R\cdot$ представляет собой активный инициатор, а символом \cdot обозначен неопределенный электрон.

Рост линейной цепи состоит в последовательном присоединении дополнительных мономерных единиц к активному концу макромолекулы. На примере полиэтилена этот процесс может быть записан в виде:

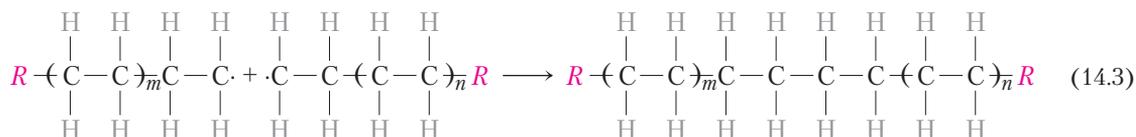


аддиционная
полимеризация

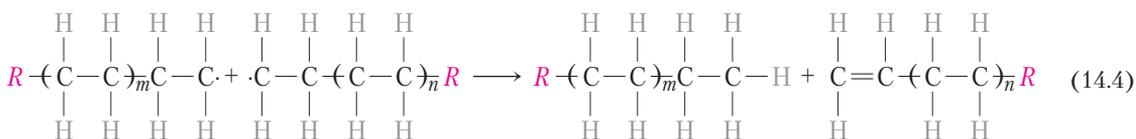
Рост цепи происходит с довольно высокой скоростью. Так, время, затрачиваемое на присоединение, скажем, 1000 повторяющихся единиц, составляет величины порядка 10^{-2} – 10^{-3} с.

Рост цепи может прекратиться (или прерваться) по нескольким различным причинам.

Во-первых, два активных конца, принадлежащие двум различным растущим макромолекулам, могут встретиться и объединиться, образуя одну макромолекулу по следующей реакции¹:



Во-вторых, обрыв растущей цепи может произойти из-за того, что при взаимодействии двух активных цепей образуется «мертвая» цепь, и обе молекулы становятся неактивными, как это показано в реакции, представленной ниже²:



Молекулярный вес образующегося полимера определяется соотношением скоростей инициирования, роста цепи и обрыва. Скорости этих процессов можно регулировать, что позволяет получать полимеры с заданной степенью полимеризации.

Метод аддиционной полимеризации используется для синтеза таких полимеров, как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и полистирол, так же как и многочисленных сополимеров.

Контрольный вопрос 14.7

Объясните, будет ли получаться полимер с относительно большим, средним или небольшим молекулярным весом при следующих соотношениях между скоростями реакций:

- быстрая инициация, медленный рост и быстрый обрыв;
- медленная инициация, быстрый рост и медленный обрыв;
- быстрая инициация, быстрый рост цепи и медленный обрыв;
- медленная инициация, медленный рост цепи и быстрый обрыв.

поликонденсация

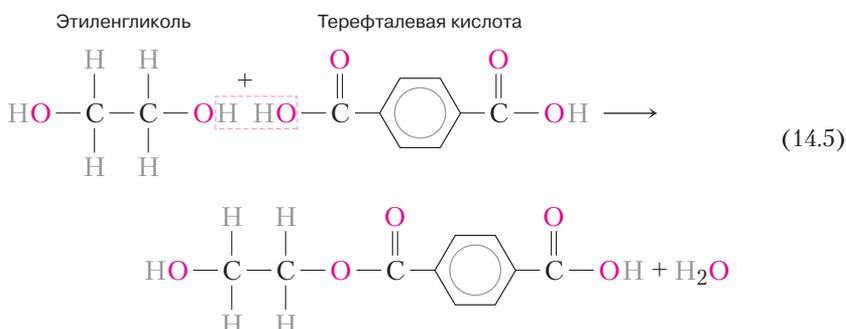
Поликонденсация

Под **поликонденсацией** (или *ступенчатой полимеризацией*) понимают образование полимера путем последовательных межмолекулярных реакций, в которых участвует более чем один мономер. Обычно таким способом получают макромолекулы с относительно низким молекулярным весом, а при реакции выделяются побочные продукты, например вода, которая должна удаляться из зоны реакции. В образующихся макромолекулах не повторяются формулы исходных мономеров, а при последовательных шагах конденсации образуются повторяющиеся структурные единицы. Например, рассмотрим

¹ Эта реакция называется реакцией рекомбинации.

² Эта реакция называется реакцией диспропорционирования.

синтез полиэтилентерефталата (ПЭТ) по реакции между этиленгликолем и терефталевой кислотой, осуществляемый по следующей схеме:



Эта реакция последовательно воспроизводится, приводя к получению линейного полимера. Длительность реакции при поликонденсации в общем случае гораздо больше, чем при аддиционной полимеризации.

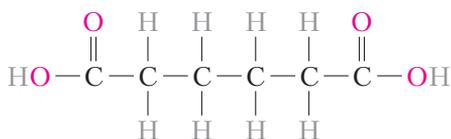
В приведенной выше реакции оба компонента — и этиленгликоль, и терефталевая кислота — представляют собой бифункциональные соединения. Однако в реакции поликонденсации могут участвовать и трехфункциональные мономеры и соединения с более высокой функциональностью, что приводит к образованию поперечных связей и сетчатых полимеров.

Методом поликонденсации получают такие полимеры, как терморезистивные полиэфиры и фенолформальдегидные смолы, полиамиды и поликарбонат. Некоторые полимеры, в частности полиамиды, можно получать различными методами.

Контрольный вопрос 14.8

Полиамид 6,6 можно получить по реакции поликонденсации с участием гексаметилендиамина $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]$ и адипиновой кислоты, которые взаимодействуют друг с другом с выделением воды. Запишите реакцию между названными соединениями подобно тому, как записана реакция 14.5.

Примечание: формула адипиновой кислоты такова:



14.12. ДОБАВКИ К ПОЛИМЕРАМ

Большинство характеристик, рассматривавшихся выше применительно к различным полимерам, это их собственные свойства. Некоторые из них связаны с молекулярным строением полимера и полностью определяются его химическим составом. Однако во множестве случаев оказывается необходимым модифицировать механические, химические или физические свойства материала, причем в большей степени, нежели это можно сделать, меняя химическое строение полимера. Для того чтобы целенаправленно изменять или модифицировать различные свойства полимерных материалов, в них вводят посторонние примеси, называемые добавками, которые улучшают возможности применения полимеров.

К числу основных добавок относятся наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители и пламегасители.

наполнители**Наполнители**

Различные **наполнители** вводят в полимеры с целью повышения их прочности при растяжении или сжатии, сопротивления износу, ударной вязкости и размерной и термической стабильности, а также иных свойств. К числу наполнителей относятся такие вещества, как древесная мука (измельченные опилки), пудра из кремнезема, песок, стекла, глины, тальк, известняк и даже некоторые синтетические полимеры. Размер частиц наполнителей может варьироваться от 10 нм до макроскопического масштаба. Полимеры с содержащимися в них наполнителями могут также рассматриваться как композиционные материалы (композиты), которым посвящена глава 15. Часто введение дешевых наполнителей, заменяющих базовые дорогостоящие полимеры, преследует цель удешевления материала.

пластификаторы**Пластификаторы**

Гибкость, пластичность и ударная вязкость полимеров может быть улучшена введением в них некоторых веществ, называемых **пластификаторами**. В их присутствии также снижается твердость и жесткость материала. Пластификаторы — это обычно жидкости с низким давлением пара и небольшим молекулярным весом. Маленькие молекулы пластификатора располагаются между макромолекулами, существенно изменяя расстояния между цепями и ослабляя межмолекулярные связи. Пластификаторы обычно используют как добавки к полимерам, которые сами по себе при комнатной температуре являются хрупкими веществами. Это относится к поливинилхлориду и некоторым сополимерам ацеталей. Пластификатор понижает температуру стеклования полимера, так что полимер может использоваться в тех условиях, когда от него требуется определенная степень эластичности и пластичности, например, при изготовлении таких изделий, как тонкие листы или пленки, трубки, дождевые плащи и занавески на окна.

Контрольный вопрос 14.9

- Почему давление паров пластификаторов должно быть низким?
- Как введение в полимер пластификатора повлияет на его кристалличность?
- Почему введение пластификаторов влияет на предел прочности полимера при растяжении?

стабилизаторы**Стабилизаторы**

Некоторые полимерные материалы даже при обычных атмосферных условиях оказываются нестойкими. Добавки, призванные предотвратить разложение полимера, называются **стабилизаторами**. Общей причиной деструкции многих полимеров является воздействие света, в частности ультрафиолетового излучения. Ультрафиолетовое излучение взаимодействует и разрушает определенные ковалентные связи в молекулярной цепи, что в некоторых случаях приводит к образованию поперечных сшивок. Существуют два основных подхода к устранению вредного влияния ультрафиолетового излучения.

Первый состоит в использовании некоторых соединений, поглощающих ультрафиолетовые волны, причем соответствующие материалы наносятся в виде тонкой пленки на поверхность изделия. В сущности, такая пленка играет роль солнцезащитного экрана, который отражает лучи, не давая им проникнуть вглубь полимерного материала. Второй способ состоит во введении в полимер веществ, которые реагируют со связями, разрушенными ультрафиолетовым облучением, прежде чем они начнут вступать в другие реакции, приводящие к дальнейшему разрушению полимера.

Другой важный тип разрушения — окисление (см. раздел 16.12). Оно происходит вследствие реакции кислорода (либо двухатомного кислорода O_2 , либо озона O_3) с полимерными молекулами. Стабилизаторы, вводимые в полимер для предотвращения окисления, поглощают кислород до того, как он вступит в реакцию с макромолекулами, и/или реагируют с кислородом, предотвращая протекание реакций окисления, которые могут привести к дальнейшему разрушению полимера.

Красители

Введение **красителей** в полимер придает им определенную окраску. Они могут добавляться в виде окрашивающих веществ или пигментов. Молекулы окрашивающих веществ растворяются в полимере. Пигменты — это своеобразные наполнители, которые не растворяются в полимере, но существуют в виде отдельной фазы. Обычно они имеют вид очень мелкодисперсных частиц, а их показатель преломления близок к показателю преломления основного полимера. Другие красители придают полимеру не только окраску, но и полупрозрачность (матовость).

красители

Пламегасители

Горючесть полимеров представляет собой главную проблему при их применении, особенно при производстве тканей и детских игрушек. Большинство чистых полимеров хорошо горят. Исключение составляют полимеры, в состав которых входит большое количество хлора или фтора, например поливинилхлорид и политетрафторэтилен. Сопротивление горению остальных горючих полимеров может быть повышено введением в их состав **пламегасителей** в качестве добавок. Эти вещества вовлекаются в процесс горения, либо влияя на состав газовой фазы, либо приводя к развитию других реакций, связанных с меньшим выделением тепла и тем самым приводящим к понижению температуры, так что горение либо замедляется, либо вообще прекращается.

пламегасители

14.13. ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Для получения изделий из полимерных материалов используются различные технологические процессы. Выбор метода формования зависит от нескольких факторов: 1) является ли данный материал термопластичным или термореактивным; 2) если речь идет о термопласте, то при какой температуре он размягчается; 3) стабилен ли материал в условиях, создаваемых при его переработке; 4) какова геометрическая форма и размеры производимых изделий. Между различными методами переработки полимеров и технологией, используемой для формования изделий из металлов и керамик, существует много общего.

Переработка полимерных материалов обычно осуществляется при повышенных температурах и связана с применением давления. Термопласты перерабатываются в изделия выше их температуры стеклования, если речь идет об аморфных полимерах, или выше их температуры плавления, если полимер кристаллизуется. Приложенное давление должно сохраняться на стадии охлаждения изделия для того, чтобы сохранить приданную материалу форму. Важным экономическим преимуществом термопластов является то, что они могут перерабатываться повторно. Отходы производства также могут переплавляться и использоваться для производства новых изделий.

Переработка термореактивных пластиков обычно осуществляется в две стадии. На первой стадии получают линейный полимер (иногда называемый форполимером), представляющий собой жидкость со сравнительно низким молекулярным весом. Из этого материала на второй стадии процесса получают твердый и жесткий продукт, причем это обычно происходит непо-

средственно в форме, в которой образуется изделие заданной конфигурации. Вторая стадия, называемая сшиванием (или структурированием), протекает под влиянием нагревания и/или при добавлении катализатора, на ней также часто необходимо приложение давления. При сшивании на молекулярном уровне происходят химические и структурные превращения: сшивание, или образование сетки поперечных связей. После завершения этих реакций изделие из термореактивного полимера может быть вынута из формы еще горячим, поскольку после структурирования материал обладает размерной стабильностью.

Термореактивные пластики не могут быть вовлечены в процессы повторной переработки, они не плавятся. Но при этом их можно использовать при более высоких температурах, чем термопласты. И они химически инертны.

литье

Заливка в форму (**литье**) представляет собой наиболее общий метод формования изделий из полимерных материалов. При этом различают: компрессионное и трансферное формование, литье под давлением и экструзию. Во всех этих случаях в качестве исходного сырья используют полимер, приготовленный в виде зерен или гранул, который плавится и под давлением заполняет форму, где он принимает заданные размеры и конфигурацию.

Компрессионное и трансферное прессование

При компрессионном прессовании (литье) определенные количества тщательно перемешанных полимера и необходимых добавок помещаются между пуансоном и матрицей, как показано на рис. 14.29.

Обе полуформы снабжены нагревателями. Одна из них может перемещаться. После закрывания формы включается нагрев и подается давление. Когда материал разогреется, он становится пластичным и течет, заполняя форму. До начала прессования исходные компоненты должны быть тщательно перемешаны и на холоде спрессованы в виде дисков, которые называются преформой. Предварительный прогрев преформ сокращает длительность цикла и давление, увеличивает срок службы формы и позволяет получать более однородные конечные изделия.

Эта технология литья применима как к термопластичным, так и к термореактивным полимерам. Однако переработка этим методом термопластов требует большего времени и более дорогостояща. Поэтому переработка термопластов производится в основном методами литья под давлением и экструзии, обсуждаемыми ниже.

При трансферном литье, которое, в сущности, представляет собой вариант компрессионного формования, твердые ингредиенты композиции предварительно плавятся в отдельной нагреваемой камере. После расплавления они выдавливаются в камеру, в которой происходит формование изделия, и затем прикладывается давление. В этом случае давление более равномерно

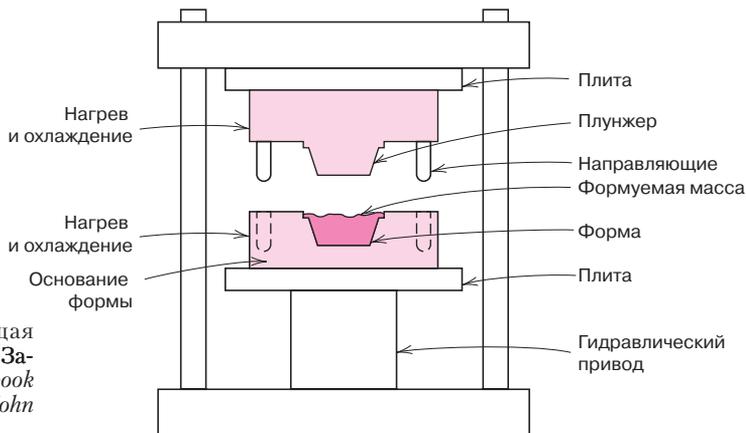


Рис. 14.29. Схема, представляющая аппарат для компрессионного литья. (Зимствовано из *F.W. Billmeyer, Jr., Textbook of Polymer Science, 3rd Edition, 1984. John Wiley & Sons, New York.*)

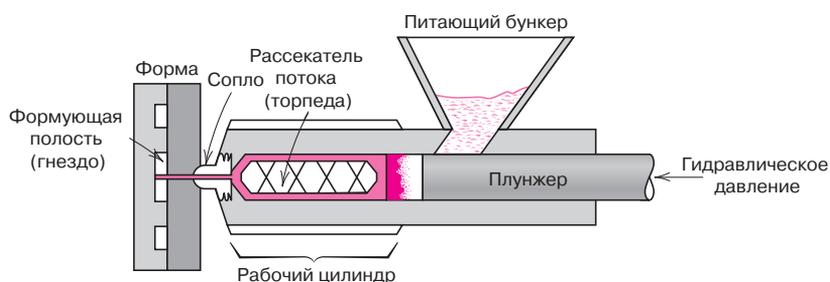


Рис. 14.30. Схематическое изображение литьевой машины для переработки термопластов. (Займствовано из *F.W. Billmeyer, Jr., Textbook of Polymer Science, 2nd Edition, 1971. John Wiley & Sons, New York*. Воспроизведено с разрешения *John Wiley & Sons, Inc.*)

распределяется. Поэтому эту технологию применяют при формировании изделий из терморезистивных полимеров сложной геометрической формы.

Литье под давлением

Литье полимеров под давлением представляет собой аналог формирования изделий из металлов методом литья через формующую головку. Литье под давлением — наиболее широко распространенный метод переработки термопластичных полимеров. Схематическое изображение сечения литьевой машины показано на рис. 14.30¹.

Отмеренные объемы гранулированного материала подаются из питающего бункера в цилиндр и перемещаются вперед в нагреваемую камеру при перемещении плунжера. Рассекатель потока обеспечивает лучший контакт материала с нагреваемыми стенками камеры. В результате этого материал расплавляется и переходит в состояние вязкой жидкости. Далее расплавленная масса продавливается при движении плунжера через литник и попадает в замкнутую форму, заполняя ее гнезда. Давление поддерживается все время до полного затвердевания материала в форме. На заключительной стадии процесса форма раскрывается, и изделие выталкивается из формы. Затем форма вновь замыкается и производственный цикл повторяется.

Возможно, наиболее замечательная особенность этой технологии переработки пластмасс — это высокая скорость, с которой формируются изделия. При литье термопластов затвердевание изделия в форме происходит практически мгновенно, так что цикл литья оказывается очень коротким (обычно от 10 до 30 с).

Терморезистивные полимеры также можно перерабатывать литьем под давлением. Сшивание осуществляется в течение того времени, когда материал продолжает находиться под давлением в нагреваемой форме. Однако при этом цикл литья оказывается более длинным, чем при литье термопластов. В случае реактопластов технологический процесс называется реакционным литьем (*RIM — reaction injection molding*). Этот вариант литья обычно используют для формирования изделий из полиуретанов.

Экструзия

Процесс экструзии представляет собой литье высоковязких термопластичных полимеров под давлением через открытую формующую головку, подобно тому, как происходит литье металлов (см. рис. 14.2, в). Червяк, или шнек, продавливает гранулированный материал через камеру машины, в которой последовательно происходит сжатие, плавление и формирование непрерывного потока вязкой жидкости (рис. 14.31).

¹ Здесь показана устаревшая конструкция литьевой машины. В большинстве современных литьевых машин вместо стационарной торпеды и поршня используется червяк, который одновременно выполняет две функции: при вращении гомогенизирует перерабатываемый материал. А при своем поступательном движении играет роль поршня, выдавливающего расплав в форму. — *Прим. ред. перевода.*

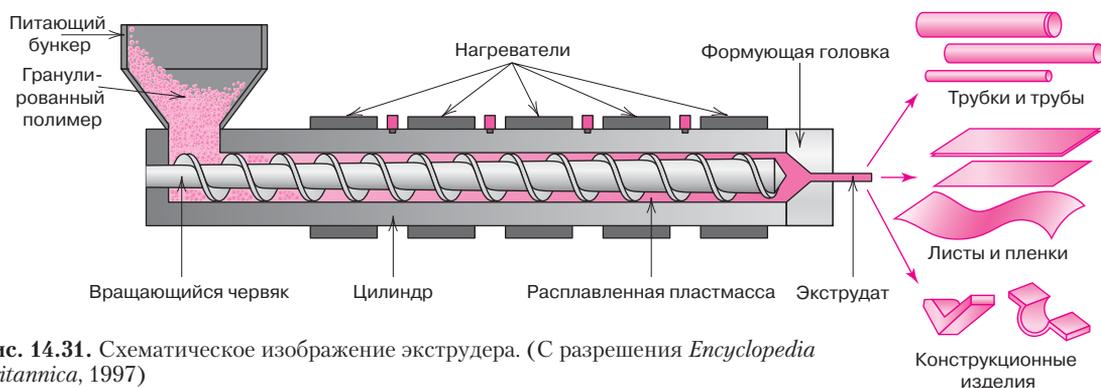


Рис. 14.31. Схематическое изображение экструдера. (С разрешения *Encyclopedia Britannica*, 1997)

Процесс экструзии представляет собой выдавливание расплавленной массы через формующую головку. По выходе из головки расплав охлаждается с помощью обдува холодным воздухом, струей воды или в ванне. Эта технология особенно эффективна для производства непрерывных (длинномерных) изделий, например, стержней, труб, рукавов, листов и т. п.

Выдувное формование

Эта технология для производства пластмассовых емкостей аналогично той, что используется для выдува стеклянных бутылок (рис. 14.18). Вначале экструдируется заготовка, представляющая собой просто кусок трубы. Затем она размягчается нагреванием и помещается между двумя полуформами, которые затем смыкаются, и их внутренняя конфигурация отвечает форме изделия, которое требуется получить. Внутри полой заготовки подается воздух или пар, под давлением которого заготовка прижимается к стенкам формы, повторяя ее конфигурацию.

Конечно, при осуществлении этого процесса следует тщательно контролировать вязкость расплава и давление.

Литье

Как и в случае металлов, изделия из пластмасс можно получать литьем, заливая расплавленную массу в форму и предоставляя ей возможность там затвердеть. Этим способом можно получать изделия как из термопластичных, так и термореактивных полимеров. При переработке термопластов материал становится твердым при охлаждении расплава. Однако при литье термореактивных пластмасс переход в твердое состояние происходит вследствие полимеризации или сшивания, которые обычно протекают при повышенных температурах.

14.14. ПЕРЕРАБОТКА ЭЛАСТОМЕРОВ

Технологии, используемые для формования изделий из эластомеров в сущности, такие же, как и описанные выше способы переработки пластмасс — компрессионное литье, экструзия и т. п. Важно отметить, что в большинстве случаев при переработке эластомеров они вулканизируются (раздел 8.19), а во многих случаях для усиления эластомеров используется технический углерод — сажа (раздел 15.2).

Контрольный вопрос 14.10

Конечные изделия из эластомеров представляют собой вулканизированные каучуки. Должна ли проводиться вулканизация до или после заполнения формы?

Подсказка: вы можете обратиться к разделу 8.19.

14.15. ПРОИЗВОДСТВО ВОЛОКОН И ПЛЕНОК

Волокна

Технологический процесс формирования волокон часто называют **прядением**. Наиболее часто, если волокна формируются из состояния расплава, этот процесс называют прядением из расплава. Материал, из которого формируются волокна, вначале нагревают до температуры, при которой он превращается в вязкую жидкость. Далее расплав продавливается через многочисленные фильеры — отверстия обычно круглой формы, сделанные в пластине, называемой прядильной головкой. После прохождения через такие фильеры образуется единичное волокно, которое обдувается струей воздуха или проходит через водяную ванну и затем застывает.

Степень кристалличности волокон зависит от скорости охлаждения после выхода из фильеры. Если после формирования волокно подвергнуть процессу растяжения, то его прочность увеличивается (раздел 8.18). Растяжение (вытяжка) представляет собой увеличение длины волокна, осуществляемое приложением нагрузки вдоль его оси. При растяжении происходит ориентация молекулярных цепей в направлении вытяжки (рис. 8.28, з), что приводит к увеличению модуля упругости, прочности и ударной вязкости. Поперечное сечение волокна, формируемого из расплава, практически круглое, и свойства материала однородны в поперечном сечении.

Полимерные волокна также можно получать из растворов методами *сухого* или *мокрого формирования*. Метод сухого формирования состоит в том, что в качестве исходного материала используется раствор полимера в летучем растворителе. Такой раствор выдавливается через фильеры и попадает в нагреваемую зону, где полимер отверждается при удалении растворителя. Метод влажного формирования состоит в том, что раствор полимера, выдавливаемый из прядильной головки, сразу же попадает в ванну с другим растворителем (осадителем), в которой полимерное волокно выделяется из раствора (высаживается).

При использовании любого из этих технологических процессов вначале образуется корочка на поверхности волокна. Соответственно, происходит усадка и волокно сжимается («съезживается»), что в итоге приводит к искажению профиля поперечного сечения, а это способствует повышению жесткости, т. е. модуля упругости волокна.

Пленки

Пленки во многих случаях производят путем экструзии расплава через тонкие плоские щелевые отверстия в головках. После этого лист подается на каландр или вытягивается, что приводит к уменьшению его толщины и повышению прочности.

Альтернативным методом получения пленок является раздув. При этом трубчатая заготовка экструдирована через кольцевое отверстие в головке. Затем трубка раздувается путем подачи внутрь ее газа под строго контролируемым давлением и одновременно растягивается в продольном направлении. Газ под давлением, находящийся внутри рукава, раздувает пленку, так что образуется воздушный пузырь (рис. 14.32). В результате толщина пленки непрерывно уменьшается и получается тонкая цилиндрическая заготовка. Она может быть сварена по краю, так что получается мешок, а может быть сложена в плоское пленочное полотно.

Пленку, получаемую по описанной технологии, называют двухосно ориентированной. Ее прочность достаточно велика в обоих направлениях, в которых происходила вытяжка.

Некоторые новые пленочные материалы производят соэкструзией. При этом пленка образуется наложением слоев, состоящих из различных полимеров, причем все слои экструдированы одновременно.

прядение

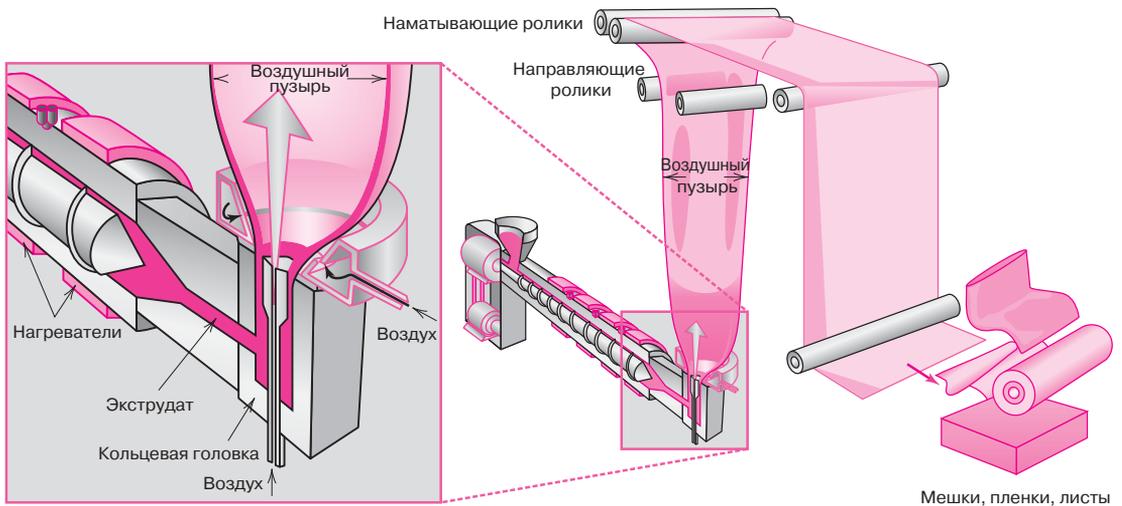


Рис. 14.32. Схема, иллюстрирующая процесс формирования тонких пленок. (С разрешения *Encyclopedia Britannica*, 1997)

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Формование изделий из металлов

Литье

Остальные технологические процессы

Настоящая глава открывается обсуждением различных технологических методов получения изделий из металлических материалов. Операции формования состоят в том, что исходной заготовке путем пластического деформирования придается заданная форма. Если деформирование происходит выше температуры рекристаллизации, то говорят о горячей обработке металла, в противном случае речь идет о холодной обработке. Наиболее общепринятые четыре операции формования — это ковка, прокатка, экструзия и вытяжка.

В зависимости от свойств материала и конфигурации изделия, которое предполагается получить, наиболее удобной и экономически обоснованной может оказаться технология литья. На практике используют следующие варианты литейных процессов: литье в песчаную форму, через форсунку, в оболочковую форму, в форму с удаляемым пенопластом и непрерывное литье. Кроме того, используются такие технологические операции, как порошковая металлургия и сварка, которые могут применяться либо самостоятельно, либо в сочетании с другими методами.

Процессы отжига

Обсуждаются различные варианты термической обработки, которые позволяют улучшить механические свойства металлических сплавов. Отжигом называется выдержка при повышенной температуре в течение некоторого времени с последующим относительно медленным охлаждением до комнатной температуры. Обсуждены некоторые конкретные варианты отжига. В процессе отжига образец, подвергнутый ранее холодной обработке, становится более мягким и, соответственно, более пластичным. При определенных режимах отжига происходит релаксация внутренних напряжений. Для измельчения и улучшения структуры зерен в металлических сплавах используют процесс нормализации. Технологические свойства металлов могут быть улучшены методами полного отжига и сфероидизации, которые позволяют

создать микроструктуру, состоящую из грубых зерен перлита и сфероидита, соответственно.

Термическая обработка сталей

Наилучшее сочетание механических характеристик высокопрочных сталей может быть достигнуто, если вначале по всему сечению изделия была создана мартенситная структура, а в последующем металл был подвергнут термической обработке в режиме отпуска. Параметром, который отражает влияние композиционного состава сплава на образование преимущественно мартенситной структуры, является восприимчивость к упрочнению при некотором определенном режиме термической обработки. Определение восприимчивости к упрочнению производится с использованием стандартного образца Джомини, закаливаемого с одного конца. Результатом таких испытаний является кривая восприимчивости к упрочнению.

На относительное содержание мартенситной фазы влияет ряд факторов. Так, наиболее эффективной средой для закалки является вода, затем следуют масло и воздух. Взаимосвязь между скоростью охлаждения, размерами и геометрической формой изделия представляется эмпирическими картами, два примера такой взаимосвязи представлены для цилиндрических образцов. Данные такого рода (вместе с результатами измерений восприимчивости к упрочнению) могут использоваться для определения профиля значений твердости по сечению изделия.

Формование изделий из стекол и стеклокерамики

Следующий большой раздел настоящей главы посвящен обсуждению технологии керамических материалов. Поскольку стекла производятся при повышенных температурах, важное значение имеет температурная зависимость вязкости. Точки плавления, переработки, размягчения, отжига и предела деформируемости характеризуют температуры, отвечающие определенным уровням вязкости. Значение температур, отвечающих положению этих точек, важно для определения технологических режимов формования изделий из стекол. Рассмотрены пять основных технологических режимов — прессование, выдув, растяжение и формование листов и волокон. После получения изделия из стекла оно может быть подвергнуто отжигу и/или отпуску, что позволяет улучшить механические свойства материала.

Производство изделий из глин

Для получения изделий из материалов на основе различных глин используются две основные технологии — гидроформование и шликерное литье. После того как изделие будет сформовано, его следует вначале подвергнуть сушке, а затем обжигу. Эти операции позволяют снизить пористость и повысить прочность материала. Если усадка чрезмерно велика или происходит слишком быстро, она может привести к растрескиванию и/или короблению изделий, что полностью портит изделия. Уплотнение, происходящее при обжиге, сопровождается витрификацией, т. е. образованием связующей стеклообразной фазы.

Прессование порошка

Полив на движущуюся ленту

Изделия из керамических материалов в некоторых случаях получают компактизацией порошка. Уплотнение спрессованных изделий происходит посредством процесса спекания при высокотемпературном обжиге. Возможно также применение горячего прессования, при котором операции сжатия и спекания происходят одновременно.

Тонкие подложки из керамических материалов получают по технологии полива на движущуюся ленту.

Полимеризация

Добавки к полимерам

В последнем разделе этой главы рассматриваются процессы синтеза и переработки полимерных материалов. Синтез высокомолекулярных полимеров осуществляется по двум методам — аддитивной полимеризации (полиприсоединения) и поликонденсации.

Свойства полимеров могут быть модифицированы введением добавок, к числу которых относятся наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители и пламегасители.

Технология переработки полимеров

Производство изделий из полимерных материалов связано с приданием расплаву заданной формы при повышенной температуре. При этом используются следующие технологические операции: компрессионное и трансферное прессование, литье под давлением и выдув. Также используются технологические операции экструзии и литья.

Производство волокон и пленок

Волокна часто получают из полимерных расплавов, которые подвергаются пластическому удлинению в процессе вытяжки, что позволяет улучшить прочность материала. Пленки получают методами экструзии и выдува, а также каландрования.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Аддитивная (цепная) полимеризация	Полный отжиг
Аустенизация	Порошковая металлургия
Верхняя критическая температура	Прокатка
Витрификация	Рабочая точка (для стекол)
Вытяжка	Релаксация напряжений
Гидропластичное формование	Сварка
Горячая обработка	Спекание
Испытания на закалку по Джомини	Стабилизатор
Ковка	Сырое керамическое изделие
Краситель	Температура стеклования
Литье	Термический отпуск
Наполнитель	Термический удар
Нижняя критическая температура	Технологический отжиг
Нормализация	Точка предела деформируемости
Обжиг	Точка отжига (для стекол)
Отжиг	Точка плавления (для стекол)
Пламегаситель	Формование волокон
Пластификатор	Холодная обработка
Податливость к упрочнению	Шликер
Поликонденсация	Экструзия
Полиприсоединение	

ЛИТЕРАТУРА

ASM Handbook, Vol. 4, *Heat Treating*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.
ASM Handbook, Vol. 6, *Welding, Brazing and Soldering*, ASM International, Materials Park, OH, 1993.
ASM Handbook, Vol. 14A: *Metaworking: Bulk Forming*, ASM International, Materials Park, OH, 2005.

ASM Handbook, Vol. 14B: *Metaworking: Sheet Forming*, ASM International, Materials Park, OH, 2006.
ASM Handbook, Vol. 15, *Casting*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.
 Billmeyer, F.W., Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 1984.

Dieter, G.E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1986. Chapters 15–21 provide an excellent discussion of various metal-forming techniques.

Heat Treater's Guide: Standard Practices and Procedures for Irons and Steels, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1995.

Kalpakjian, S. and S.R. Schmid, *Manufacturing Processes for Engineering Materials*, 4th edition, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 2003.

Krauss, G., *Steels: Processing, Structure, and Performance*, ASM International, Materials Park, OH, 2005.

McCrum, N.G., C.P. Buckley, and C.B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1997.

Muccio, E.A., *Plastic Part Technology*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Muccio, E.A., *Plastics Processing Technology*, ASM International, Materials Park, OH, 1994.

Powell, P.C. and A.J. Housz, *Engineering with Polymers*, 2nd edition, Nelson Thornes, Cheltenham, UK, 1998.

Reed, J.S., *Principles of Ceramic Processing*, 2nd edition, Wiley, New York, 1995.

Richerson, D.W., *Modern Ceramic Engineering*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.

Strong, A.B., *Plastics: Materials and Processing*, 3rd edition, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 2006.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Процессы формования (металлы)

14.1. Укажите достоинства и недостатки методов горячей и холодной обработки.

Литье

14.2. Опишите четыре случая, когда литье оказывается предпочтительной технологией производства изделий из металлов.

Остальные технологии формования

14.3. Приняв, что для стального сплава средняя скорость охлаждения в нагреваемой зоне в окрестностях стального шва составляет 10 °C/с, сравните микроструктуру и отвечающие ей свойства, которые в этом случае получатся в изделиях из черного металла марки 1080 (эвтектоидный состав) и сплава 4340.

Процессы отжига

14.4. Своими словами опишите, что происходит при нижеперечисленных операциях термической обработки, и какая при этом получается микроструктура после завершения указанных операций: полный отжиг, нормализация, закалка, отпуск.

14.5. Укажите, при какой примерно минимальной температуре можно получить аустенитную структуру в процессе нормализации в следующих углеродистых сталях: а) 0,15 %вес. углерода; б) 0,50 %вес. углерода; в) 1,10 %вес. углерода.

14.6. В чем состоит цель термической обработки, приводящей к сфероидизации? Для какой группы сталей применима эта процедура?

Термическая обработка сталей

14.7. Какое влияние присутствие легирующих элементов (кроме углерода) оказывает на кривую восприимчивости к упрочнению? Кратко опишите этот эффект.

14.8. Назовите два термических свойства жидкости, которые влияют на эффективность закалки.

14.9. Постройте радиальный профиль твердости для следующих случаев:

а) цилиндрический образец диаметром 75 мм (3 дюйма), изготовленный из сплава 8640, который закалялся в слегка перемешиваемом масле;

б) цилиндрический образец диаметром 90 мм (3 1/2 дюйма), изготовленный из сплава 8630, который закалялся в слегка перемешиваемой воде.

Производство изделий из стекла и стеклокерамики

14.10. Углекислый натрий и известь добавляются к стеклянной массе в виде кальцинированной соды (Na_2CO_3) и известняка (CaCO_3). При нагревании эти два соединения разлагаются с образованием двуоксида углерода (CO_2), так что в конечном счете получаются углекислый натрий и известь. Рассчитайте вес кальцинированной соды и известняка, которые должны быть добавлены к 125 фунтам кварца (SiO_2), чтобы получить стекло следующего состава: 78 %вес. SiO_2 , 17 %вес. Na_2O и 5 %вес. CaO .

14.11. Сравните температуры, при которых можно осуществить отжиг известняка, боросиликатного стекла, 96% кремнезема и плавленного кварца.

14.12. Температурная зависимость вязкости η стекла описывается формулой:

$$\eta = A \exp\left(\frac{Q_{\text{vis}}}{RT}\right),$$

где Q_{vis} — энергия активации вязкого течения; A — константа, не зависящая от температуры; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. Зависимость $\ln\eta$ от $1/T$ практически линейна, так что наклон прямой отвечает величине Q_{vis}/T .

Используя данные рис. 14. 17:

а) постройте такую зависимость для силикатного стекла:

б) определите энергию активации вязкого течения для области температур 900–1600 °С.

14.13. а) Объясните, почему при охлаждении стеклянных изделий в них появляются внутренние напряжения.

б) Могут ли температурные напряжения появиться при нагревании? Почему да, или почему нет?

14.14. Борсиликатное стекло и плавленый кварц мало чувствительны перепадам температуры. Объясните, почему.

14.15. Прочность изделий из стекла может быть повышена методом отпуска в химически активной среде. Эта процедура состоит в том, что на поверхности изделия создаются сжимающие напряжения вследствие того, что происходит обмен некоторых катионов, находящихся вблизи поверхности, на катионы большего размера. Предложите, какими могут быть эти катионы, которые могли бы заместить ионы Na^+ в силикатном стекле.

Производство изделий из глины

14.16. Исходя из особенностей молекулярного строения, кратко объясните механизмы появления гидропластичности при добавлении воды к некоторым минералам.

14.17. а) Почему столь важно контролировать скорость сушки керамических изделий, которые получают из гидропластичных материалов или шликерным литьем.

б) Назовите три фактора, которые влияют на скорость сушки, и объясните, каким образом проявляется их роль.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Термическая обработка сталей

14.ТР1. Цилиндрический образец из стали диаметром 38 мм (1 1/2 дюйма) закаливается в слегка перемешиваемом масле. Значения твердости на поверхности и в центре должны составлять не менее 50 и 40 единиц шкалы *C* по Роквеллу, соответственно. Какой из перечисленных сплавов может быть использован для этой цели: 1040, 5140, 4340, 4140 или 8640? Обоснуйте ваше решение.

14.ТР2. В цилиндрическом образце из стали диаметром 44 мм (1 3/4 дюйма) необходимо создать аустенитную структуру и закалить с тем, чтобы микроструктура материала состояла, по крайней мере, на 50% из мартенсита по всему объему образца. Какой из перечисленных сплавов — 4340, 4140, 8640, 5140 и 1040 — может быть использован для этой цели, если закалка осуществляется в а) слегка перемешиваемом масле,

14.18. а) Назовите три фактора, которые влияют на степень витрификации в керамических изделиях, получаемых из глинистых материалов.

б) Объясните, почему степень витрификации влияет на плотность, деформационные искажения при обжиге, сопротивление коррозии и теплопроводность керамических материалов.

Полимеризация

14.19. Опишите принципиальное различие между аддитивной полимеризацией (полиприсоединением) и поликонденсацией.

14.20. Полиамид 6,6 может быть получен по реакции поликонденсации путем взаимодействия гексаметилендиамина $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]$ с адипиновой кислотой с образованием воды в качестве побочного продукта реакции. Какое количество гексаметилендиамина и адипиновой кислоты следует взять, чтобы получить 20 кг полностью линейного полиамида 6,6?

Примечание: уравнение, описывающее эту химическую реакцию, приводится в решении задачи 14.8.

Технология переработки полимерных материалов

14.21. Перечислите четыре фактора, которые определяют выбор технологической схемы переработки данного полимерного материала.

Производство волокон и пленок

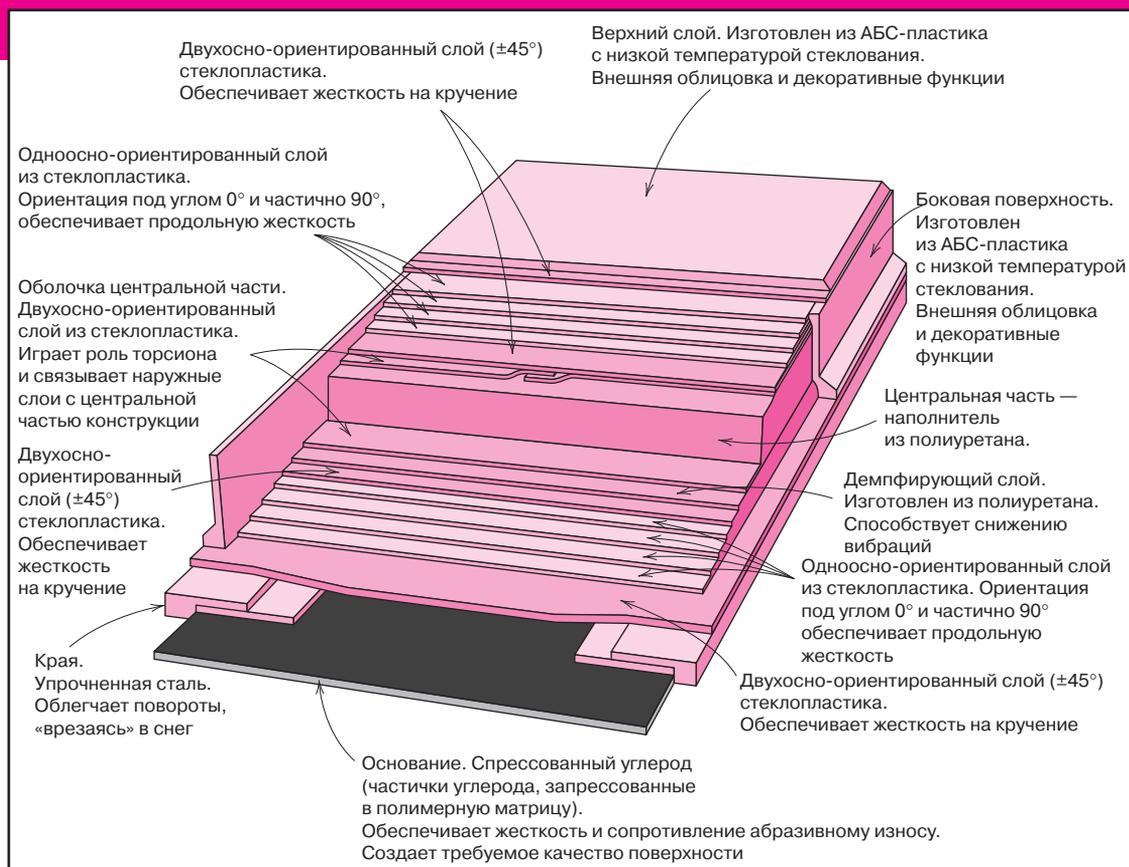
14.22. Почему полимер, используемый для получения волокон по методу формования из расплава, должен быть термопластом?

б) слегка перемешиваемой воде? Обоснуйте ваше решение.

14.ТР3. В цилиндрическом образце из стали марки 4140 необходимо создать аустенитную структуру и закалить сталь в слегка перемешиваемом масле. Каким может быть максимальный диаметр образца, если требуется, чтобы микроструктура состояла, по крайней мере, из 80% мартенсита? Обоснуйте ваше решение.

14.ТР4. Возможно ли осуществить отпуск закаленного в масле стального цилиндрического вала диаметром 25 мм (1 дюйм), изготовленного из стали марки 4140, с тем, чтобы минимальное значение предела текучести составляло 950 МПа (140 000 фунт/дюйм²), а пластичность была не ниже 17 %*EL*? Если это можно сделать, то укажите, какой должна быть температура отпуска. Если этого сделать нельзя, то объясните, почему.

Глава 15. Композиционные материалы (композиты)



Сложная структура композита, используемая в конструкции современной лыжи.

Показано поперечное сечение высококачественной лыжи для бега по снегу, состоящей из различных компонентов. Указана функция каждого из этих компонентов, а также используемые для их изготовления материалы. (Фотография представлена *Evolution Sci Company, Salt Lake City, Utah*).

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ КОМПОЗИТЫ?

Знание структуры различных типов композиционных материалов, понимание зависимости их свойств от характеристик, относительного содержания и геометрии расположения и распределения компонентов, составляющих такой материал, позволяет конструировать материалы

с сочетанием свойств, превосходящим аналогичные показатели металлических сплавов, керамики и пластмасс. Например, в задаче на технологические расчеты 15.1 обсуждается, каким образом спроектировать трубчатый вал, отвечающий конкретным требованиям его применения.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Назовите три основных типа композиционных материалов и перечислите их основные особенности.
2. Опишите различия в механизмах усиления при использовании крупных частиц наполнителя и армировании композитов с помощью мелкодисперсных частиц в матрице.
3. Опишите различия трех типов композитов, армированных волокнами, исходя из длины волокон и их ориентации. Прокомментируйте различия в механических свойствах композитов каждого типа.
4. Рассчитайте прочность и продольный модуль упругости армированных материалов с непрерывными волокнами, ориентированными вдоль изделия.
5. Рассчитайте продольную прочность армированных материалов с короткими волокнами, ориентированными вдоль изделия.
6. Назовите три основных типа армирующих волокон, используемых для усиления пластмасс; для каждого из них укажите преимущества и недостатки.
7. Перечислите, какие характеристики желательнее получить в композитах с металлической матрицей.
8. Укажите основную причину, которая обуславливает желательность создания композитов с керамической матрицей.
9. Назовите и кратко опишите два возможных подхода к классификации конструкционных композиционных материалов.

15.1. ВВЕДЕНИЕ

Для различных современных технологических применений требуются материалы с необычным сочетанием свойств, которых не удается достичь при использовании традиционных материалов — металлических сплавов, керамики и полимеров. Это в особенности в полной мере относится к задачам, возникающим в аэрокосмической технике, при создании подводных лодок и различных средств транспорта. Так, например, инженеры, занятые созданием воздушных судов, заинтересованы в поисках конструкционных материалов, которые бы одновременно были легкими, обладали высокой прочностью, жесткостью, износостойкостью, стойкостью к ударным нагрузкам и антикоррозионными свойствами. Это совершенно необыкновенное сочетание различных свойств. Действительно, обычно удельный вес высокопрочных материалов высок, а возрастание прочности и жесткости сопровождается падением ударной вязкости.

Требуемое сочетание различных свойств материалов и расширение пределов их возможностей достигается использованием композиционных материалов (или композитов). В общем случае под композитом понимается многофазный материал, в котором удастся сочетать свойства обеих совмещаемых фаз, так что достигается лучшая комбинация желательных характеристик материала. В соответствии с **принципом совмещенного действия**, наилучшее сочетание свойств достигается при разумном сочетании двух или большего количества различных материалов. Такая взаимная выгода от совмещения разных материалов достигается при создании различных композиционных материалов.

Ниже будут рассмотрены композиты различных типов, в частности многофазные металлические сплавы, керамики и полимеры. Например, перлитные стали (раздел 10.20) обладают микроструктурой, состоящей из чередующихся слоев α -феррита и цементита (рис. 10.31). Фаза феррита мягкая и пластичная, а цементит — жесткий и очень хрупкий материал. По сочетанию свойств, достигаемых в перлитных сталях (достаточно высокая пластичность и прочность), они превосходят свойства составляющих их компонент.

В природе также встречаются композиционные материалы. Например, дерево состоит из прочных и гибких целлюлозных волокон, которые окружены и связываются в единое целое более мягкой средой, называемой лигни-

принцип совмещенного действия

ном. Кости также представляют собой композиты, образованные прочным, но достаточно мягким коллагеном и жестким и хрупким минеральным веществом.

В контексте настоящей главы под композитом понимается *искусственно созданный* материал, но не материал, получаемый естественным путем. Кроме того, отдельные фазы в композите могут представлять собой совершенно разнородные материалы с четко различимым межфазным слоем. Таким образом, большинство металлических сплавов и керамик не попадает под это определение, поскольку образование в них многофазных структур происходит естественным образом.

При разработке композитов усилия ученых и инженеров направлены на искусное сочетание различных металлов, керамик и полимеров с тем, чтобы создать новое поколение материалов с экстраординарными свойствами. Во многих случаях при получении композитов преследуется цель улучшить сочетание основных механических свойств — жесткости, ударной вязкости, прочности при комнатной и повышенных температурах.

Многие композиционные материалы состоят из двух фаз. Одна из них называется **матрицей**, а другая **дисперсной фазой**. Свойства композита зависят от свойств составляющих его компонентов, их относительного содержания и геометрии дисперсной фазы. Под «геометрией дисперсной фазы» понимается форма частиц, их размер, распределение в объеме и ориентация в пространстве. Некоторые варианты геометрии дисперсной фазы показаны на рис. 15.1.

На рис. 15.2 приведена простая схема классификации композиционных материалов, которые делятся на три класса: композиты с дисперсным наполнителем; композиты, армированные волокнами; и структурные композиты, образующие конструкции. Каждый из этих классов делится на два подкласса.

Дисперсная фаза в композитах с частицами, диспергированными в матрице, представляет собой эквивалентные (т. е. размер частиц примерно одинаков во всех направлениях) образования. В композитах, армированных

матрица
дисперсная фаза

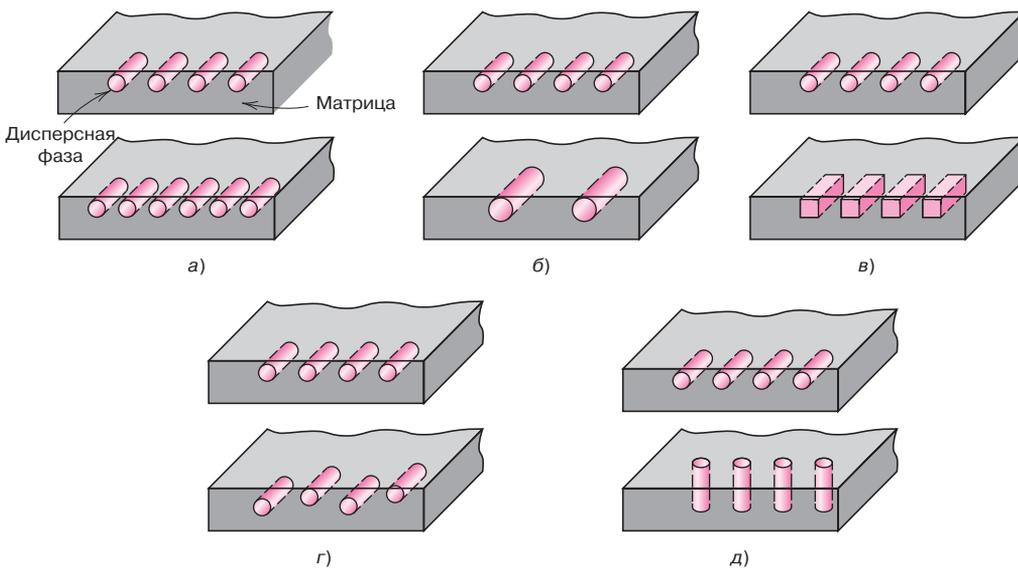


Рис. 15.1. Схематическое представление различных факторов — геометрических форм и пространственного расположения частиц дисперсной фазы, которые влияют на свойства композита: *а* — концентрация; *б* — размеры; *в* — форма; *г* — ориентация. (Воспроизведено из *Richard A. Flinn and Paul K. Trojan, Engineering Materials and Their Applications, 4th edition, 1990. John Wiley & Sons, New York.*)

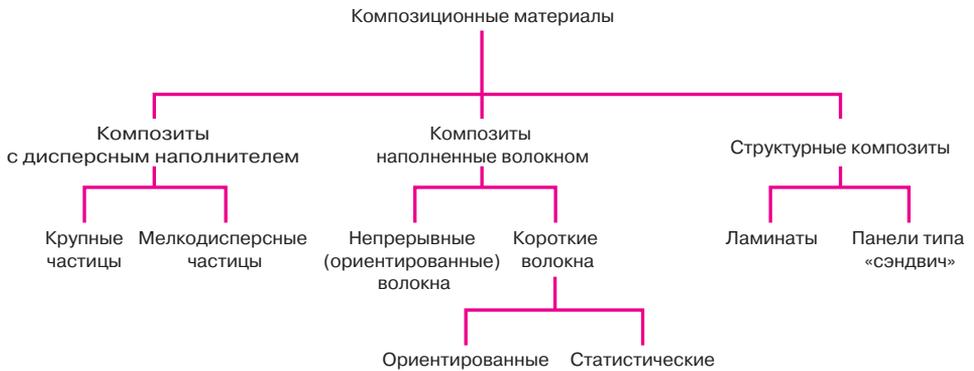


Рис. 15.2. Классификация различных типов композитов, обсуждаемых в настоящей главе

волокнами, дисперсная фаза имеет конфигурацию волокон (т. е. компонентов с большим отношением длины к диаметру). В структурных композитах сочетаются композиционные и гомогенные материалы.

Последующее обсуждение композитов в этой главе будет строиться в соответствии с приведенной классификацией.

КОМПОЗИТЫ С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

композиты с крупными диспергированными частицами

композиты с мелкодисперсным наполнителем

Как показано на рис. 15.2, существуют два подкласса композитов с дисперсным наполнителем — **композиты**, у которых **дисперсная фаза образована крупными частицами**, и **композиты с мелкодисперсным наполнителем**, распределенным в матрице. Различие между ними заключается в разном механизме армирования, или усиления. Термин «крупные частицы» означает, что взаимодействие между дисперсной фазой и матрицей не происходит на атомном или молекулярном уровне, так что к такой системе могут быть применены подходы механики сплошной среды. В большинстве композитов рассматриваемого типа частицы дисперсной фазы более жесткие и твердые по сравнению с матрицей. Присутствие таких частиц ограничивает перемещение материала матрицы в окрестности частиц. В сущности, здесь имеет место перераспределение приложенных напряжений, которые частично передаются частицам дисперсной фазы и она несет часть нагрузки. Степень усиления, или повышения механических свойств материала в рассматриваемом случае зависит от степени связывания на границе матрица–наполнитель.

При использовании мелкодисперсного наполнителя, распределенного в матрице, размер частиц обычно много меньше: их диаметр лежит в диапазоне от 0,01 до 0,1 мкм (10–100 нм). В этом случае взаимодействие дисперсной фазы и матрицы, которое приводит к усилению материала, происходит на атомном или молекулярном уровне. Механизм усиления здесь аналогичен тому, который реализуется при дисперсионном твердении, обсуждавшемся в разделе 11.11. В таком материале основная часть нагрузки воспринимается матрицей, а роль диспергированных частиц сводится к торможению или замедлению движения дислокаций. Поэтому в таком материале пластические деформации оказываются ограниченными, так что возрастают прочность и предел текучести, равно как и твердость материала.

15.2. КОМПОЗИТЫ С КРУПНЫМИ ЧАСТИЦАМИ НАПОЛНИТЕЛЯ

Некоторые полимерные материалы, в которые введены наполнители, по существу, представляют собой композиты рассматриваемого типа. В этом слу-

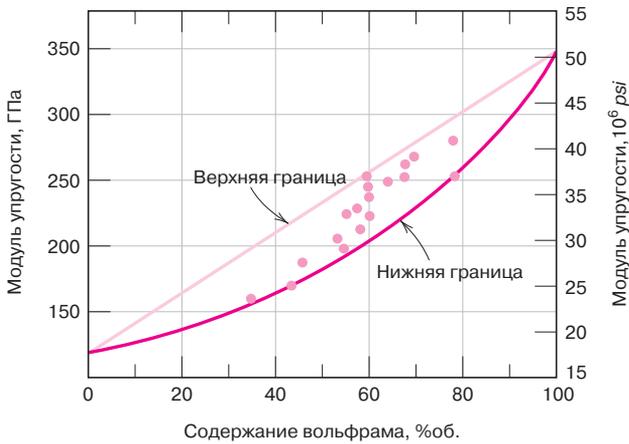


Рис. 15.3. Зависимость модуля упругости от объемного содержания вольфрама для системы медь–вольфрам, в которой дисперсионная фаза образована частичками вольфрама. Верхняя и нижняя границы соответствуют уравнениям (15.1) и (15.2); экспериментальные точки обозначены. (Воспроизведено из R.H. Krock, *ASTM Proceedings*, Vol. 63, 1963. *ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, PA, 19103*. Печатается с разрешения)

чае наполнитель модифицирует или улучшает свойства базового материала и/или замещает часть более дорогого полимера на более дешевый наполнитель.

Другой хорошо известный пример композиционного материала с крупными частицами наполнителя — это бетон, который состоит из цемента (матрицы), песка и гравия (частиц наполнителя). Бетон будет рассмотрен несколько позже в этом разделе.

Дисперсные частицы могут иметь различную геометрическую форму, но они должны быть примерно одного размера во всех направлениях (эквиаксимальные частицы). Для того чтобы армирование было достаточно эффективным, необходимо, чтобы частицы имели сравнительно небольшие размеры и были равномерно распределены по объему матрицы.

Поведение композита зависит от объемного соотношения обеих фаз в материале. Механические характеристики смеси возрастают по мере увеличения содержания наполнителя в композите. Для представления зависимости модуля упругости от объемного содержания диспергированной фазы в двухфазной системе были предложены две формулы.

Согласно **правилу смешения** модуль упругости лежит между двумя границами — верхней границей, описываемой уравнением

$$E_c(u) = E_m V_m + E_p V_p \quad (15.1)$$

и нижней границей, описываемой уравнением

$$E_c(l) = \frac{E_m E_p}{V_m E_p + V_p E_m} \quad (15.2)$$

В этих уравнениях E и V — модуль упругости и объемное содержание; подстрочные индексы s , m и p относятся к композиту, матрице и диспергированным частицам.

На рис. 15.3 представлены графики, отвечающие верхней и нижней границам концентрационных зависимостей модуля упругости от V_p для системы медь–вольфрам, в которой дисперсионная фаза образована частичками вольфрама. Как видно, экспериментальные точки лежат между этими границами. Уравнения, аналогичные (15.1) и (15.2), приводятся в разделе 15.5 для композиционных материалов, армированных волокнами.

Композиты, содержащие крупные частицы, могут быть получены для материалов любых типов — металлов, керамики и полимеров. Примером композиции на основе металла и керамики являются **металлокерамики**¹.

правило смешения

Уравнение для верхней границы значений модуля упругости двухфазного композита

Уравнение для нижней границы значений модуля упругости двухфазного композита

металлокерамика

¹ На английском языке такие материалы называются *cermet* — кермет — термин, встречающийся и в русскоязычных источниках — *Примеч. перев.*

Наиболее известный пример материалов этого типа — это *цементированный карбид*, который состоит исключительно из твердых частиц огнеупорной керамики на основе карбидов, например карбида вольфрама (WC) или титана (TiC), диспергированных в матрице таких металлов как кобальт или никель. Такие композиты широко используют для изготовления режущего инструмента для механической обработки закаленных сталей. Твердые частички карбида образуют режущую поверхность, но поскольку они очень хрупкие, они не могут противостоять напряжениям, возникающим при резании. Увеличение ударной вязкости материала обеспечивается использованием относительно пластичной металлической матрицы, которая разделяет частички карбида и препятствует распространению трещин от одной частички к другой. Как матрица, так и включения карбидов представляют собой тугоплавкие материалы, которые хорошо выдерживают действие высоких температур, развивающихся при резании очень твердых материалов.

Ни один другой материал сам по себе не обладает такими свойствами, которые достигаются при использовании металлокерамик. В таких материалах содержание диспергированной фазы может быть очень большим, иногда превосходящим 90 %об. Поэтому абразивные свойства металлокерамик максимальны.

Микрофотография цементированного карбида состава WC–Co показана на рис. 15.4.

Прочность пластмасс и эластомеров часто стремятся повысить, вводя в них диспергированные частицы. Использование многих современных резин стало возможным благодаря использованию армирующих частичек такого материала, как технический углерод (сажа). Сажа состоит из очень маленьких и практически округлых частиц углерода, образующихся при сжигании природного газа или нефти в атмосфере с ограниченным доступом кислорода воздуха. При введении таких частиц сажи, представляющих собой совершенно дешевое вещество, в вулканизированный каучук значительно возрастают предел прочности при растяжении, ударная вязкость, а также сопротивление раздиру и абразивному износу. Содержание сажи в автомобильных шинах составляет от 15 до 30 %об.

Для того чтобы введение сажи обеспечило эффект усиления, частички должны быть очень небольшого размера, их диаметр должен составлять порядка 20–50 нм. Кроме того, сажевые частички должны быть равномерно распределены по объему каучука, образуя прочные адгезионные связи с матрицей.

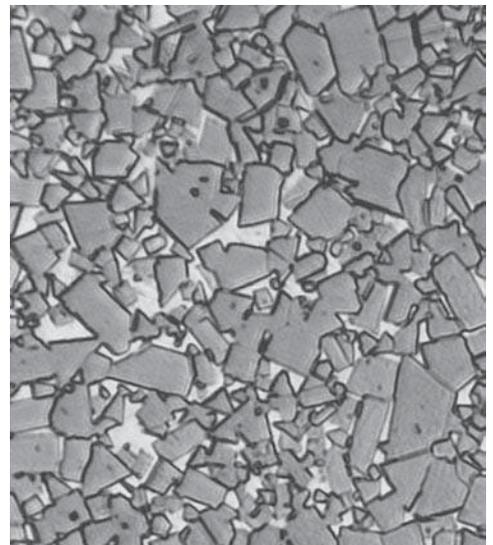


Рис. 15.4. Микрофотография цементированного карбида состава WC–Co. Светлые области — кобальт, темные области — частички карбида вольфрама. Увеличение $\times 100$. (Фотография предоставлена *Carbology Systems Department, General Electric Company.*)

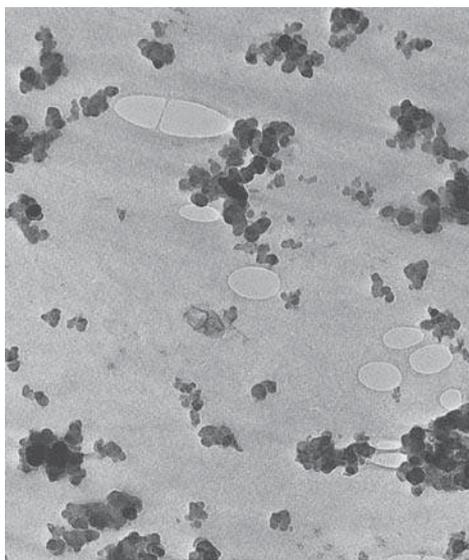


Рис. 15.5. Электронная микрофотография, на которой видны сферические частички сажи в синтетическом каучуке, используемом для производства шин. Области, напоминающие водные пятна — это мелкие воздушные пузырьки, захваченные при производстве смеси. Увеличение $\times 80\,000$. (Фотография предоставлена *Goodyear Tire & Rubber Company*.)

Использование в качестве армирующего компонента других веществ, например, кремнезема, гораздо менее эффективно, поскольку в этом случае не возникают специфических взаимодействий между молекулами каучука и наполнителем.

На рис. 15.5 представлена электронная микрофотография каучука, наполненного сажей.

Бетон

Бетон представляет собой композиционный материал, содержащий крупные армирующие частички, в котором матрица и включения относятся к классу керамики. Поскольку термины «бетон» и «цемент» не всегда употребляются правильно и иногда считаются взаимозаменяемыми, следует подчеркнуть различие между ними.

В широком смысле этого понятия бетон представляет собой композиционный материал, состоящий из агрегатов твердых частиц, связанных между собой в единое твердое тело с помощью некоторой связующей среды, и эта среда является цементом.

Два наиболее известных типа бетонов — это бетон на основе портландцемента и асфальтобетон, в котором твердые агрегированные частицы — это песок и гравий.

Асфальтобетон широко используется, прежде всего, для покрытия дорог, а бетон на основе портландцемента применяют как распространенный строительный материал. Ниже будет рассмотрен только последний тип бетона.

Бетон на основе портландцемента

Исходное сырье при производстве бетона на основе портландцемента — это сам цемент, мелкодисперсная фракция (песок) и крупнодисперсная фракция (гравий) наполнителей. Процессы, приводящие к твердению и увеличению прочности портландцемента, были кратко рассмотрены в разделе 13.9. Твердые частицы играют роль наполнителя, снижающего суммарную стоимость материала, поскольку они очень дешевы, а цемент относительно дорог. Для того чтобы обеспечить сочетание оптимальной прочности и технологичности бетонной смеси, соотношение ингредиентов должно соблюдаться весьма строго. Плотная упаковка твердых частиц и хороший межфазный контакт обусловлен тем, что в смеси используются твердые частицы двух размеров;

бетон

при этом мелкодисперсные частицы песка должны заполнять пространство между крупным гравием. Обычно содержание наполнителя составляет от 60 до 80% по объему.

Количество водно-цементной пасты должно быть достаточным, чтобы покрыть все твердые частицы песка и гравия. В противном случае связи, в которых участвует цемент, будут неполными. При приготовлении бетонной смеси все компоненты должны быть тщательно перемешаны. Полное связывание цемента и агрегатов твердых частиц достигается при добавлении правильного количества воды. Если воды слишком мало, то связывание получается неполным. Если имеется избыток воды, то появляется пористость. При этом в любом случае прочность конечного изделия получается ниже оптимального значения.

Важное значение имеет характер агрегирующихся частиц. В особенности существенно распределение частиц по размерам, поскольку оно влияет на количество воды, необходимое для образования цементной пасты. Далее, поверхность частиц должна быть чистой, свободной от глины и наносов ила, которые препятствуют образованию прочных связей на поверхности частиц.

Портландцемент — это основной материал, используемый при строительстве, главным образом потому, что он может быть разлит в формы на месте и затем отвержден при комнатной температуре, даже если полностью погружен в воду. Однако как конструкционный материал он имеет определенные ограничения при применении и недостатки. Подобно большинству керамических материалов, бетон, изготовленный из портландцемента, сравнительно непрочен и очень хрупок. Его предел прочности при растяжении в 10–15 раз меньше, чем при сжатии. Кроме того, крупные структуры, сформованные из бетона, весьма чувствительны к изменению температуры, претерпевают значительные расширения и сжатия при флуктуациях температуры. И наконец, вода, проникая в поры, приводит к растрескиванию при низких температурах и особенно при циклах замораживание–оттаивание. Большинство перечисленных недостатков бетона могут быть устранены или, по крайней мере, сделаны менее значимыми при использовании упрочненного бетона и/или путем введения в него добавок.

Армированный бетон

Прочность бетона на основе портландцемента может быть повышена дополнительным армированием. Это обычно осуществляется введением в бетон стальных балок, проволоки, стержней или сетки, которые погружаются в сырой неотвержденный бетон. Такое армирование приводит к созданию упрочняющей структуры, которая может выдерживать большие растягивающие, сжимающие или сдвиговые нагрузки. Даже если в бетоне появляется трещина, все же эффект армирования сохраняется.

В качестве армирующего материала особенно пригодна сталь, потому что ее коэффициент теплового расширения практически такой же, как и бетона. При этом сталь внутри бетона не столь подвержена коррозии и образует сравнительно прочные связи с застывшим бетоном. Адгезионное взаимодействие может быть усилено созданием определенных структур из стальных деталей, которые обеспечивают большую степень механического связывания.

Бетон на основе портландцемента может быть также армирован высокомолекулярными волокнами из таких материалов как стекло, сталь, полиамиды и полиэтилен. Однако при этом надо проявлять известную осторожность, поскольку некоторые волокна могут довольно быстро разлагаться в среде цементного раствора.

Иная техника упрочнения бетона основана на создании остаточных сжимающих напряжений, привносимых в конструкцию. Получаемый при этом материал называют **предварительно напряженным бетоном**. Этот метод основан на важной характеристике керамических материалов, а именно на

том, что они гораздо прочнее в условиях нагружения при сжатии, чем при растяжении. Поэтому чтобы разрушить бетонное изделие, в котором были предварительно созданы сжимающие напряжения, необходимо, чтобы растягивающие напряжения вначале превысили эти сжимающие напряжения.

Согласно одному из вариантов технологического процесса получения предварительно напряженного бетона высокопрочная проволока помещается в пустую форму и растягивается значительным усилием, которое поддерживается постоянным. Затем в форму заливают цементный раствор и предоставляют ему возможность твердеть, снимая при этом внешнюю нагрузку. Поскольку вследствие этого проволока сжимается, она создает в бетоне сжимающие нагрузки, которые передавались матрице через связи металл–бетон.

Другой технологический вариант создания напряженного бетона состоит в том, что напряжения создаются *после* того, как бетон затвердел. Металлические листы или резиновые трубки помещаются внутрь формы и проходят через нее. Цементный раствор располагается вокруг этих элементов. После того как бетон затвердел, стальная проволока протягивается через образовавшиеся полости и растягивается с помощью домкратов, закрепленных на лицевых поверхностях изделия. На заключительной стадии процесса отверстия заливаются жидким раствором для предотвращения коррозии.

Бетон, который используется в напряженном состоянии, должен быть высокого качества, с низкой усадкой и не склонный к ползучести. Предварительно напряженный бетон обычно готовят в заводских условиях. Как правило, его используют при строительстве мостов на автомобильных трассах и железной дороге.

15.3. ДИСПЕРСИОННО-УПРОЧНЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ

Прочность и твердость металлов и металлических сплавов могут быть повышены, если в них равномерно распределить мелкодисперсные частицы очень твердого инертного вещества в количестве нескольких процентов. Эта дисперсная фаза может быть металлической или неметаллической. Часто для этой цели используют оксиды. Как и в предыдущих случаях, упрочнение здесь достигается вследствие взаимодействия диспергированных частиц с дислокациями в матрице, как и при упрочнении металлов по методу дисперсионного твердения. В данном случае эффект повышения прочности не столь заметен, как в случае дисперсионного твердения металлов. Однако в рассматриваемом случае эффект сохраняется при повышенных температурах и в течение длительного времени, поскольку выбор диспергируемых частиц должен учитывать отсутствие их взаимодействия с материалом матрицы. Для дисперсионно-упрочненных сплавов эффект возрастания прочности может нивелироваться при высокотемпературной обработке вследствие роста высаженных частиц или растворения выделившейся фазы.

Прочность никелевых сплавов при высоких температурах может заметно возрасти при введении в них 3 % об. оксида тория (ThO_2) в виде мелкодисперсных частиц. Этот материал известен под названием торид-диспергированный никель (аббревиатура *TD*). Аналогичный эффект наблюдается в системе алюминий–оксид алюминия. На поверхности очень тонко измельченного оксида алюминия образуются исключительно маленькие (толщиной 0,1–0,2 мкм) хлопья алюминия, которые диспергируются в алюминиевой матрице. Этот материал называют ошлакованным алюминиевым порошком (аббревиатура *SAP* – *sintered aluminum powder*).

Контрольный вопрос 15.1

Объясните различие между механизмами упрочнения композитов при использовании крупных и мелкодисперсных включений в матрицу.

КОМПОЗИТЫ С ВОЛОКНИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

удельная прочность
удельный модуль
упругости
композиты,
армированные
волокнами

С точки зрения современной технологии наибольшее значение имеют композиционные материалы, в которых дисперсная фаза образована волокнами. Смысл применения волокон как армирующих элементов состоит в том, что они способствуют повышению прочности и/или жесткости при снижении веса. Количественной мерой этого эффекта служат величины **удельной прочности** и **удельного модуля упругости**, которые вычисляются, соответственно, как отношение предела прочности и модуля упругости к удельному весу материала. **Композитные материалы, армированные волокнами**, получают с исключительно высокими значениями удельной прочности и удельного модуля, если брать и волокна и матрицу с низкой плотностью.

Композиты, упрочненные волокнами, как было показано на рис. 15.2, подразделяются в зависимости от длины волокна. Короткие волокна не способны значимо усилить прочность.

15.4. ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ВОЛОКОН

Механические свойства композитов, армированных волокнами, зависят не только от собственных свойств волокон, но и от того, в какой степени нагрузка, прикладываемая к матрице, передается на волокна. В этом отношении важную роль играют межфазные связи между матрицей и волокнами. При приложении внешней нагрузки она не передается на волокна вблизи их концов, что приводит к картине деформации матрицы, показанной на рис. 15.6, или, другими словами, в области вокруг окончания волокон нагрузка на них не передается.

Для того чтобы имело место достаточно эффективное возрастание прочности и жесткости композиционного материала, необходимо использовать волокна с длиной, превышающей некоторое критическое значение. Эта критическая длина волокна l_c зависит от его диаметра d , а также предела прочности при растяжении σ_f^* и прочности связи между волокном и матрицей (или же от предела текучести материала матрицы, если его величина меньше прочности связи) τ_c . Соотношение между указанными величинами выражается формулой

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c}. \quad (15.3)$$

Для ряда сочетаний разных матриц со стеклянными и углеродными волокнами это критическое значение длины составляет 1 мм при варьировании диаметра волокна от 20 до 150 раз.

Если напряжение, создаваемое в матрице, равно σ_f^* , и длина волокна в точности равна критическому значению, то профиль напряжений получается таким, как это показано на рис. 15.7, а. Таким образом максимальное напряжение действует только в центре волокна. По мере увеличения длины волокна сверх критического значения эффект армирования становится бо-

Критическая длина
волокна — роль длины
и диаметра волокна,
прочности связи
волокно–матрица/
предела текучести при
сдвиге

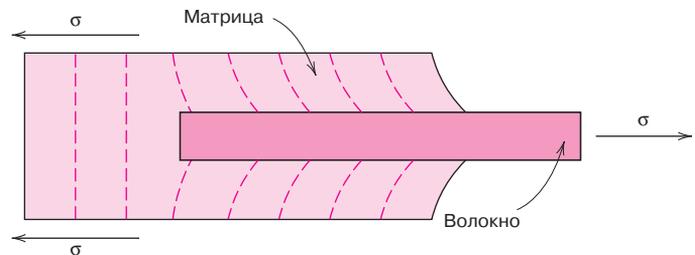


Рис. 15.6. Картина распределения деформаций в матрице, окружающей волокно, к которому прилагается растягивающее усилие

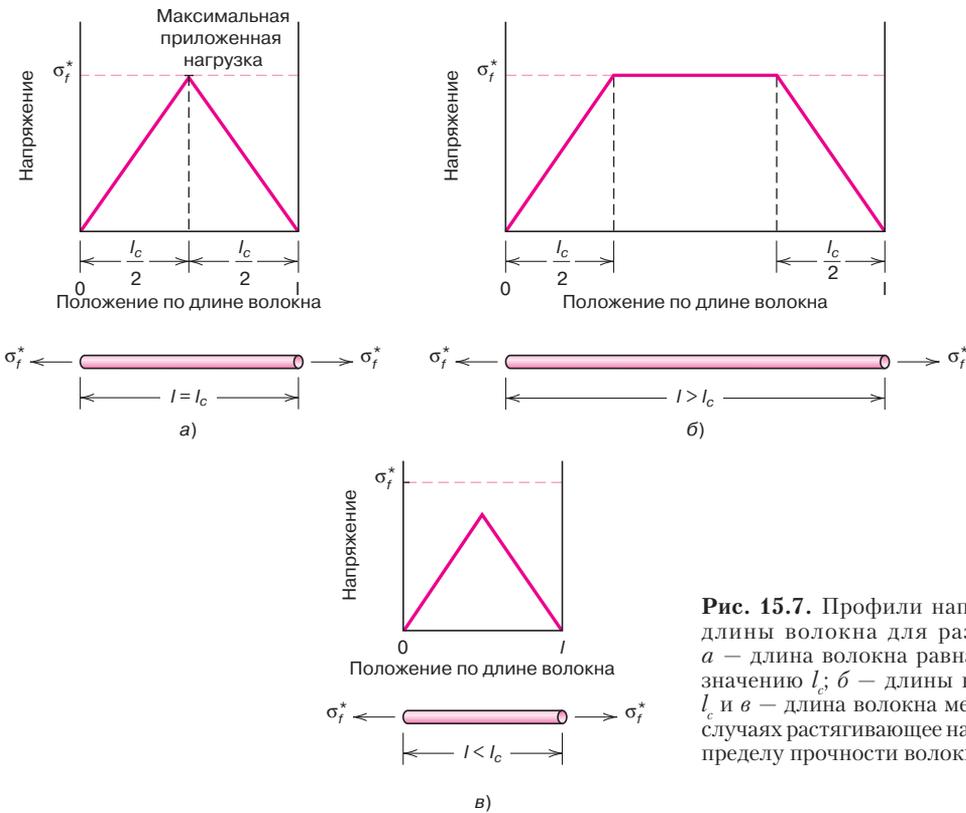


Рис. 15.7. Профили напряжения вдоль длины волокна для различных длин: *a* – длина волокна равна критическому значению l_c ; *б* – длины волокна больше l_c и *в* – длина волокна меньше l_c . Во всех случаях растягивающее напряжение равно пределу прочности волокна σ_f^*

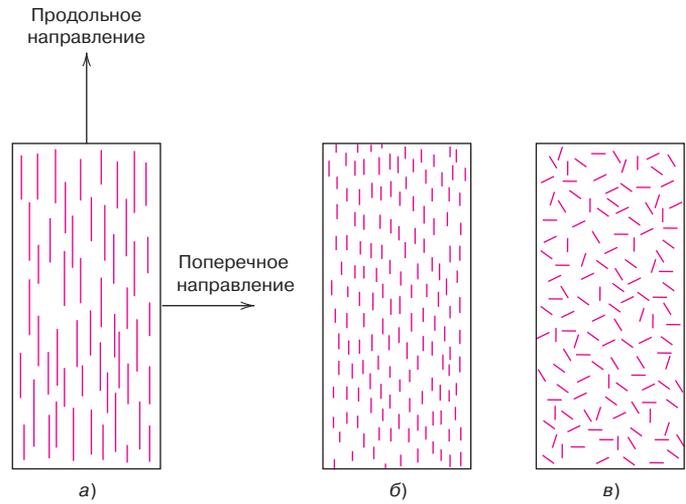
лее значимым. Это продемонстрировано на рис. 15.7, *б*, где показан профиль напряжения для волокна с $l > l_c$ при условии, что приложенное напряжение равно пределу прочности волокна. На рис. 15.7, *в* показана ситуация, отвечающая случаю $l < l_c$.

Волокна, длины которых удовлетворяет условию $l \gg l_c$ (обычно $l > 15l_c$) называются *непрерывными*. Волокна меньшей длины называются *короткими*. При использовании коротких волокон, длина которых намного меньше l_c , матрица деформируется вокруг волокон таким образом, что практически отсутствует какая-либо передача напряжений на волокно, так что эффект армирования в этом случае незначителен. Это отвечает случаю заполнения дискретными частицами, описанному выше. Для того чтобы достичь значительного повышения прочности композита, необходимо использовать непрерывные волокна.

15.5. ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ВОЛОКОН И ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ

Характер расположения волокон в матрице, их относительное содержание и распределение в объеме – все это оказывает существенное влияние на прочность и другие свойства композиционного материала, армированного волокнами. Что касается ориентации, то здесь возможны две крайних случая: 1) укладка волокон таким образом, что все продольные оси волокон будут ориентированы в одном направлении; 2) полностью статистическое (хаотичное) расположение осей волокон. Непрерывные волокна обычно укладываются в матрице параллельно друг другу (рис. 15.8, *а*), а короткие волокна могут быть как параллельны друг другу (рис. 15.8, *б*), так и ориентированы произвольным образом (рис. 15.8, *в*), либо ориентированы не полностью.

Рис. 15.8. Схематическое изображение *a* — непрерывных ориентированных волокон; *b* — коротких одноосно ориентированных волокон; *в* — коротких статистически ориентированных волокон



Наилучшие свойства композиции достигаются при однородном распределении волокон в матрице.

Композиты с непрерывными одноосно-ориентированными волокнами

Зависимость напряжения от деформации. Нагружение в продольном направлении

Механические свойства композитов этого типа зависят от ряда факторов, включая деформационные свойства волокон и матрицы, а также относительное содержание обеих фаз, и, кроме того, от направления приложения нагрузки или напряжения. Далее, свойства композитов с одноосно-ориентированными волокнами в высшей степени анизотропны, т. е. зависят от направления, в котором прикладывается нагрузка (напряжения).

Рассмотрим, прежде всего, ситуацию, когда нагрузка приложена вдоль **продольного направления** направления ориентации волокон, т. е. в **продольном направлении**, как показано на рис. 15.8, *a*.

Вначале примем, что характер деформационного поведения волокон и матрицы отражен на рис. 15.9, *a*, т. е. будем считать, что волокно ведет себя абсолютно хрупко, а матрица в некоторой степени пластична. На этой схеме также показан предел прочности волокна и матрицы, соответственно, σ_f^* и σ_m^* . При этих напряжениях имеют место предельные деформации — ϵ_f^* и ϵ_m^* соответственно. Примем также, что $\epsilon_m^* > \epsilon_f^*$, что отвечает реальной ситуации.

Зависимость напряжения от деформации при растяжении композита показана на рис. 15.9, *б*; там же для сравнения показаны деформационные кривые для волокна и матрицы, перенесенные с рис. 15.9, *a*.

На первой стадии деформирования — *стадии I* — волокно и матрицы деформируются упруго; на этом участке зависимость напряжения от деформации линейная. В типичном случае матрица переходит через предел текучести и начинает деформироваться в пластическом режиме при деформации ϵ_{ym} (рис. 15.9, *б*), в то время как волокно продолжает растягиваться упруго, поскольку предел прочности волокна значительно выше, чем предел текучести матрицы. Такой характер деформаций имеет место на *стадии II*, как показано на этом рисунке. Зависимость напряжения от деформации на этой стадии почти линейная, но угол наклона уменьшается по сравнению с наклоном кривой на стадии I. При переходе от стадии I к стадии II доля приложенной нагрузки, которую воспринимают волокна, возрастает.

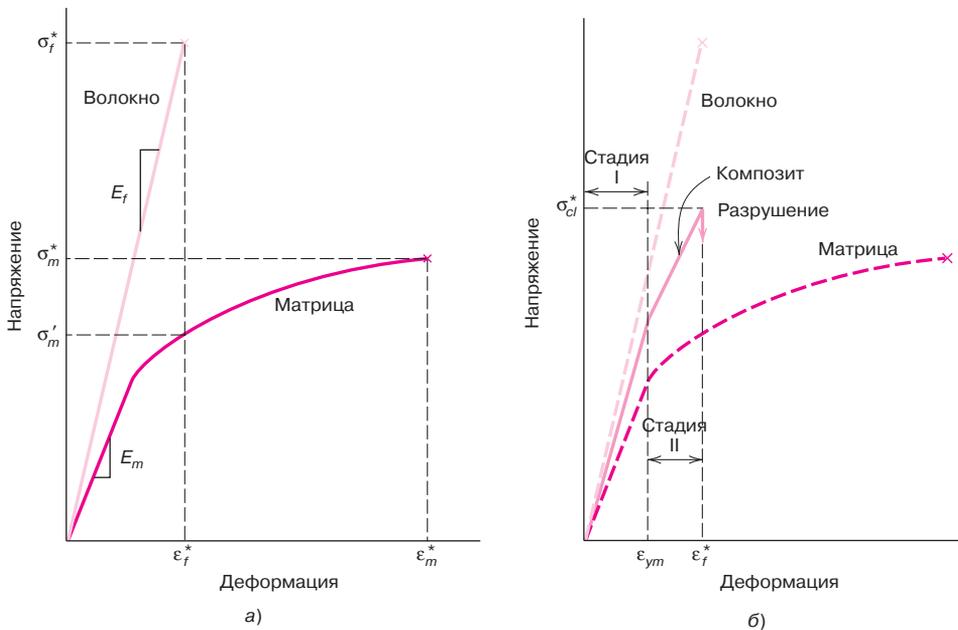


Рис. 15.9. *а* — схематическое изображение зависимостей напряжения от деформации для хрупкого волокна и пластичной матрицы, показаны пределы прочности и разрывные деформации для обоих материалов; *б* — схематическое изображение зависимости напряжения от деформации для композита, в котором армирующее волокно ориентировано в направлении приложения нагрузки; также показаны деформационные кривые волокна и матрицы, перенесенные с рис. (*а*)

Разрушение композита начинается тогда, когда начинают разрываться волокна. Это происходит при деформациях, примерно отвечающих ϵ_f^* , как это видно из рис. 15.9, б. По ряду причин разрушение композита не происходит катастрофическим образом. Во-первых, не все волокна разрываются в один и тот же момент времени, поскольку имеется распределение волокон по прочности (см. раздел 9.6). Во-вторых, даже после того, как волокна разорвались, матрица еще остается целой, поскольку $\epsilon_m^* > \epsilon_f^*$ (рис. 15.9, а). Разорванные волокна, длина которых меньше длины исходных непрерывных волокон, все же остаются в неразрушенной матрице и могут нести определенную долю нагрузки при продолжающихся пластических деформациях матрицы.

Упругость при нагружении в продольном направлении

Рассмотрим теперь, каковы характеристики упругости композита, армированного непрерывными волокнами, ориентированными в направлении растяжения. Прежде всего примем, что связь между волокном и матрицей очень прочная, так что их деформации одинаковы (случай *изодеформированного* состояния). Тогда общая нагрузка, воспринимаемая композитом, F_c равна сумме нагрузок, приходящихся на матрицу F_m и на волокна F_f :

$$F_c = F_m + F_f. \tag{15.4}$$

Исходя из определения напряжений (уравнение (7.1)), можно записать, что $F = \sigma A$, и поэтому, выражая величины F_c , F_m и F_f через соответствующие им напряжения σ_c , σ_m и σ_f и площади поперечных сечений обоих компонентов A_c , A_m и A_f , получим:

$$\sigma_c A_c = \sigma_m A_m + \sigma_f A_f. \tag{15.5}$$

Поделив все члены этого уравнения на величину площади поперечного сечения композита A_c , получим:

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{A_m}{A_c} + \sigma_f \frac{A_f}{A_c}, \quad (15.6)$$

где A_m/A_c и A_f/A_c — доли площади, занимаемые матрицей и волокнами соответственно. Если длины, занимаемые композитом в целом, матрицей и волокнами, одинаковы, то отношение A_m/A_c равно объемной доле матрицы, а A_f/A_c — волокон. Тогда уравнение (15.6) можно переписать следующим образом:

$$\sigma_c = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f \quad (15.7)$$

Ранее сделанное предположение относительно того, что деформации всех компонентов равны между собой, записывается следующим образом:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f \quad (15.8)$$

И если теперь каждый член, входящий в уравнение (15.7), разделить на соответствующую деформацию, то получим

$$\frac{\sigma_c}{\varepsilon_c} = \frac{\sigma_m}{\varepsilon_m} V_m + \frac{\sigma_f}{\varepsilon_f} V_f. \quad (15.9)$$

Далее, если рассматривать область, в которой все компоненты ведут себя как упругие тела, то $\sigma_c/\varepsilon_c = E_c$, $\sigma_m/\varepsilon_m = E_m$ и $\sigma_f/\varepsilon_f = E_f$, где E с соответствующими индексами — это модули упругости композита и входящих в него компонентов. Подстановка значений модулей вместо отношений, входящих в уравнение (15.9), позволяет найти модуль упругости композита, армированного однонаправленными непрерывными волокнами, отвечающего продольному направлению E_{cl} :

$$E_{cl} = E_m V_m + E_f V_f \quad (15.10a)$$

или

$$E_{cl} = E_m (1 - V_f) + E_f V_f \quad (15.10б)$$

поскольку композит состоит только из матрицы и волокон и, следовательно, $V_m + V_f = 1$.

Таким образом, E_{cl} равно средневзвешенному значению модулей упругости матрицы и армирующих волокон. Другие свойства композита, например плотность, выражаются через соответствующие показатели свойств компонентов аналогичным образом.

Уравнение (15.10a) представляет собой аналог, относящийся к композитам, армированным волокнами, уравнение (15.1) — верхней границе для композиционных материалов с диспергированными в них частицами наполнителя.

Можно также показать, что при нагружении в продольном направлении доля нагрузки, которую воспринимают волокна, по отношению к нагрузке, несущейся матрицей, выражается следующим образом:

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{E_f V_f}{E_m V_m}. \quad (15.11)$$

Доказательство справедливости этой формулы оставляется для самостоятельной работы.

Продольный модуль упругости композита, армированного волокнами, ориентированными вдоль направления нагружения

Соотношения нагрузок, несущихся матрицей и волокнами при продольном нагружении

ЗАДАЧА 15.1. Определение свойств композита, армированного стеклом, при его нагружении в продольном направлении

Композиционный материал армирован стеклянными волокнами в количестве 40 %об., расположенными в одном (продольном) направлении. Модуль упругости стекла 69 ГПа ($10 \cdot 10^6 \text{ psi}$). Материал матрицы – полиэфирная смола (содержание 60 %об.). После отверждения ее модуль упругости составляет 3,4 ГПа ($0,5 \cdot 10^6 \text{ psi}$).

а) Рассчитайте модуль упругости композита в продольном направлении.

б) Если площадь продольного сечения образца составляет 250 мм² (0,4 дюйм²) и приложенное напряжение равно 50 МПа (7250 psi), то найдите, какую нагрузку несет матрица и волокна.

в) Определите деформацию, испытываемую каждым из компонентов при напряжении, заданном разделе (б).

Решение

а) Модуль упругости композита рассчитывается по уравнению (15.10а):

$$E_d = (3,4 \text{ ГПа})(0,6) + (69 \text{ ГПа})(0,4) = 30 \text{ ГПа} (4,3 \cdot 10^6 \text{ psi})$$

б) Для решения задачи, поставленной в этом разделе, прежде всего, найдем соотношение нагрузок, несущихся матрицей и волокном. Согласно уравнению (15.11):

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{(69 \text{ ГПа})(0,4)}{(3,4 \text{ ГПа})(0,6)} = 13,5,$$

или

$$F_f = 13,5F_m.$$

Полное усилие F_c , приложенное к образцу композита, рассчитывается по заданному напряжению σ и площади поперечного сечения A_c :

$$F_c = A_c \sigma = (250 \text{ мм}^2)(50 \text{ МПа}) = 12\,500 \text{ Н} (2900 \text{ фунтов}).$$

Эта величина представляют собой сумму нагрузок, несущихся волокнами и матрицей:

$$F_c = F_f + F_m = 12\,500 \text{ Н} (2900 \text{ фунтов}).$$

Подставляя выражение для F_f , полученное выше, находим, что

$$13,5F_m + F_m = 12\,500 \text{ Н},$$

или

$$F_m = 860 \text{ Н} (200 \text{ фунтов})$$

и, соответственно

$$F_f = F_c - F_m = 12\,500 \text{ Н} - 860 \text{ Н} = 11\,640 \text{ Н} (2700 \text{ фунтов}).$$

Таким образом, волокна несут доминирующую часть нагрузки.

в) Прежде всего следует определить напряжения, действующие в волокнах и матрице. Затем, зная модули упругости компонентов, можно вычислить величины деформаций.

Для того чтобы найти напряжения, необходимо знать площади поперечных сечений каждого компонента:

$$A_m = V_m A_c = (0,6)(250 \text{ мм}^2) = 150 \text{ мм}^2 (0,24 \text{ дюйм}^2)$$

и

$$A_f = V_f A_c = (0,4)(250 \text{ мм}^2) = 100 \text{ мм}^2 (0,16 \text{ дюйм}^2).$$

ЗАДАЧА 15.1 (окончание)

Тогда

$$\sigma_m = F_m/A_m = (860 \text{ Н})/150 \text{ мм}^2 = 5,73 \text{ МПа (833 psi)};$$

$$\sigma_f = F_f/A_f = (11\,640 \text{ Н})/100 \text{ мм}^2 = 116,4 \text{ МПа (16\,875 psi)}.$$

И отсюда вычисляются деформации:

$$\varepsilon_m = \sigma_m/E_m = (5,73 \text{ МПа})/(3,4 \cdot 10^3 \text{ МПа}) = 169 \cdot 10^{-3};$$

$$\varepsilon_f = \sigma_f/E_f = (116,4 \text{ МПа})/(69 \cdot 10^3 \text{ МПа}) = 1,69 \cdot 10^{-3}.$$

Как видно, деформации обоих компонентов идентичны, как это и должно быть в соответствии с ранее записанным уравнением (15.8).

поперечное
направление

Упругость в поперечном направлении

Композит, армированный непрерывными волокнами в одном (продольном) направлении, может подвергаться нагружению **в поперечном** (трансверсальном) **направлении**. Это означает, что нагрузка прикладывается под углом 90° к направлению ориентации волокон в композите, как показано на рис. 15.18, *а*. В этом случае напряжения, действующие на элементы композита одинаковы, т. е.

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f = \sigma. \quad (15.12)$$

Эта ситуация называется *изонапряженным* состоянием. Деформация композита в целом в этом случае находится как

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m V_m + \varepsilon_f V_f. \quad (15.13)$$

И поскольку $\varepsilon = \sigma/E$, получаем

$$\frac{\sigma}{E_{ct}} = \frac{\sigma}{E_m} V_m + \frac{\sigma}{E_f} V_f, \quad (15.14)$$

где E_{ct} — модуль упругости композита в трансверсальном направлении.

Теперь, разделив все члены уравнения (15.14) на σ , получим

$$\frac{1}{E_{ct}} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f}. \quad (15.15)$$

Преобразование этого уравнения дает окончательное выражение для модуля упругости композита в поперечном (трансверсальном) направлении, армированного однонаправленным непрерывным волокном:

$$E_{ct} = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} = \frac{E_m E_f}{(1 - V_f) E_f + V_f E_m}. \quad (15.16)$$

Уравнение (15.16) аналогично выражению (15.2) для нижней границы модуля упругости композита, наполненного диспергированными частицами.

Модель упругости
композита,
армированного одноосно-
ориентированным
непрерывным
волокном, в поперечном
направлении

Предел прочности при растяжении в продольном направлении

Рассмотрим прочностные характеристики композита, армированного одноосно-ориентированным волокном. При этом за предел прочности будет приниматься максимальное значение напряжения на зависимости напряжения от деформации (рис. 15.9, *б*). Часто это напряжение отвечает условию разрыва волокна и соответствует разрушению композита в целом.

ЗАДАЧА 15.2. Определение модуля упругости композита, армированного стеклом, при его нагружении в поперечном направлении

Рассчитайте модуль упругости композиционного материала, состав и характеристики которого были описаны в задаче 15.1, при его нагружении в направлении, перпендикулярном направлению ориентации волокон

Решение

В соответствии с уравнением (15.16) находим:

$$E_{ct} = \frac{(3,4 \text{ ГПа})(69 \text{ ГПа})}{(0,6)(69 \text{ ГПа}) + (0,4)(3,4 \text{ ГПа})} = 5,5 \text{ ГПа} \quad (0,81 \cdot 10^6 \text{ psi}).$$

Полученное значение модуля несколько выше, чем величина модуля упругости матрицы, но если сравнивать его с результатами расчета, выполненными при решении задачи 15.1, оно составляет одну пятую от модуля упругости композита в продольном направлении, E_{cl} , что отражает степень анизотропии свойств композита, армированного одноосно-ориентированными непрерывными волокнами.

В табл. 15.1 приведены типичные значения предела прочности для трех распространенных композиционных материалов.

Разрушение материалов рассматриваемого типа — довольно сложный процесс, так что возможны различные механизмы (моды) разрушения. Характер разрушения зависит от природы армирующих волокон и матрицы и прочности связи между ними.

Таблица 15.1. Значение продольной и поперечной прочности трех композиционных материалов, армированных одноосно-ориентированным волокном. Содержание наполнителя во всех случаях составляет примерно 50 %об.

Материал	Прочность в продольном направлении, МПа	Прочность в поперечном направлении, МПа
Полиэфир, армированный стеклянными волокнами	700	20
Эпоксидная смола, армированная высокомодульными углеродными волокнами	1000	35
Эпоксидная смола, армированная Кевларом	1200	20

Источник: D. Hill and T.W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2nd edition, Cambridge University Press, 1996, p. 179.

Если принять, что $\epsilon_f^* < \epsilon_m^*$ (рис. 15.9, а), как это обычно имеет место, то разрушение волокон происходит до того, как разрушается матрица. После того как это произойдет, большая часть нагрузки, которую несли волокна, перераспределяется на матрицу. В таком случае можно получить выражение для предельного напряжения для композитов рассматриваемого типа.

Соответствующее выражение имеет вид:

$$\sigma_{cl}^* = \sigma_m' (1 - V_f) + \sigma_f^* V_f. \quad (15.17)$$

В этом выражении σ_m' напряжение, действующее в матрице, при котором разрушаются волокна (как это показано на рис. 15.9, а), а σ_f^* — предел прочности волокон, как и раньше.

Предел прочности при растяжении в продольном направлении для композитов с одноосно-ориентированными волокнами

Предел прочности при растяжении в поперечном направлении

Композиты, армированные одноосно-ориентированными волокнами, обладают резко выраженной анизотропией прочностных свойств. Такие материалы обычно создаются для того, чтобы нести нагрузку в одном, продольном, направлении. Однако в различных случаях применения может возникать растягивающая нагрузка и в поперечном направлении. В таком случае материал может разрушиться неожиданно, поскольку его прочность в поперечном направлении очень невелика, обычно даже ниже прочности матрицы. Поэтому эффект армирования оказывается отрицательным. Типичные значения прочности в поперечном направлении для трех композиционных материалов, армированных одноосно-ориентированными волокнами, были также приведены в табл. 15.1.

В то время как прочность при растяжении в продольном направлении определяется прочностью волокон, предел прочности при растяжении в поперечном направлении зависит от многих факторов. К их числу относятся не только свойства матрицы и волокон, но и прочность связи между ними, и наличие пор в материале. Обычно для того, чтобы повысить прочность композита в поперечном направлении, прибегают к различным способам модификации матриц.

Контрольный вопрос 15.2

В приведенной ниже таблице даны составы и характеристики четырех гипотетических композитов, армированных одноосно-ориентированными волокнами. Основываясь на этих данных, расположите эти материалы в порядке убывания продольной прочности и обоснуйте ваше решение.

Композит	Тип волокна	Объемное содержание волокон	Предел прочности волокон, МПа	Средняя длина волокон, мм	Критическая длина волокон, мм
A	Стекло	0,20	$3,5 \cdot 10^3$	8	0,70
B	Стекло	0,35	$3,5 \cdot 10^3$	12	0,75
C	Углеродные волокна	0,40	$5,5 \cdot 10^3$	8	0,40
D	Углеродные волокна	0,30	$5,5 \cdot 10^3$	8	0,50

Короткие ориентированные волокна

Хотя эффект усиления при использовании коротких волокон ниже, чем для непрерывных ориентированных волокон (рис. 15.8, б), все же доля таких материалов на рынке продолжает значительно возрастать. Наиболее широко используются короткие нарезанные волокна. Однако находят применение углеродные и арамидные короткие волокна. Модуль упругости и предел прочности промышленно выпускаемых композитов с такими короткими волокнами достигает, соответственно, 90 и 50% от значений, получаемых для композитов с непрерывными волокнами.

Предел прочности при растяжении σ_{cd}^* композитов, армированных одноосно ориентированными равномерно распределенными в матрице короткими волокнами, длина которых превышает критическое значение ($l > l_c$), выражается следующим образом:

$$\sigma_{cd}^* = \sigma_f^* V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l} \right) + \sigma_m' (1 - V_f), \quad (15.18)$$

Предел прочности при растяжении композитов с короткими ориентированными волокнами, длина которых превышает критическое значение ($l > l_c$)

где σ_f^* и σ_m' — значения предела прочности волокна и матрицы, соответственно, отвечающие моменту разрушения композита (рис. 15.9, а).

Если длина волокна меньше критического значения ($l < l_c$), то предел прочности при растяжении σ_{cd}^* в продольном направлении выражается следующим образом:

$$\sigma_{cd}^* = \frac{l\tau_c}{d}V_f + \sigma'_m(1-V_f), \quad (15.19)$$

где d — диаметр волокна; τ_c — наименьшее из двух значений — прочность связи матрица–волокно или предел текучести матрицы при сдвиговых деформациях.

Предел прочности при растяжении композитов с короткими ориентированными волокнами, длина которых меньше критического значения

Короткие статистически ориентированные волокна

Как общее правило, при использовании коротких статистически ориентированных волокон наблюдаемый эффект усиления отвечает схеме, представленной на рис. 15.8, в.

При этом «правило смешения» при вычислении модуля упругости такого композита выражается формулой, аналогичной выражению 15.10, а, а именно:

$$E_{cd} = KE_fV_f + E_mV_m. \quad (15.20)$$

В этом выражении K — это параметр, отражающий эффективность использования волокон, который зависит как от V_f , так и от отношения E_f/E_m . Конечно, его величина меньше 1. Обычно она лежит в пределах от 0,1 до 0,6. Таким образом, модуль упругости композита, армированного статистически ориентированными волокнами, так же, как и одноосно-ориентированными, возрастает с увеличением их содержания.

В табл. 15.2 приведены значения механических свойств неармированных и армированных поликарбонатов при использовании как коротких, так и непрерывных стеклянных волокон. Эти данные дают общее впечатление относительно величины эффекта армирования.

Модуль упругости композита, армированного короткими статистически ориентированными волокнами

Таблица 15.2. Свойства исходного и армированных поликарбонатов с различным содержанием стекловолокна

Свойства	Неармированный полимер	Содержание волокон, %об.		
		20	30	40
Удельный вес	1,19–1,22	1,35	1,43	1,52
Предел прочности, МПа (<i>ksi</i>)	59–62 (8,5–9,0)	110 (16)	131 (19)	159 (23)
Модуль упругости, ГПа ($10^6 psi$)	2,24–2,345 (0,325–0,340)	5,93 (0,86)	8,62 (1,25)	11,6 (1,68)
Удлинение при разрыве, %	90–115	4–6	3–5	3–5
Ударная вязкость на образцах с надрезом по Изоду, фунт/дюйм	12–16	2,0	2,0	2,5

Источник: заимствовано из Materials Engineerings Material's Selector, Penten/IPC.

Резюмируя сказанное, можно заключить, что композиты, армированные одноосно-ориентированными волокнами, характеризуются сильной анизотропией свойств, так что максимальные значения модуля упругости и степени усиления наблюдаются в продольном направлении, отвечающем направлению ориентации волокон. Усиление в поперечном направлении практически отсутствует, и разрушение происходит при очень низком уровне приложенных напряжений. Для других направлений приложения нагрузки

величины механических характеристик лежат между крайними значениями. Таблица 15.3 иллюстрирует эффективность усиления для нескольких ситуаций. При этом эффективность усиления в продольном направлении принята за единицу, а в поперечном — за нуль.

Если предполагается, что при использовании изделия на него будут налагаться многоосные напряжения, действующие в одной плоскости, то ориентированные волокна часто используются таким образом, что они укладываются слоями в различных направлениях. Такая конструкция называется *ламинированным композиционным материалом* (или просто *ламинатом*). Эти материалы рассматриваются в разделе 15.4.

Если же условия эксплуатации изделия предполагают, что оно будет находиться под воздействием многоосного напряженного состояния, то предпочтительно использовать композит с хаотически ориентированными армирующими волокнами. Из табл. 15.3 следует, что в этом случае эффективность армирования составляет только 1/5 от того эффекта, который достигается при нагружении в направлении армирования одноосно-ориентированных волокон. Но механические свойства материала в этом случае оказываются изотропными.

Таблица 15.3. Эффективность усиления при армировании матрицы волокнами с различной ориентацией и при разном направлении нагружения композита

Направление ориентации волокон	Направление действия нагрузки	Эффективность армирования
Все волокна уложены параллельно	Параллельно направлению укладки волокон	1
	Перпендикулярно направлению укладки волокон	0
Волокна уложены хаотично, но равномерно в одной плоскости	В любом направлении в плоскости укладки волокон	3/8
Волокна уложены хаотично, но равномерно во всем объеме материала	В произвольном направлении	1/5

Источник: *H. Krenchel, Fiber Reinforcement, Copenhagen, Akademisk Forlag, 1964 [33]*.

Выбор направления ориентации и длины волокон для создания конкретного композита зависит от ожидаемых напряжений, а также от соображений стоимости изделия. Цикл производства изделий с короткими волокнами (как расположенными хаотично, так и ориентированными) короткий, и при этом можно изготавливать изделия сложной конфигурации, что невозможно сделать, используя одноосно-ориентированные непрерывные волокна. При этом стоимость изделий с короткими волокнами ниже, чем при переработке композитов, армированных ориентированными непрерывными волокнами. Для производства изделий, армированных короткими волокнами, используются такие технологические приемы, как прессование, литье под давлением и экструзия, которые были описаны применительно к обычной переработке пластмасс в разделе 14.13.

Контрольный вопрос 15.3

Приведите пример одного желательного и одного нежелательного свойства для композитов, армированных 1) короткими ориентированными волокнами; 2) короткими статистически-расположенными короткими волокнами.

15.6. АРМИРУЮЩИЕ ВОЛОКНА

Важная особенность большинства материалов, а в особенности склонных к хрупкому разрушению, состоит в том, что изделия с меньшим диаметром всегда прочнее, чем крупногабаритные изделия. В разделе 9.6 обсуждалась причина этого явления, состоящая в том, что вероятность существования поверхностных дефектов критического размера, приводящих к разрушению изделия, снижается по мере уменьшения размера. Эта особенность материалов используется при создании композитов. Кроме того, вещества, применяемые для изготовления волокон, армирующих композиционные материалы, должны иметь высокую прочность при растяжении.

Исходя из величины диаметра и собственных характеристик материала, армирующие волокна в композитах делятся на три группы — *усы (вискерсы)*, *собственно волокна* и *проволока*. **Усы** — это очень тонкие монокристаллы с исключительно большим отношением длины к диаметру. Как следствие малых размеров, они обладают весьма совершенной кристаллической структурой и практически отсутствием дефектов. Отсюда вытекает их очень высокая прочность, так что они принадлежат к числу самых прочных известных материалов. Несмотря на чрезвычайно высокую прочность, усы не используются очень широко, поскольку они очень дороги. Кроме того, их очень сложно и часто практически невозможно ввести в матрицу.

Усы изготавливают из таких веществ, как графит, карбид кремния, нитрид кремния и оксид алюминия.

Материалы, объединяемые общим названием «**волокна**», могут быть полукристаллическими или аморфными; они должны иметь небольшие размеры. Волокнистые армирующие материалы — это либо полимеры, либо керамики (например, арамид, стекло, углеродные волокна, бор, оксид алюминия, карбид кремния).

Металлические проволоки обычно имеют относительно большой диаметр. Типичные материалы, используемые для изготовления армирующих элементов, — это высокопрочная сталь, молибден, вольфрам. Проволока используется для армирования, например, в таких изделиях, как радиальные усиливающие элементы в автомобильных шинах, при намотке корпусов ракетных двигателей и в армированных шлангах высокого давления.

Характеристики некоторых материалов, используемых для изготовления армирующих волокон, приведены в табл. 15.4.

усы (вискерсы)

волокна

15.7. МАТРИЦЫ

Матрицы в композитах, армированных волокнами, могут изготавливаться из металлов, полимеров или керамических материалов. Как правило, в качестве матриц используют полимеры или металлы, поскольку матрица должна обладать определенной пластичностью. Если матрица изготовлена из керамики (раздел 15.10), то армирующий компонент вводят для увеличения ударной вязкости. В настоящем разделе будут рассмотрены только матрицы из полимеров и металлов.

В композитах, армированных волокнами, матрицы выполняют несколько функций. Во-первых, матрица связывает волокна между собой и играет роль среды, посредством которой приложенные напряжения перераспределяются и передаются волокнам. Лишь небольшая часть внешней нагрузки воспринимается самой матрицей. Далее, материал матрицы должен быть пластичным. И наконец, модуль упругости волокон должен быть много больше, чем матрицы.

Во-вторых, матрица защищает отдельные волокна от повреждений поверхности, которые могут возникнуть в результате трения или химических реакций с окружающей средой. Такие реакции могут привести к появлению

матрицы

Таблица 15.4. Механические характеристики некоторых материалов, используемых для изготовления армирующих волокон в композитах

Материал	Удельный вес	Предел прочности, ГПа (10^6 psi)	Удельная прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа (10^6 psi)	Удельный модуль, ГПа
<i>Усы (вискерсы)</i>					
Графит	2,2	20 (3)	9,1	700 (100)	318
Нитрид кремния	3,2	5–7 (0,75–1,0)	1,56–2,2	350–380 (50–55)	109–118
Оксид алюминия	4,0	10–20 (1–3)	2,5–5,0	700–1500 (100–220)	175–375
Карбид кремния	3,2	20 (3)	6,25	480 (70)	150
<i>Волокна</i>					
Оксид алюминия	3,95	1,38 (0,2)	0,35	379 (55)	96
Арамид (Кевлар)	1,44	3,6–4,1 (0,525–0,600)	2,5–2,85	131 (19)	91
Карбон ^а	1,78–2,15	1,5–4,8 (0,22–0,70)	0,70–2,70	228–724 (32–100)	106–407
E-стекло	2,58	3,45 (0,5)	1,34	72,5 (10,5)	28,1
Бор	2,57	3,6 (0,52)	1,40	400 (60)	156
Карбид кремния	3,0	3,9 (0,57)	1,30	400 (60)	133
СВМПЭ (<i>Spectra 900</i>)	0,97	2,6 (0,38)	2,68	117 (17)	121
<i>Металлическая проволока</i>					
Высокопрочная сталь	7,9	2,39 (0,35)	0,30	210 (30)	26,6
Молибден	10,2	2,2 (0,32)	0,22	324 (47)	31,8
Вольфрам	19,3	2,89 (0,42)	0,15	407 (59)	21,1

^а – Термин «Карбон» вместо «графит» используется для обозначения того, что данный материал применяется в виде волокон; он состоит из кристаллических областей со структурой графита, а также из некристаллических областей и областей с неправильной ориентацией кристаллов.

дефектов поверхности, которые в итоге способствуют образованию трещин и существенно понижают прочность волокна.

В-третьих, матрица разделяет волокна, поскольку в силу своей гибкости и пластичности предотвращает передачу хрупких трещин от одного волокна к другому, что в результате могло бы привести к катастрофическому разрушению материала, т. е. матрица служит барьером для распространения трещин. Даже если некоторые волокна разорвутся, разрушение композита в целом не произойдет, пока не разорвется некоторое количество соседних волокон, которые все вместе создадут кластер критических размеров.

Существенным требованием является условие достаточно прочного контакта между матрицей и волокном, чтобы волокна нельзя было вытащить из матрицы. Обеспечение достаточно прочного контакта между матрицей и волокном является одним из важных условий при выборе композита. Предел прочности композиционного материала в целом в значительной степени зависит от величины сил связи. Необходимый уровень прочности связи должен в максимальной степени способствовать передаче напряжений от слабой матрицы к прочному волокну.

15.8. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

композиты с полимерной матрицей

Композиты с полимерной матрицей состоят из полимера как матрицы и волокон, играющих роль армирующего компонента. Материалы этого типа используются в самых различных областях, в которых требуется применение композитов, причем объем их потребления очень велик. Это определяется хорошими механическими свойствами при комнатной температуре, простотой производства и низкой стоимостью. Ниже будет приведена классификация композиционных материалов с полимерной матрицей, основанная на типе применяемого волокна (стекла, углеродных волокон или арамида), а также отмечены основные области применения этих материалов.

Полимерные композиты, армированные стеклянными волокнами¹

Полимеры, армированные стеклянными волокнами (*стеклопластики*), как непрерывными, так и короткими, выпускают в огромных количествах. Характеристики армирующих стеклянных нитей (обычно называемых *E-стеклом*) приведены в табл. 13.10. Диаметр волокон обычно варьируется в пределах от 3 до 20 мкм. Выбор стекла в качестве армирующего материала определяется следующими причинами:

1. Стекло легко вытягивается из расплава, образуя высокопрочные волокна.
2. Стеклянные нити непосредственно готовы к употреблению и могут быть использованы для создания стеклонаполненных композитов с использованием самых разных технологических методов.
3. Поскольку прочность стекла очень велика, использование его в качестве армирующего элемента позволяет получить композиционный материал, обладающий высокой прочностью.
4. При введении стеклянных волокон в различные пластики можно получить химически инертные материалы, стойкие в различных коррозионно активных средах.

Особенно важны свойства поверхности стеклянных волокон, поскольку даже минимальные дефекты решающим образом влияют на прочностные свойства материала, что подробно рассмотрено в разделе 9.6. Дефекты поверхности легко создаются при трении или царапании более твердого материала по волокну. Кроме того, если волокно находилось в нормальной атмосфере даже в течение короткого времени, его связь с матрицей оказывается более слабой, чем свежего волокна. Сразу после получения волокна его обычно покрывают шликтой — тонким слоем вещества, защищающего поверхность волокна от повреждений или нежелательных взаимодействий с окружающей средой. Перед началом процесса получения армированного материала шликту удаляют, заменяя ее связующим, или ашретурой, которая создает связи между волокном и матрицей.

При использовании материалов рассматриваемого типа существует ряд ограничений. Несмотря на то, что это высокопрочные материалы, они не обладают высокой жесткостью, необходимой для некоторых областей применения (например, в качестве конструктивных элементов в авиационной технике и мостостроении). Большинство полимерных материалов, армированных стекловолокном, не могут применяться выше 200 °C (400 °F). При более высоких температурах большинство полимеров либо начинают течь, либо разрушаются. Температурный предел может быть повышен примерно до 300 °C (575 °F) путем использования особо чистого плавящего кварца для изготовления волокон и термостойких полимеров, например, полиимидов, для изготовления матрицы.

Многие изделия из стеклопластиков хорошо известны. Это корпуса автомобилей и морских судов, пластмассовые трубы, контейнеры для хранения грузов, настил полов в промышленных помещениях. Транспортное машиностроение потребляет стеклопластики в возрастающих объемах, что диктуется желанием снизить вес изделий и обеспечить экономию топлива. Новые области применения открываются в автомобильной промышленности.

¹ В англоязычной литературе эти материалы часто обозначаются аббревиатурой *GFRP* — *glass fiber-reinforced polymer*; также они часто называются *fiberglass* — «фиберглас», термином, который использовался и в русскоязычной литературе. — *Примеч. перев.*

Полимерные композиты, армированные углеродными волокнами¹

Углеродные волокна («карбон») представляют собой материал, обладающий высокими эксплуатационными характеристиками. Он обычно используется в композитах взамен стеклянного волокна для обеспечения более высоких требований к композиту. Для этого имеются следующие основания:

1. Удельный модуль упругости и удельная прочность углеродных волокон — наивысшие среди всех известных армирующих материалов, применяемых для получения композитов.
2. Эти высокие свойства сохраняются в области повышенных температур, хотя здесь возможны трудности, связанные с окислением.
3. При комнатных температурах углеродные волокна не подвержены воздействию влаги, а также многих растворителей, кислот и щелочей.
4. Композиты, полученные с использованием углеродных волокон в качестве армирующего элемента, обладают широким спектром ценных физических и механических характеристик, что позволяет применять эти материалы в условиях повышенных технических требований.
5. В настоящее время освоены достаточно простые и относительно недорогие технологические процессы получения углеродных волокон и армированных ими композитов.

Использование термина «углеродные волокна» может показаться несколько странным, поскольку углерод — это просто химический элемент. Устойчивая форма углерода (как говорилось в разделе 3.9) при обычных условиях — это графит, структура которого показана на рис. 3.17. Углеродные волокна — не полностью кристаллические материалы, а состоят из чередующихся графитоподобных и аморфных областей. В этих аморфных областях отсутствует правильное трехмерное расположение гексагональной сетки углерода, характерной для графита (рис. 3.17).

Технология производства углеродных волокон довольно сложна, и здесь обсуждаться не будет. Однако укажем, что в качестве исходных органических материалов (прекурсоров) для производства углеродных волокон используют три различных вещества — вискозу, полиакрилонитрил и пек. Технология получения волокон зависит от типа прекурсора, соответственно, несколько различными оказываются и свойства получаемых волокон.

Один из принципов классификации углеродных волокон берет за основу их модуль упругости. В соответствии с этим различают четыре класса углеродных волокон — стандартный, промежуточный, высокомодульный и сверхвысокомодульный. Диаметр углеродных волокон обычно лежит в диапазоне от 4 до 10 мкм. Конечные изделия могут получаться как в виде коротких обрезков, так и в виде непрерывного волокна. При производстве углеродные волокна обычно покрывают эпоксидной смолой, играющей роль шлихты; она также способствует повышению прочности адгезии волокна к полимерной матрице.

Композиционные материалы на полимерной основе, армированные углеродными волокнами, в настоящее время широко используют для изготовления спортивного и рекреационного инвентаря (удочек для рыбной ловли, клюшек для гольфа); корпусов ракетных двигателей, получаемых методом намотки; сосудов, работающих под давлением; конструкционных деталей самолетов как военных, так и гражданских; деталей, фиксирующих лопасти вертолетов (самых лопастей и корпусов, стабилизаторов, деталей руля).

¹ В англоязычной литературе эти материалы часто обозначаются аббревиатурой *CFRP* — «*carbon fiber-reinforced polymer*» — *Примеч. перев.*

Полимерные композиты, армированные арамидными волокнами

Арамидные волокна — высокопрочные, высокомодульные материалы, появившиеся на рынке в начале 1970-х гг. Они обладают такими преимуществами, как выдающееся соотношение прочности к весу — показатель, по которому арамид превосходит металлы. С точки зрения химии, арамид — это поли-*para*-фенилентерефталамид. На рынке предлагаются несколько материалов, принадлежащих к этой группе. Среди них наиболее известны Кевлар (*Kevlar*) и Номекс (*Nomex*). Существует также несколько марок Кевлара (например, Кевлар 29, 49 и 149), которые различаются по своим механическим свойствам.

В процессе синтеза жесткие макромолекулы выстраиваются вдоль оси волокна, образуя жидкокристаллические области (раздел 13.16). Строение повторяющегося звена полимера и характер расположения макромолекул показаны на рис. 15.10.

Предел прочности и модуль упругости арамидных волокон (табл. 15.4) выше, чем у любых других полимеров. Однако этот материал не обладает высокой прочностью на сжатие. Другими важными свойствами арамида являются его высокая ударная вязкость, хорошее сопротивление ударным нагрузкам, сопротивление ползучести и усталостному разрушению. Даже несмотря на то, что арамид принадлежит к классу термопластов, он, тем не менее, не горючий материал и остается стабильным вплоть до относительно высоких температур. Область температур, в которой сохраняются высокие механические свойства арамида, составляет от -200 до 200 °C (от -330 до 390 °F). Арамид деструктурирует под действием сильных кислот и оснований, но сравнительно инертен в других растворителях и химикалиях.

Арамид обычно используют как армирующий элемент в сочетании с полимерными матрицами. Обычно это эпоксидные смолы и полиэфир.

Поскольку арамидные волокна обладают высокой гибкостью и достаточно пластичны, их можно перерабатывать, используя обычные технологии текстильного производства.

Типичные области применения композитов, армированных арамидными волокнами, это изделия, противостоящие баллистическим воздействиям (т. е. пуленепробиваемые жилеты и щиты), спортивные товары, тросы, шины, корпуса ракет, сосуды, работающие под давлением, а также замена асбеста в автомобильных тормозных колодках, муфтах сцепления и сальниках.

Свойства композитных материалов на основе эпоксидной смолы, армированных стеклянными, углеродными и арамидными волокнами, приведены в табл. 15.5, в которой также дается сопоставление свойств этих материалов в продольном и поперечном направлениях по отношению к оси ориентации волокон.

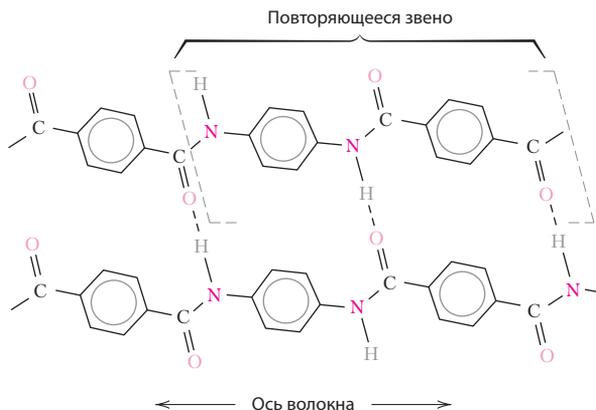


Рис. 15.10. Схематическое изображение повторяющегося звена и расположения цепи арамида (Кевлара) в волокне. На схеме показаны также направление оси волокна и водородные связи, образующиеся между соседними цепями. (Замимствовано из F.R. Jones (Editor), *Handbook of Polymer – Fibre Composites*, 1994. Addison-Wesley Longman. Воспроизведено с разрешения)

Таблица 15.5. Свойства композитов на эпоксидной матрице, армированных стеклянными, углеродными и арамидными непрерывными волокнами, в продольном и поперечном направлениях. Содержание волокна во всех случаях составляет 0,6

Свойства	Стекло (E-стекло)	Угльные волокна (высокопрочные)	Арамид (Кевлар 49)
Удельный вес	2,1	1,6	1,4
Модуль упругости:			
в продольном направлении, ГПа (<i>psi</i>)	45 (6,5)	145 (21)	76 (11)
в поперечном направлении, ГПа (10^6 <i>psi</i>)	12 (1,8)	10 (1,5)	5,5 (0,8)
Предел прочности при растяжении:			
в продольном направлении, МПа (<i>ksi</i>)	1020(150)	1240 (180)	1380 (200)
в поперечном направлении, МПа (<i>ksi</i>)	40 (5,8)	41 (6)	30 (4,3)
Удлинение при разрыве:			
в продольном направлении	2,3	0,9	1,8
в поперечном направлении	0,4	0,4	0,5

Источник: заимствовано из R.F. Floral and S.T. Peters, «Composite Structures and Technologies», Учебные заметки, 1989.

Другие армирующие волокна

Стеклянные, углеродные и арамидные волокна наиболее часто используются в качестве армирующих элементов в композиционных материалах с полимерной матрицей. В гораздо меньших объемах используются такие материалы, как бор, карбид кремния, оксид алюминия. Значения модуля упругости, предела прочности при растяжении, удельной прочности и удельного модуля композитов с этими армирующими волокнами представлены в табл. 15.4.

Полимеры, армированные волокнами из бора, используют в военной авиации, для изготовления лопастей ротора в вертолетах, а также при изготовлении некоторых спортивных товаров. Композиты, армированные карбидом кремния и оксидом алюминия, применяют для изготовления теннисных ракеток, плат электронных схем, бронезащиты и облицовки носовых частей ракет.

Полимеры, применяемые в качестве матриц

Функции, которые выполняют полимерные матрицы, перечислены в разделе 15.7. При этом материал матрицы обычно определяет верхний допустимый температурный предел эксплуатации, поскольку матрица обычно размягчается, плавится или разрушается при намного более низких температурах, чем армирующие волокна.

Наиболее часто используются наиболее дешевые полимерные материалы, такие как полиэфирные и виниловые эфиры¹. Эти полимеры обычно являются базовым для стеклопластиков. Применение этих материалов позволяет получить различные материалы с широким диапазоном изменения свойств.

Более дорогими полимерами, используемыми в качестве матриц в композитах, являются эпоксидные смолы. Они широко применяются в аэрокосмической технике. По сравнению с полиэфирными и виниловыми полимерами, композиты на основе эпоксидных смол более стойки к воздействию влаги. Для применения при повышенных температурах в качестве матрицы берутся полиимидные смолы. Их верхний температурный предел при длительной эксплуатации составляет примерно 230 °C (450 °F).

Следует также заметить, что терmostойкие термопласты, такие как полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полифениленсульфид (ПФС), полиэфиримид (ПЭИ) имеют в будущем хорошие перспективы использования в аэрокосмической технике.

¹ Химический состав и типичные свойства некоторых полимерных материалов, используемых в композитах в качестве матриц, которые перечисляются в настоящем разделе, приведены в Приложениях Б, Г и Д.

ЗАДАЧА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ 15.1

Проектирование трубчатого вала, изготавливаемого из композиционного материала.

Необходимо спроектировать вал из композиционного материала с наружным диаметром 70 мм (2,75 дюйма), внутренним диаметром 50 мм (1,97 дюйма) и длиной 1,0 м (39,4 дюйма). Этот вал изображен на рис. 15.11.

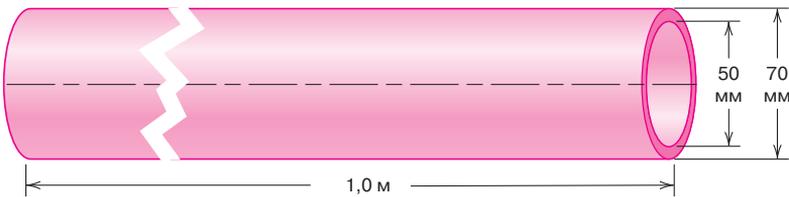


Рис. 15.11. Схематическое изображение цилиндрического вала, изготавливаемого из композиционного материала, согласно задаче на технологические расчеты 15.1

Основные механические характеристики, представляющие первостепенный интерес — это жесткость на изгиб, выраженная через продольный модуль упругости. Прочность и долговечность в рассматриваемом случае не имеют большого значения.

Жесткость оценивается как максимально допустимый прогиб при трехточечном нагружении, как показано на рис. 7.18 (т. е. вал должен опираться своими концами, а нагрузка прикладывается посередине). Требуется, чтобы при нагрузке 1000 Н (225 фунтов) упругая деформация в среднем сечении вала не превышала 0,35 мм (0,014 дюйма).

При проектировании следует определить следующее:

а) какой из четырех перечисленных ниже материалов волокон при использовании эпоксидной матрицы позволяет удовлетворить предъявленным требованиям;

б) из предлагаемых возможностей выберите один волокнистый материал, который позволит получить наиболее дешевый композит (предполагая, что стоимость самого производства одинакова для всех материалов).

Значения модуля упругости, плотности и цены для волокон и матриц приведены в табл. 15.6.

Таблица 15.6. Значения модуля упругости, плотности и цены стеклянных, различных угольных волокон и эпоксидной смолы (матрицы)

Материал	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см ³	Цена, \$/кг
Стеклянные волокна	72,5	2,58	2,1
Углеродные волокна:			
стандартные	230	1,80	60
промежуточные	285	1,80	95
высокомодульные	400	1,80	250
Эпоксидная смола	2,4	1,14	6

Решение

а) Прежде всего необходимо определить значения продольного модуля упругости для композита, который бы отвечал требуемым условиям.

Расчет основывается на использовании уравнения для прогиба при трехточечном изгибе:

ЗАДАЧА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ 15.1 (продолжение)

$$\Delta y = \frac{FL^3}{48EI}, \quad (15.21)$$

где Δy — величина прогиба в среднем сечении вала; F — приложенная нагрузка; L — расстояние между опорами; E — модуль упругости; I — момент инерции поперечного сечения вала.

Для кольцевого сечения с внутренним и наружным диаметрами d_i и d_o , соответственно, момент инерции находится по формуле

$$I = \frac{\pi}{64}(d_o^4 - d_i^4). \quad (15.22)$$

И тогда модуль упругости вычисляется по формуле

$$E = \frac{4FL^3}{3\pi\Delta y(d_o^4 - d_i^4)}. \quad (15.23)$$

Заданы следующие значения величин, входящих в расчетную формулу: $F = 1000$ Н; $L = 1,0$ м; $\Delta y = 0,35$ мм; $d_o = 70$ мм; $d_i = 50$ мм.

Теперь может быть вычислено требуемое значение модуля упругости вала

$$E = \frac{4(1000 \text{ Н})(1,0 \text{ м})^3}{3\pi(0,35 \cdot 10^{-3} \text{ м})[(70 \cdot 10^{-3} \text{ м})^4 - (50 \cdot 10^{-3} \text{ м})^4]} = 69,3 \text{ ГПа} (9,9 \cdot 10^6 \text{ psi}).$$

Следующий шаг состоит в определении относительного содержания волокон для каждого из четырех рассматриваемых вариантов. Это делается на основании правила смешения, представленного уравнением (15.10, б):

$$E_{cs} = E_m V_m + E_f V_f = E_m (1 - V_f) + E_f V_f$$

В табл. 15.7 приведены значения V_m и V_f , которые требуются для того, чтобы обеспечить достижение значения модуля $E_{cs} = 69,3$ ГПа. Результаты этих расчетов получены на основании формулы для E_{cs} и значений модулей из табл. 15.6.

Таблица 15.7. Относительное содержание волокон и матрицы для различных рассматриваемых типов волокон, обеспечивающих получение значения модуля $E_{cs} = 69,3$ ГПа

Тип волокна	V_f	V_m
Стекланные волокна	0,954	0,046
Углеродные волокна:		
стандартные	0,293	0,707
промежуточные	0,237	0,763
высокомодульные	0,168	0,832

Как видно, только углеродные волокна обеспечивают достижение требуемого показателя модуля, поскольку только для них значения V_f не превышают 0,6.

б) Далее необходимо определить объемное содержание углеродных волокон трех выбранных типов.

Общий объем вала V_c (в см³) равен:

$$V_c = \frac{\pi L}{4}(d_o^2 - d_i^2) = \frac{\pi(100 \text{ см})}{4}[(7,0 \text{ см})^2 - (5,0 \text{ см})^2] = 1885 \text{ см}^3 (111 \text{ дюйм}^3).$$

ЗАДАЧА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ 15.1 (окончание)

Объемы волокон и матрицы представляют собой произведение полученной величины V_c на V_f и V_m соответственно. Полученные величины приведены в табл. 15.8, где также дается содержание волокон и матрицы, пересчитанное в их веса, исходя из плотности компонентов (по табл. 15.6) и, наконец, указаны стоимости материала при различном выборе волокон (цены также были даны в табл. 15.6).

Таблица 15.8. Объемное и массовое содержание углеродных волокон и матрицы, а также стоимости конечных композитов

Углеродные волокна	Объем волокон, см ³	Масса волокон, кг	Цена волокон, \$	Объем матрицы, см ³	Масса матрицы, кг	Цена матрицы, \$	Общая цена, \$
Стандартные	552	0,994	59,60	1333	1,520	9,10	68,70
Промежуточные	447	0,805	76,50	1438	1,639	9,80	86,30
Высокомодульные	317	0,571	142,80	1568	1,788	10,70	153,50

Таким образом, как видно из данных, приведенных в табл. 15.8, выбранный (т. е. наиболее дешевый) материал — это композит, армированный стандартным углеродным волокном. Из-за сравнительно низкой стоимости волокна с относительно невысоким модулем упругости полученный композит должен содержать большое количество волокон.

15.9. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

Как следует из названия, **матрица** в композиционных материалах рассматриваемого типа образована **пластичными металлами**. Эти материалы могут использоваться при более высоких температурах, чем их конкуренты. Кроме того, при использовании композитов с металлической матрицей могут быть достигнуты высокие значения удельной жесткости, удельной прочности, сопротивления абразивному износу, ползучести, высокие теплопроводность и размерная стабильность. К числу других преимуществ этих материалов по сравнению с композитами с полимерной матрицей относятся: возможность их использования при повышенных температурах, негорючесть, стойкость в органических жидкостях. Между тем композиты с металлической матрицей намного дороже материалов на полимерной основе, что существенно ограничивает области их применения.

В качестве металлических матриц могут использоваться суперсплавы, а также сплавы на основе алюминия, магния, титана и меди. В качестве армирующих компонентов могут применяться и дискретные частицы, и волокна — короткие и непрерывные и усы. Концентрация армирующих элементов обычно лежит в пределах от 10 до 60 %об. Непрерывные волокна, используемые для армирования, изготавливаются на основе углерода, карбида кремния, бора, оксида алюминия, а также жаростойких металлов. Короткие волокна делают из карбида кремния, усов, нарезанных волокон из оксида алюминия и углеродных волокон; дискретные частицы наполнителя — из карбида кремния и оксида алюминия. В этом отношении металлокерамики (раздел 15.2) также попадают в группу композитов с металлической матрицей.

В табл. 15.9 приведены характеристики некоторых композиционных материалов на основе металлических матриц, армированных ориентированными непрерывными волокнами.

**композиты
с металлической
матрицей**

Таблица 15.9. Свойства некоторых композиционных материалов на металлической основе, армированных ориентированными непрерывными волокнами

Волокно	Матрица	Содержание волокон, %об.	Плотность, г/см ³	Модуль упругости в продольном направлении, ГПа	Предел прочности в продольном направлении, МПа
Углерод	6061 Al	41	2,44	320	620
Бор	6061 Al	48	—	207	1515
Карбид кремния	6061 Al	50	2,93	230	1480
Оксид алюминия	380,0 Al	24	—	120	340
Углерод	AZ 31 Mg	38	1,83	300	510
Соединение бора с кремнием	Ti	45	3,68	220	1270

Источник: заимствовано из J.W. Weeton, D.M. Peters, and K.I. Thomas, *Engineers' Guide to Composite materials*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

В некоторых случаях предлагаемые комбинации матрица–волокно при повышенных температурах обладают высокой реакционной способностью. В этом случае переработка материала при высокой температуре или его использование при повышенных температурах приводят к деградации композита. Эта проблемы обычно преодолевается либо использованием защитных покрытий, образующихся на армирующих элементах, либо модификацией состава металлического сплава, используемого в качестве матрицы.

В обычных условиях переработка композитов с металлической матрицей включает в себя два этапа: совмещение или синтез (т. е. введение армирующих элементов в матрицу), и операции создания изделия заданной формы. Оборудование, используемое для этой цели, может быть вполне традиционным. Формование изделий из композитов, армированных короткими волокнами, может осуществляться стандартными методами обработки металлов — ковкой, экструзией, прокаткой.

В последнее время композиты с металлической матрицей начали использоваться в автомобильной промышленности. Так, например, некоторые детали двигателей изготавливают из сплавов на основе алюминия, армированных оксидом алюминия и углеродными волокнами. Такие композиты легче по весу и хорошо сопротивляются износу и температурным деформациям. Из композитов с металлической матрицей делают приводные валы (что позволяет увеличить скорость вращения и снизить уровень шума от вибраций), экструдированные стойки стабилизаторов, а также кованые элементы подвески и трансмиссий.

Композиты с металлической матрицей также используются в аэрокосмической промышленности. Композиты с матрицей из алюминиевого сплава, армированные волокнами бора, используются как конструкционный материал при разработке некоторых деталей орбитального челнока (*Space Shuttle Orbiter*), а композиты, армированные графитовыми волокнами, применяли при создании телескопа Хаббла.

Характеристики высокотемпературной ползучести и прочности некоторых суперсплавов (сплавов на основе никеля и кобальта) могут быть улучшены армированием волокнами, изготовленными из жаростойких металлов типа вольфрама. При этом сохраняются высокая термоокислительная стабильность и ударная вязкость материала. Эти композиты с успехом использовались при работе турбореактивных двигателей в области высоких температур.

15.10. КОМПОЗИТЫ С КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

Как говорилось в главе 13, керамические материалы при высокой температуре обладают высокой стойкостью к окислению и стабильностью. Если бы эти материалы не были столь хрупкими, они были бы идеальными кандидатами для применения в области высоких температур в условиях действия больших напряжений, особенно при их использовании в автомобильной промышленности и газовых турбинах авиационных двигателей. Вязкость разрушения керамических материалов низкая и обычно лежит в пределах от 1 до 5 МПа $\sqrt{м}$ (от 0,9 до 4,5 $ksi\sqrt{дюйм}$ (см. табл. 9.1 и табл. Б5, Приложение Б)). Для сравнения можно привести значения параметра K_{Ic} для металлов, который во многих случаях гораздо выше (от 15 до величин, превышающих 150 МПа $\sqrt{м}$ (от 14 до > 140 $ksi\sqrt{дюйм}$)).

Стойкость к ударным нагрузкам керамик может быть значительно повышена при использовании материалов нового типа, а именно армированных **композитов с керамической матрицей**, причем в качестве армирующих элементов могут использоваться дисперсные частицы, усы или волокна, также изготовленные из керамик. Вязкость разрушения таких композитов на керамической основе может быть повышена до 6–20 МПа $\sqrt{м}$ (от 5,5 до 18 $ksi\sqrt{дюйм}$).

В сущности, улучшение ударных характеристик материала оказывается результатом взаимодействия между растущей трещиной и диспергированными частицами. Трещина, как обычно, зарождается в керамической матрице, но ее распространение тормозится, или полностью исключается отдельными частицами, волокнами или усами. Для задержки развития трещины используется несколько технологических приемов, рассмотренных ниже.

Один из очень интересных и многообещающих подходов основан на принципе фазовых переходов, которые захватывают растущую трещину. Этот метод называется *трансформационной пластичностью*. Для этого маленькие частички частично стабилизированного оксида циркония (раздел 10.16) диспергируются в матрице, обычно образованной Al_2O_3 или самим оксидом циркония ZrO_2 . Как правило, в качестве стабилизаторов используют CaO , MgO , Y_2O_3 или CeO . При частичной стабилизации при обычных внешних условиях в материале сохраняется метастабильная тетрагональная фаза, а не устойчивая моноклинная фаза. Эти фазы обозначены на представленной на рис. 10.25 фазовой диаграмме системы $ZrO_2-ZrCaO_3$. Поле напряжений, возникающее перед растущей трещиной, воздействует на эту сохраняющуюся метастабильную фазу, вызывая ее трансформацию в стабильную моноклинную фазу. Этот переход сопровождается некоторым увеличением объема, вследствие чего, как конечный эффект, в системе возникают сжимающие напряжения, действующие на поверхности трещины вблизи ее вершины. Эти напряжения стремятся сблизить стороны трещины, тем самым препятствуя ее росту. Схематично этот процесс представлен на рис. 15.12.

Другой недавно предложенный метод повышения пластичности основан на использовании керамических усов, обычно состоящих из SiC или Si_3N_4 . Такие усы могут воспрепятствовать распространению трещин путем: 1) отклонения направления движения головки трещины; 2) образования перемычек между краями трещины; 3) поглощения энергии при вытягивании усов из матрицы с разрушением связей между ними; 4) перераспределения напряжений в области, прилегающей к трещине.

В общем случае увеличение содержания волокон способствует возрастанию прочности и вязкости разрушения, как это иллюстрируют данные, приводимые в табл. 15.10 для оксида алюминия, армированного усами из SiC . Следует также отметить, что при армировании керамики усами снижается разброс значений вязкости разрушения по сравнению с неармированным материалом. Кроме того, композиты с керамической матрицей проявляют более сильное сопротивление высокотемпературной ползучести и темпера-

**композиты
с керамической
матрицей**

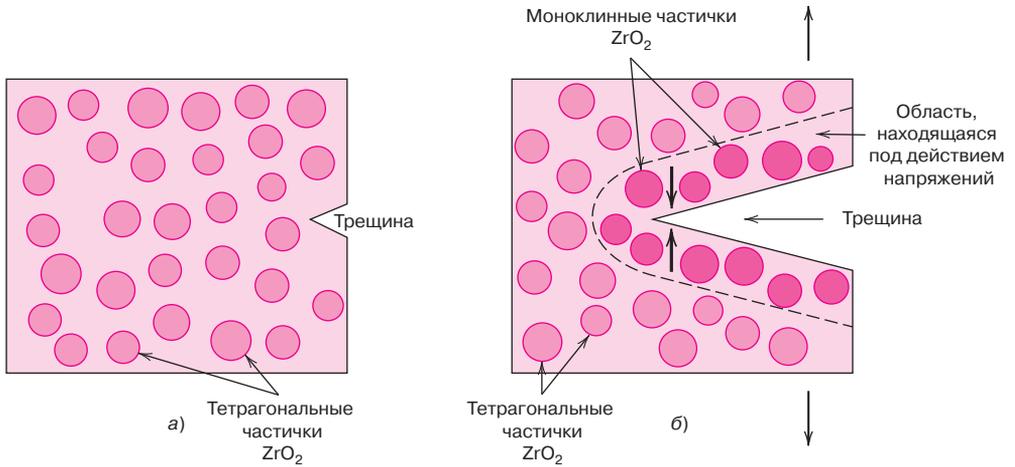


Рис. 15.12. Схематическое изображение трансформационной пластичности: *а* — трещина, образующаяся до превращения частиц ZrO_2 ; *б* — захват трещины, обусловленный фазовым переходом под действием напряжений

турным ударам (т. е. разрушению, обусловленному резкими скачками температуры).

Изделия из композитов с керамическими матрицами получают методами горячего изостатического прессования или по технологии спекания из жидкой фазы. Что касается применения, то оксиды алюминия, армированные карбидом кремния, используют как режущие вставки при станочной обработке твердых сплавов; долговечность таких резцов больше, чем цементированного карбида (раздел 15.2).

Таблица 15.10. Значения предела прочности и вязкости разрушения для ряда композитов на основе оксида алюминия, армированных усами из SiC

Содержание усов, %об.	Предел прочности, МПа	Вязкость разрушения, МПа√м
0	—	4,5
10	455±55	7,1
20	655±135	7,5–9,0
40	850±130	6,0

15.11. УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Одним из наиболее совершенных современных конструкционных материалов являются композиты, образованные углеродной матрицей, армированной углеродными волокнами. Такие материалы называют **углерод-углеродными композитами**. Это название подчеркивает, что и матрица, и армирующий элемент изготовлены из углерода. Эти материалы сравнительно новые и дорогие и поэтому пока не используются достаточно широко. Композиты такого типа обладают выдающимися характеристиками — очень высокими значениями предела прочности и модуля упругости, которые сохраняются вплоть до 2000 °C (3630 °F), сопротивлением ползучести и сравнительно высокой ударной вязкостью. Кроме того, коэффициент температурного расширения углерод-углеродных композитов невелик, а теплопроводность сравнительно большая. Именно эти характеристики способствуют сравнительно низкой чувствительности к температурным ударам. Недостатком композитов рассматриваемого типа является склонность к высокотемпературному окислению.

углерод-углеродные композиты

Углерод-углеродные композиты используются в реактивных двигателях, для создания антифрикционных материалов для воздушных судов и автомобилей высшего класса, при изготовлении форм для высокотемпературного прессования, деталей современных турбин, а также для формирования антиабляционных покрытий в возвращаемых космических аппаратах.

Основной причиной высокой стоимости этих композиционных материалов являются сложности технологического процесса их получения. Предварительные операции при создании композитов этого типа такие же, как и при изготовлении композитов с полимерной матрицей, армированных угольными волокнами — это формование непрерывных углеродных волокон и их укладка в двух- или трехмерные структуры. Затем эти уложенные волокна пропитывают жидкой полимерной смолой, часто фенольного типа. Полученной заготовке придают требуемую форму конечного изделия и осуществляют сшивание (структурирование) полимера. Заключительная стадия состоит в проведении операции пиролиза, т. е. превращении полимера в углерод путем его нагревания в инертной атмосфере. В ходе этого процесса все молекулярные элементы структуры, содержащие кислород, водород и азот, удаляются, так что получаемые макромолекулярные цепи состоят из чистого углерода. При высокотемпературной обработке происходит уплотнение структуры и повышение прочности материала.

Получаемый в итоге композиционный материал состоит из незатронутых при термической обработке углеродных волокон, пропитанных углеродной матрицей, образованной в процессе пиролиза полимера.

15.12. ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Гибридные композиты представляют собой сравнительно новый класс материалов, армированных волокнами. Их особенность состоит в том, что в качестве армирующего элемента одновременно используются волокна различных типов в единой матрице. Сочетание свойств, достигаемое при использовании такого материала, оказывается более благоприятным, чем у композитов, армированных волокнами одного типа. Были получены гибридные композиты, состоящие из различных комбинаций волокон и матриц. Однако наибольшую популярность получили материалы, в которых полимерная матрица армируется одновременно стеклянными и углеродными волокнами. Последние более прочные, относительно более жесткие и позволяют получить материал с меньшим удельным весом, но они более дорогие. Стеклянные волокна менее дороги и их жесткость меньше, чем углеродных волокон.

Композит, армированный сочетанием стеклянных и углеродных волокон, обладает большей прочностью и пластичностью, характеризуется более высокой ударной вязкостью, а также его стоимость ниже, чем сопоставимых материалов, в которых в качестве армирующих компонентов используется только стекло или только углеродные волокна.

Существует несколько способов совмещения волокон двух различных типов, которые, в конечном счете, влияют на свойства получаемого материала. Например, волокна обоих типов могут быть ориентированы и предварительно перемешаны друг с другом до начала укладки, либо они могут быть уложены чередующимися слоями, каждый из которых состоит из волокон только одного типа. Практически во всех случаях гибридные композиты обладают анизотропными свойствами.

При растяжении гибридных композитов разрушение материала не носит катастрофического характера (т. е. не происходит мгновенно). Прежде всего рвутся углеродные волокна, и нагрузка перераспределяется на стеклянные волокна. При последующем разрушении стеклянных нагрузок матрица может еще некоторое время воспринимать нагрузку. Разрушение изделия в целом происходит тогда, когда разрыв проходит по матрице.

гибридные композиты

Основные области применения гибридных композитов связаны с их использованием как материалов низкой плотности в конструктивных элементах наземных, воздушных и морских судов, а также при изготовлении спортивных товаров и компонентов ортопедических устройств.

15.13. ПЕРЕРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНАМИ

При производстве конкретных изделий из пластиков, армированных непрерывными волокнами, прежде всего необходимо создать однородную структуру армирующих волокон в полимерной матрице, и при этом, как правило, ориентировать их определенным образом. В этом разделе будут рассмотрены основные технологические операции: пултрузия, намотка волокон и использование препрегов, с помощью которых создаются изделия из композитов, армированных волокнами.

Пултрузия

Процесс *пултрузии* используется при производстве изделий с постоянным поперечным сечением (стержней, труб, профилей) из пластиков, армированных непрерывными волокнами. Принципы этой технологической операции иллюстрирует рис. 15.13.

Первая стадия процесса состоит в том, что ровинг¹, или пакля, пропитывается смолой, и затем этот полуфабрикат протягивается через стальную головку, которая придает ему необходимую форму, а также контролирует необходимое соотношение между содержанием смолы и волокна. Далее материал пропускается через обогреваемую головку, в которой происходит структурирование материала, а также изделию придается заданная форма. Протяжка материала через всю технологическую линию осуществляется с помощью тянущего устройства, которое также определяет скорость процесса в целом.

При производстве труб и иных полых изделий используется центральный вкладыш — дорн.

Основными материалами для армирования являются стеклянные, углеродные или арамидные волокна, концентрация которых обычно составляет от 40 до 70 %об. В качестве матриц, как правило, применяют полиэфир, виниловые эфиры или эпоксидные смолы.

Пултрузия — непрерывный процесс, легко поддающийся автоматизации. Его производительность сравнительно высока, так что стоимость производства очень низкая. Этим методом можно получать изделия самой различной формы, причем практически нет никаких ограничений по длине заготовок.

¹ Ровинг, или пакля, — это свободно уложенные неперекрученные жгуты непрерывных волокон, уложенных параллельно друг другу.

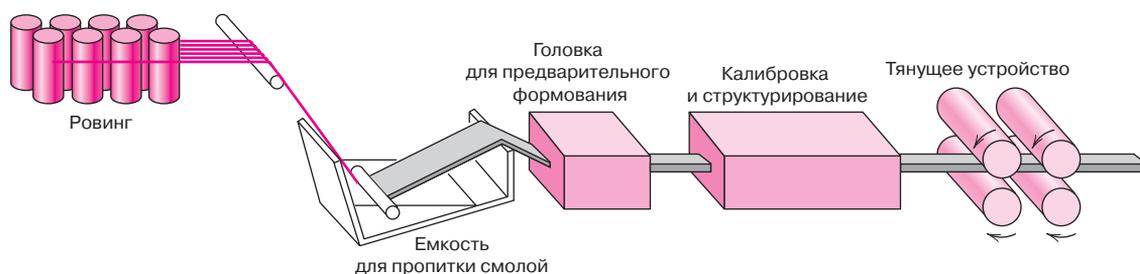


Рис. 15.13. Схема, показывающая стадии процесса пултрузии

Процесс производства препрегов

Препреги — это технический термин, относящийся к заготовкам, которые представляют собой предварительно пропитанные связующей смолой волокна, причем полимер частично структурирован. Эти заготовки поставляются производителем в виде лент. Затем препреги загружаются в форму и там окончательно структурируются, причем добавлять смолу в этом случае не нужно. Композиционные материалы в такой форме наиболее широко используются для изготовления деталей инженерных конструкций.

Процесс производства препрегов с термореактивной смолой в качестве связующего схематично показан на рис. 15.14.

Процесс начинается с того, что непрерывные волокна, намотанные на несколько шпулей, собираются в один пучок. Из этих пучков формируется сэндвич, который прессуется между подложкой и покровной бумагой с помощью нагретых тянущих валков. Этот процесс называется «каландрованием». Верхний слой бумажного листа покрыт тонким слоем нагреваемого раствора смолы с тем, чтобы обеспечить хорошую пропитку волокон. Смола с помощью ракли распределяется по поверхности пленки (подложки) слоем, равномерным по толщине и ширине. Конечным продуктом процесса приготовления препрега является тонкая лента, образованная непрерывными ориентированными волокнами, связанными частично структурированной смолой. Эта лента наматывается на картонный сердечник. Как показано на рис. 15.14, покровный лист убирается по мере того, как лента препрега наматывается на сердечник. Типичная толщина ленты составляет от 0,08 до 0,25 мм ($3 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-2} дюйма). Ширина ленты — от 25 до 1525 мм (от 1 до 60 дюймов), а содержание смолы обычно лежит в пределах от 35 до 45 %об.

При комнатной температуре термореактивная смола постепенно структурируется. Поэтому препреги хранят при температуре не выше 0°C (32°F). Длительность хранения препрега при комнатной температуре до его использования должна быть минимальной. При правильном обращении с препрегом на основе термореактивной смолы он может сохраняться не менее 6 месяцев, а обычно еще дольше.

В качестве связующих могут использоваться и термореактивные, и термопластичные полимеры. Обычные армирующие компоненты — это стеклянные, углеродные или арамидные волокна.

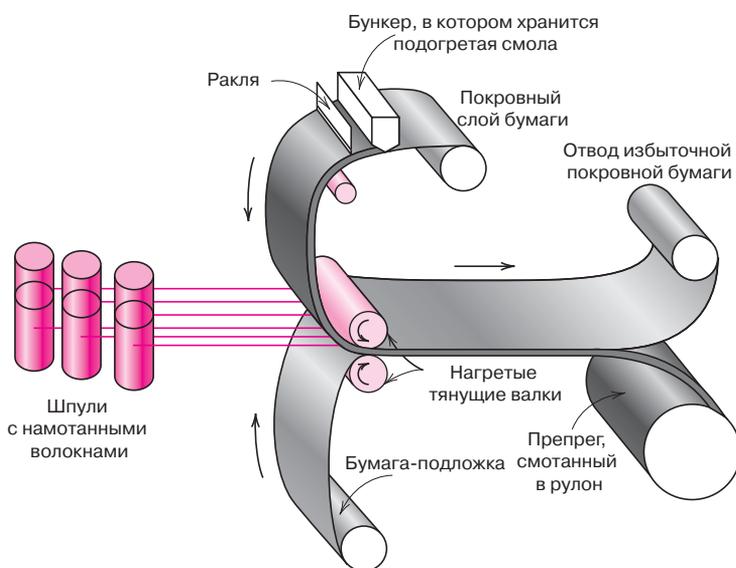


Рис. 15.14. Схема производства препрегов с термореактивной смолой в качестве связующего в виде лент

препреги

Процесс формования начинается с раскладки, состоящей в том, что препрег помещают на рабочую поверхность. Обычно он формируется в несколько слоев (после удаления подложки) с тем, чтобы достичь требуемой толщины изделия. Раскладка препрега может осуществляться в одном направлении, но обычно все же применяют принцип укладки с ориентацией волокон в нескольких направлениях с тем, чтобы создать ламинат с укладкой волокон во взаимно перпендикулярных направлениях или под некоторым углом друг другу. Заключительная стадия процесса — структурирование связующего при одновременном воздействии тепла и давления.

Укладка препрега может осуществляться вручную, когда оператор одновременно разрезает ленту и укладывает ее куски, ориентируя волокна в заданном направлении, на рабочей поверхности. В другом варианте осуществления процесса лента разрезается автоматом, а укладывается вручную. Стоимость технологических операций может быть снижена дальнейшей автоматизацией различных стадий производственного процесса (например, намотки волокон, как это будет обсуждаться ниже), что позволит отказаться от ручного труда. Автоматизация технологического процесса может оказаться эффективной для удешевления производства изделий из композитов во многих областях применения.

Намотка волокон

Намотка волокон — это процесс, в котором непрерывное волокно заранее распределяется заданным образом, образуя полые формы (обычно в виде цилиндров). Волокна либо в виде индивидуальных пряжей, либо в виде ровинга протаскиваются через ванну со смолой и затем непрерывно наматываются на шпулю; при этом обычно используют автоматизированное оборудование (рис. 15.15). После того как на шпуле сформируется заданное количество слоев, осуществляется структурирование связующего, которое происходит либо в специальной камере, либо при комнатной температуре. Затем шпуля удаляется из готового изделия. Как альтернативный вариант этого процесса, исходным материалом для намотки могут быть тонкие препреги, толщиной не более 10 мм.

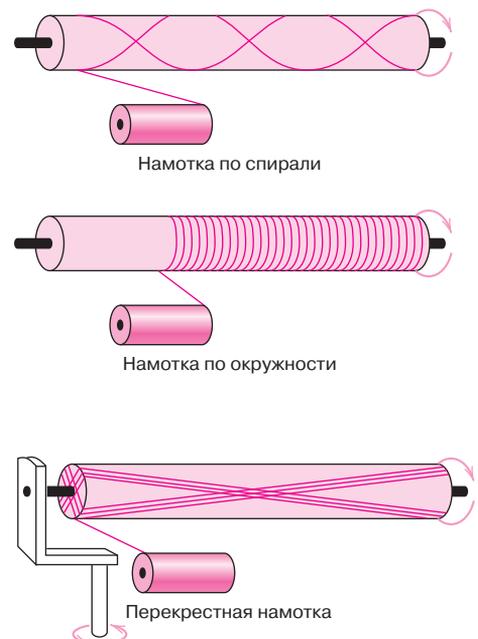


Рис. 15.15. Схема, иллюстрирующая различные варианты намотки: спиральной, окружной и перекрестной. (Займствовано из *N.L. Hancox (Editor), Fiber Composite Hybrid Materials, The Macmillan Company, New York, 1981.*)

Возможны различные геометрические схемы намотки — по спирали, по окружности или с образованием перекрещивающихся слоев. Изделия, образованные методом намотки, характеризуются очень высоким отношением прочности к весу. Использование описанной технологии позволяет добиться прекрасного результата в отношении однородности намотки и характера ориентации волокон. При надлежащей степени автоматизации процесс получается весьма экономически эффективным.

Типичные изделия, получаемые методом намотки — это корпуса реактивных двигателей, хранилища, трубы и сосуды, работающие под давлением.

Описанная технология в настоящее время широко используется для производства разнообразных конструктивных форм, которые не обязательно сводятся к поверхностям вращения. Эта технология развивается очень быстро благодаря ее очень высокой экономической эффективности.

СТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Конструкции такого рода — **структурные композиты** — обычно состоят как из гомогенных, так и из композиционных материалов. Их свойства зависят не только от характеристик составляющих их компонентов, но и от геометрии конструкции и характера совмещения составляющих ее элементов. Два типичных примера таких структур — это слоистые композиты (ламинаты) и сэндвичевые панели. Ниже эти структуры будут кратко рассмотрены.

структурные композиты

15.14. СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ (ЛАМИНАТЫ)

Слоистые композиты (ламинаты) состоят из двумерных листов, или панелей, имеющих преимущественные направления, в которых их прочность максимальна, как это имеет место в дереве. Эти листы представляют собой полимеры, армированные непрерывными и однонаправленными волокнами. Листы накладываются друг на друга и связывают в единую конструкцию, причем ориентация волокон в отдельных листах различна (рис. 15.16).

ламинаты

Так, например, соседние листы в клееной фанере ориентированы под прямым углом по отношению друг к другу. Ламинирование может осущест-

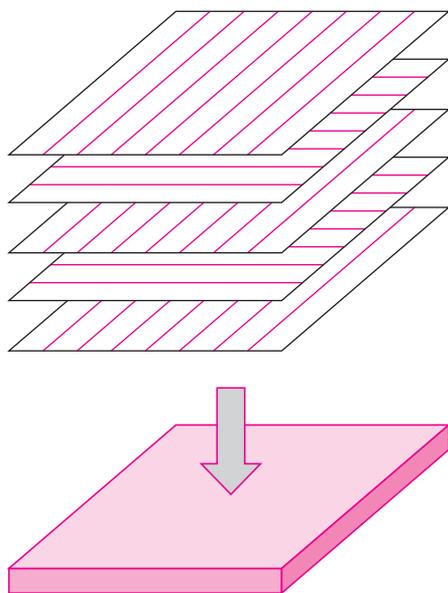


Рис. 15.16. Укладка листов с различной ориентацией волокон в слоистый композит

вляться с использованием различных материалов, таких как хлопок, бумага или тканые стеклянные волокна, которые армируют пластмассовую матрицу. Поэтому в двумерных плоскостях прочность ламинатов довольно высокая и примерно одинакова. Однако прочность в любом направлении, конечно, ниже, чем если бы она определялась в листе с однонаправленной ориентацией волокон.

Один из примеров использования ламинатов — это конструкция современных лыж (см. фотографию, открывающую настоящую главу).

15.15. СЭНДВИЧЕВЫЕ ПАНЕЛИ

сэндвичевые панели

Рассмотрение **сэндвичевых конструкций** как самостоятельного класса структурных композитов связано с тем, что они представляют собой легкие конструкции типа бруса или панели, обладающие высокой жесткостью и прочностью. Сэндвичевая панель образуется двумя тонкими лицевыми листами или плоскостями, разделенными и одновременно связанными с более крупным центральным ядром (рис. 15.17). Наружные слои (облицовка) делаются из относительно жесткого и прочного материала, например, алюминиевых сплавов, пластика, армированного волокнами, титана, стали или фанеры. Они придают конструкции высокую жесткость и прочность, и должны быть достаточно толстыми, чтобы воспринимать растягивающую или сжимающую нагрузку при нагружении внешними силами. Материал ядра более легкий и обычно для него характерен низкий модуль упругости. Для изготовления центральной части сэндвичевых панелей обычно используют один из трех материалов — жесткие пенопласты (т. е. вспененные полимерные материалы на основе фенольных, эпоксидных смол или полиуретанов), дерево (например, бальза) или сотовые конструкции (см. ниже).

Центральное ядро сэндвичевой конструкции выполняет несколько функций. Прежде всего оно создает сплошность конструкции, связывая лицевые стороны панели между собой. Кроме того, оно должно обладать достаточной прочностью на сдвиг, чтобы противостоять перпендикулярным сдвиговым напряжениям. И наконец, оно должно быть достаточно толстым, чтобы противодействовать возможному вспучиванию панели. Следует также заметить, что сжимающие и растягивающие нагрузки, действующие в ядре конструкции, намного ниже, чем на ее поверхностях.

Другой популярный тип центрального ядра в сэндвичевой конструкции — это «сотовая» структура, образуемая тонкой фольгой, которая образует связанные между собой гексагональные ячейки. Оси этих ячеек перпендикулярны поверхностям сэндвича.

На рис. 15.19 представлен разрез сэндвичевой панели с центральной частью, образованной сотовой структурой. В качестве материала, из которого изготавливаются соты, обычно используют алюминиевые сплавы или арамид. Прочность и жесткость сотовой конструкции зависит от размера ячеек, толщины стенок ячеек и материала, использованного для их изготовления.

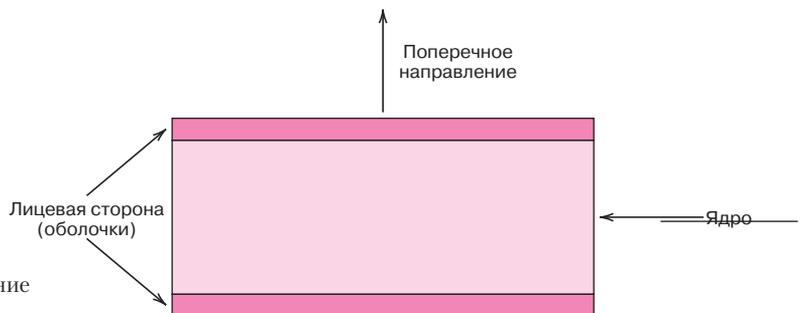


Рис. 15.17. Схематическое изображение сэндвичевой панели

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Нанокompозиты в теннисных мячах

Нанокompозиты — это такие композиционные материалы, в которых наночастицы диспергированы в матрице какого-либо типа. Это группа новых многообещающих материалов, которые, несомненно, будут использованы в современных технологических разработках.

На самом деле, один из нанокompозитов уже сегодня используется в конструкции высококачественных теннисных мячей. Такие мячи сохраняют давление и величину отскока вдвое дольше, чем обычные мячи. Проницаемость воздуха через стенки мяча снижена вдвое благодаря присутствию гибкого и очень тонкого (толщиной от 10 до 50 мкм) нанокompозитного барьерного слоя, который покрывает внутреннее ядро мяча¹. Поперечное сечение такого мяча показано на рис. 15.19.

Благодаря своим выдающимся характеристикам мячи *Double Core* были недавно официаль-

но выбраны как мячи для использования в ряде крупных теннисных соревнований.

Нанокompозитный слой состоит из бутиловой резины, играющей роль матрицы, в которой диспергированы тонкие пластинки вермикулита². Пластинки вермикулита образованы мономолекулярными тонкими листами, толщина которых составляет величины порядка одного нанометра, а отношение длины к толщине достигает 10 000. Кроме того, пластинки вермикулита эксфолированы, т. е. они отделены одна от другой. Далее, пластинки вермикулита в эластомерной матрице ориентированы таким образом, что их продольные оси лежат в одной плоскости. Именно поэтому создается многослойный барьер, состоящий из этих частиц (как показано на вставке к рис. 15.18).

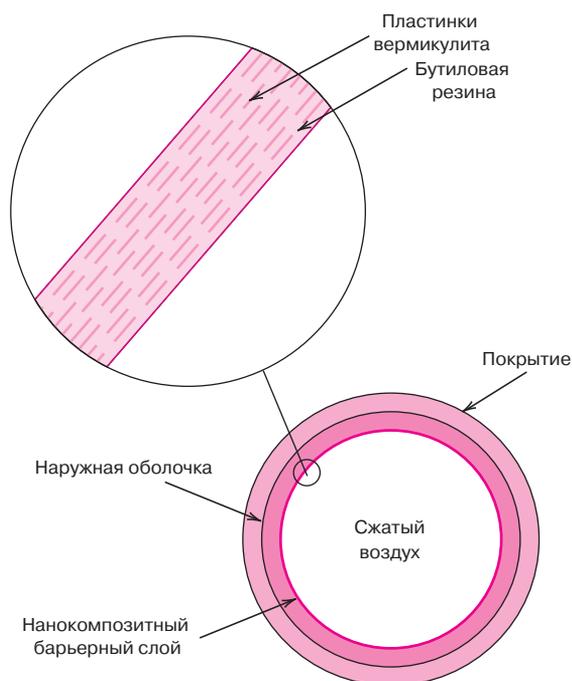


Рис. 15.18. Схематическое изображение сечения высококачественного теннисного мяча марки *Double Core*. На вставке показано детальное изображение нанокompозитного покрытия, играющего роль барьера для проникновения воздуха



Фотография банки с теннисными мячами *Double Core*. Отдельно показан один мяч. (Фотография предоставлена компанией *Wilson Sporting Goods*.)

¹ Это покрытие было разработано фирмой *InMat Inc.* и названо *Air D-Fence*. Компания *Wilson Sporting Goods* использовала это покрытие в конструкции теннисных мячей, выпускаемых под маркой *Double Core*.

² Вермикулит является представителем слоистых силикатов, описанных в разделе 3.8.

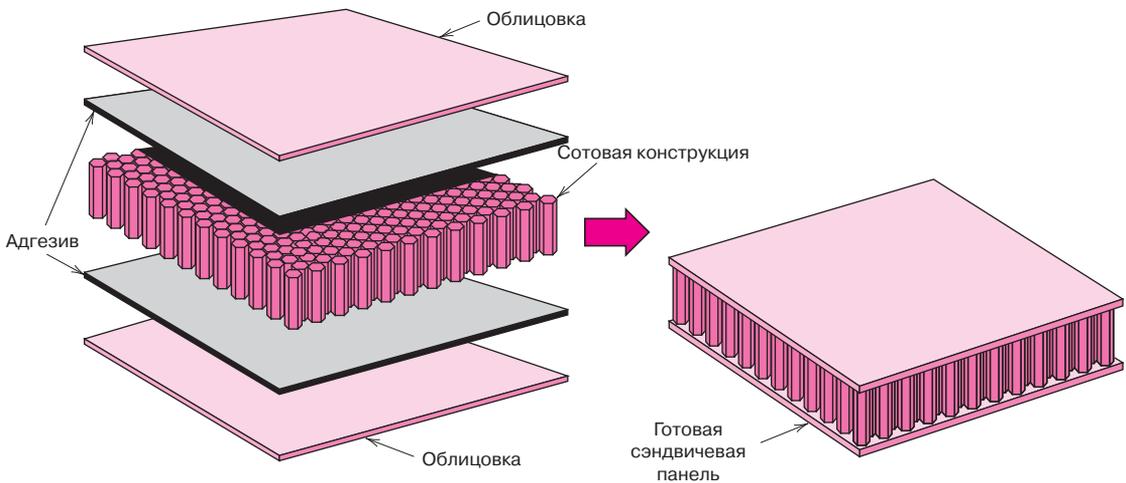


Рис. 15.19. Схема, иллюстрирующая конструкцию сэндвичевой панели с центральной частью в виде сот. (Воспроизведено с разрешения из *Engineering Materials Handbook, Vol. 1, Composites, ASM International, Metals Park, OH, 1987.*)

Сэндвичевые панели используют в самых разнообразных областях применения, включая изготовление крыш, полов, стен зданий, а также в авиационной и аэрокосмической технике (где они используются при изготовлении крыльев, фюзеляжа и покрытия оперения хвостовой части самолетов).

Присутствие вермикулитовых пластинок приводит к тому, что нанокompозитное покрытие способствует задержке потерь давления в теннисных мячах. Эти пластинки действуют как многослойный барьер, препятствующий диффузии молекул и тем самым снижающий скорость диффузии. Длина пути диффундирующих молекул значительно увеличивается, поскольку они должны огибать пластинку при переносе воздуха через покрытие. При этом присутствие наноразмерных пластинок никак не сказывается на гибкости эластомера.

Можно полагать, что покрытия такого типа найдут применение в различных видах спортивного инвентаря (например, футбольных мячах, велосипедных шинах), а также в автомобильных камерах (которые будут более легкими и в большей степени пригодными для вторичной переработки).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Композиционные материалы (композиты) представляют собой искусственно созданные многофазные материалы, обладающие желательным сочетанием наилучших свойств составляющих их компонентов. Обычно одна фаза (матрица) образует непрерывную структуру, полностью окружающую другую фазу (диспергированные частицы). В настоящей главе рассматриваются композиты трех типов — композиты с дисперсным наполнителем, композиты, армированные волокнами, и структурные композиты, образующие конструкции.

Композиты с крупными частицами

Композиты, усиленные дисперсным наполнителем

Существуют композиты, в которых диспергированы сравнительно крупные частицы, и композиты, армированные мелкодисперсным усиливающим наполнителем. Материалы обоих типов относятся к классу композитов с дисперсным наполнителем. Механизм усиления мелкодисперсными частицами диспергированной фазы состоит в том, что эти частицы препятствуют пере-

мещению дислокаций, так что такой механизм усиления может трактоваться как следствие взаимодействия на атомном уровне размеров. При использовании крупных частиц наполнителя повышение механических характеристик достигается вследствие вклада этих частиц в свойства материала в целом.

Примером композита, содержащего крупные частицы, является цемент, в котором содержатся связанные между собой агрегаты таких частиц. В случае портландцемента эти агрегаты состоят из песка и гравия. Связи между компонентами системы возникают вследствие химических реакций между портландцементом и водой. Механическая прочность цемента может быть повышена методами армирования (т. е. путем введения в цемент на стадии его изготовления стальных стержней, проволоки и т. п.). Дополнительный эффект усиления может быть достигнут наложением остаточных сжимающих напряжений, создаваемых предварительным нагружением материала.

Влияние длины волокон

Фаза волокон

В целом ряде случаев наиболее эффективным способом усиления является использование волокон в качестве армирующих элементов. В таких материалах приложенные нагрузки передаются через матрицу, которая в той или иной степени обладает пластичностью, и перераспределяются на волокна. Существенное усиление возможно только в том случае, когда между волокнами и матрицей существуют достаточно прочные связи.

Армирующие волокна классифицируются по величине их диаметра и делятся на три группы: усы (вискерсы), собственно волокна и проволока. Поскольку эффект усиления пропадает вблизи концов волокон, степень армирования зависит от их длины. Для любой пары волокно–матрица существует некоторая критическая длина. Волокна, длина которых превышает этот критический размер, называются непрерывными; волокна с меньшей длиной называют короткими.

Влияние ориентации и концентрации волокон

Характер расположения армирующих волокон в матрице также имеет принципиальное значение для свойств композита. Механические свойства непрерывных волокон, уложенных в одном направлении, резко анизотропны. Предел прочности и модуль упругости максимальны в направлении ориентации волокон и минимальны в перпендикулярном направлении. Обсужден характер деформационного поведения композитов при их растяжении в продольном направлении. Получены аналитические выражения для правил смешения в отношении модуля при нагружении материала в продольном и поперечном направлениях. Также получена формула для вычисления предела прочности при растяжении в продольном направлении.

Короткие волокна в матрице могут быть либо ориентированы, либо расположены хаотично. Значительное увеличение прочности и жесткости достигается только для композитов с ориентированными короткими волокнами в направлении ориентации. Хотя эффект усиления при использовании хаотично расположенных коротких волокон не очень велик, свойства такого материала оказываются изотропными.

Композиты с полимерной матрицей

Композиты с металлической матрицей

Композиты с керамической матрицей

Гибридные композиты

Композиционные материалы, армированные волокнами, иногда классифицируют по типам используемой матрицы. Согласно такому подходу различают композиционные материалы на полимерной, металлической или кера-

мической матрице. Наиболее часто в качестве матриц применяют полимеры. Композиты с полимерной матрицей обычно армируют, используя стеклянные, углеродные или арамидные волокна. При наиболее высоких температурах могут применяться композиты на металлической матрице. В этом случае также применяют различные типы армирующих волокон и усов.

Причиной широкого распространения композиционных материалов на основе полимерной или металлической матриц является их высокая удельная прочность и жесткость, особенно если удельный вес материала матрицы низкий. Целью армирования керамических матриц является повышение их ударной вязкости. Это достигается взаимодействием между растущей трещиной и диспергированными частицами. Один из вариантов технологии повышения ударной вязкости керамики состоит в осуществлении фазового перехода под действием деформирования. Это приводит к повышению фактора K_{Ic} .

Наиболее совершенными современными композиционными материалами являются углерод-углеродные композиты (углеродные волокна армируют углеродную матрицу, образующуюся при пиролизе) и гибридные композиты (содержащие волокна различных типов).

Переработка композитов, армированных волокнами

Существуют различные технологические способы получения однородного распределения волокон в матрице и организации требуемой ориентации.

При пултрузии путем протягивания пучка волокон, пропитанного связующим через калибрующую головку, формуются изделия неограниченной длины, но имеющие постоянное поперечное сечение.

Композиты, используемые в самых различных областях в качестве конструкционных материалов, получают методом предварительной раскладки волокон (вручную или в автоматическом режиме), путем изготовления препрегов — полуфабрикатов, представляющих собой ленты, которые затем укладываются на рабочей поверхности и полимер, образующий матрицу, структурируется под одновременным воздействием давления и температуры.

Полые изделия различной конфигурации могут быть получены в автоматическом процессе намотки, при котором пряди волокон, покрытые смолой, или же лента препрега непрерывно наматывается на дорн, и затем смола структурируется.

Ламинаты

Сэндвичевые панели

Обсуждаются два основных типа структурных композитов — слоистые композиты (ламинаты) и сэндвичевые панели. Свойства ламинатов в двумерных плоскостях практически изотропны. Это достигается наложением нескольких листов с анизотропными свойствами друг на друга таким образом, чтобы направления, в которых прочность максимальна, в листах, образующих ламинат, были бы различными. Затем листы соединяются друг с другом.

Сэндвичевые панели представляют собой конструкции, в которых два жестких и прочных лицевых слоя разделены ядром или какими-либо структурными элементами. Такие материалы обладают сравнительно высокой жесткостью и прочностью при низком удельном весе.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Армированный бетон

Волокна

Гибридные композиты

Диспергированная фаза

Композит с мелкодисперсным наполнителем

Композиты, армированные волокнами

Композиты с керамической матрицей

Композиты с крупными диспергированными частицами

Композиты с металлической матрицей

Композиты с полимерной матрицей
Слоистые композиты (ламинат)
Матрица
Металлокерамика
Напряженный бетон
Поперечное направление
Правило смешения
Препрег
Принцип совмещенного действия

Продольное направление
Структурный композит
Сэндвичевая панель
Углерод-углеродные композиты
Удельная прочность
Удельный модуль
Усы
Цемент

ЛИТЕРАТУРА

Agarwal, B.D. and L.J. Broutman, *Analysis and Performance of Fiber Composites*, 2nd edition, Wiley, New York, 1990.

Ashbee, K.H., *Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites*, 2nd edition, Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1993.

ASM Handbook, Vol. 21, *Composites*, ASM International, Materials Park, OH, 2001.

Chawla, K.K., *Composite Materials Science and Engineering*, 2nd edition, Springer-Verlag, New York, 1998.

Chou, T.W., R.L. McCullough, and R.B. Pipes, "Composites," *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. –.

Hollaway, L. (Editor), *Handbook of Polymer Composites for Engineers*, Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1994.

Hull, D. and T.W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2nd edition, Cambridge University Press, New York, 1996.

Mallick, P.K., *Fiber-Reinforced Composites, Materials, Manufacturing, and Design*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 1993.

Peters, S.T., *Handbook of Composites*, 2nd edition, Springer-Verlag, New York, 1998.

Strong, A.B., *Fundamentals of Composites: Materials, Methods, and Applications*, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, MI, 1989.

Woishnis, W.A. (Editor), *Engineering Plastics and Composites*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1993.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Композиты с крупными частицами

15.1. Механические свойства кобальта можно улучшить, вводя в него частицы карбида вольфрама (WC). Значения модуля упругости этих материалов составляют, соответственно, 200 ГПа ($30 \cdot 10^6$ psi) и 700 ГПа ($102 \cdot 10^6$ psi). Постройте зависимости верхней и нижней границ возможных значений модуля упругости композита в зависимости от объемного содержания карбида вольфрама в пределах от 0 до 100 %об.

15.2. Был приготовлен композит, в котором частички вольфрама были диспергированы в медной матрице. Если объемное содержание вольфрама и меди составляет, соответственно, 0,70 и 0,30, определите возможный верхний предел удельной жесткости композита, используя следующие данные:

Металл	Удельный вес, г/см ³	Модуль упругости, ГПа
Медь	8,9	110
Вольфрам	19,3	407

Влияние длины волокна

15.3. а) Эффективность армирования η в зависимости от длины волокна для композитов, армированных волокнами различной длины l , выражается формулой

$$\eta = (l - 2x)/l,$$

где x представляет собой часть длины волокна у его концов, которая не дает вклада в эффект перераспределения нагрузки. Постройте зависимость η от l при $l = 50$ мм (2 дюйма), приняв, что $x = 1,25$ мм (0,05 дюйма).

б) Какой должна быть длина волокна, чтобы эффективность армирования составляла 0,90?

Влияние ориентации и концентрации волокон

15.4. Предполагается приготовить композиционный материал на основе поликарбонатной матрицы, армированной арамидными волокнами. Содержание компонентов: матрица 55 %об., волокно 45 %об. Механические характеристики обоих компонентов представлены ниже:

Компонент	Модуль упругости, ГПа (<i>psi</i>)	Предел прочности, МПа (<i>psi</i>)
Арамидные волокна	131 ($19 \cdot 10^6$)	3600 (520 000)
Поликарбонат	2,4 ($3,5 \cdot 10^5$)	65 (9425)

Напряжение в поликарбонатной матрице при введении в нее арамидных волокон уменьшается до 35 МПа (5075 *psi*).

Для этого композита рассчитайте:

- предел прочности в продольном направлении;
- модуль упругости в продольном направлении.

15.5. Модуль упругости в продольном и поперечном направлениях для композита, армированного непрерывными ориентированными волокнами, составляет 33,1 и 3,66 ГПа ($4,8 \cdot 10^6$ и $5,3 \cdot 10^5$ *psi*), соответственно. Если объемное содержание волокон равно 0,30, определите значения модуля упругости волокон и матрицы.

15.6. В композиционном материале на основе матрицы из полиамида 6,6, армированной углеродными волокнами, волокна несут 97% нагрузки, приложенной вдоль направления ориентации волокон.

а) На основании приведенных ниже характеристик компонент определите необходимое содержание волокон.

б) Каков предел прочности композита в продольном направлении? При расчетах примите, что напряжения, действующие в матрице в момент разрыва волокон, составляют 50 МПа (7250 *psi*).

Компонент	Модуль упругости, ГПа (<i>psi</i>)	Предел прочности, МПа (<i>psi</i>)
Углеродные волокна	260 ($37 \cdot 10^6$)	4000 (580 000)
Полиамид 6,6	2,8 ($4,0 \cdot 10^5$)	76 (11 000)

15.7. Примем, что поперечное сечение изделия из композиционного материала, описанного в задаче 15.4, составляет 480 мм^2 ($0,75 \text{ дюйм}^2$), и это изделие подвергается воздействию продольной нагрузки, равной 53 400 Н (12 000 фунтов).

а) Рассчитайте соотношение нагрузок, приходящихся на волокна и матрицу.

б) Рассчитайте абсолютные значения нагрузок, приходящихся на волокна и на матрицу.

в) Рассчитайте величину напряжения, действующего на волокна и на матрицу.

г) Найдите, какие деформации возникают в композите.

15.8. Рассчитайте прочность при нагружении в продольном направлении композита на основе эпоксидной матрицы, армированной углеродными волокнами при их объемном содержании 0,20, принимая следующие исходные положения: 1) средний диаметр волокон $6 \cdot 10^{-3}$ мм ($2,4 \cdot 10^{-4}$ дюйма); 2) средняя длина волокон 8,0 мм (0,31 дюйма); 3) предел прочности волокон 4,5 ГПа ($6,5 \cdot 10^5$ *psi*); 4) прочность связи волокно–матрица 75 МПа (10 900 *psi*); 5) напряжение в матрице при разрушении композита 6,0 МПа (870 *psi*); 6) предел прочности матрицы при растяжении 60 МПа (8700 *psi*).

15.9. Рассчитайте предел прочности при растяжении в продольном направлении композита на основе эпоксидной матрицы, армированной стеклянными волокнами, средний диаметр и длина которых составляют, соответственно, 0,015 мм ($5,9 \cdot 10^{-4}$ дюйма) и 2,0 мм (0,08 дюйма). Объемное содержание волокон равно 0,25. При расчетах примите, что 1) прочность связи волокно–матрица составляет 100 МПа (14 500 *psi*); 2) предел прочности волокон 3500 МПа ($5 \cdot 10^5$ *psi*);

3) напряжение в матрице в момент разрушения композита составляет 5,5 МПа (*psi*).

Волокна

Матрица

15.10. Для композитов с полимерной матрицей, армированной волокнами:

а) перечислите три функции, выполняемые матрицей;

б) сопоставьте желательные характеристики матрицы и волокон;

в) приведите две причины, почему необходимы сильные связи между матрицей и волокном.

Композиты с полимерной матрицей

15.11. а) Рассчитайте и сопоставьте удельные значения прочности в продольном направлении для композитов на основе эпоксидной смолы, армированных стеклянными, углеродными и арамидными волокнами (см. табл. 15.5) с аналогичными характеристиками холоднокатаной нержавеющей стали марки 17-7PH; нормализованной углеродистой стали марки 1040; алюминиевого сплава марки 7075-T6; обработанной на холоде (режим H04) патронной латуни марки C26000; экструдированного сплава на основе магния марки AZ31B и отожженного титанового сплава марки Ti-5Al-2,5Sn.

б) Сопоставьте значения удельных модулей тех же самых композиционных материалов с перечисленными металлическими сплавами. Удель-

ные веса, значения пределов прочности и модулей упругости этих металлических сплавов можно найти в табл. Б.1, Б.4 и Б.2 соответственно, в Приложении Б.

15.12. Объясните различия между карбоном (углеродными волокнами) и графитом.

Гибридные композиты

15.13. а) Что такие «гибридные композиты»?

б) Укажите два важных преимущества гибридных композитов по сравнению с обычными композитами, армированными волокнами.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Влияние ориентации и концентрации волокон

15.ТР1. Ставится задача разработки композиционного материала на основе оксидной матрицы, в котором содержание волокон не превышало бы 40 %об. При этом модуль упругости в продольном направлении должен быть не ниже 55 ГПа ($8 \cdot 10^6 \text{ psi}$), а предел прочности не ниже 1200 МПа ($175\,000 \text{ psi}$).

Какое из волокон — из *E*-стекла, углеродное (из полиакрилонитрила со стандартным значением модуля) или арамидное — подойдет для решения поставленной задачи?

Модуль упругости эпоксидной матрицы 3,1 ГПа ($4,5 \cdot 10^5 \text{ psi}$); предел прочности 69 МПа ($11\,000 \text{ psi}$). Кроме того, примите следующие значения, действующие в эпоксидной матрице при разрушении волокон: для *E*-стекла 70 МПа ($10\,000 \text{ psi}$); для углерода 30 МПа (4350 psi); для арамида 50 МПа (7250 psi). Другие данные, необходимые для расчетов, можно найти в табл. Б.2 и Б.4 Приложения Б. Для арамидных волокон возьмите минимальную прочность из возможного диапазона значений.

15.ТР2. Ставится задача разработки композиционного материала на основе полиэфирной матрицы, армированной стеклянными волокнами, с пределом прочности при растяжении не ниже 1250 МПа ($180\,000 \text{ psi}$). Удельный вес композита не должен превышать 1,80. Используя приведенные ниже данные, определите, можно ли создать такой композит. Обоснуйте ваш вывод.

Примите, что напряжение в матрице в момент разрушения волокон составляет 20 МПа.

	Удельный вес	Предел прочности, МПа (<i>psi</i>)
Стекланные волокна	2,50	3500 ($5 \cdot 10^3$)
Полиэфир	1,35	50 ($7,25 \cdot 10^3$)

15.14. Выведите обобщенное выражение, аналогичное уравнению (15.16), для расчета модуля упругости в поперечном направлении для гибридного композита, состоящего из непрерывных волокон двух различных типов.

Слоистые композиты

15.15. Кратко опишите, что собой представляют слоистые композиты. Какова основная причина, побудившая создавать материалы такого типа?

15.ТР3. Необходимо сконструировать трубчатый вал, аналогичный показанному на рис. 15.11. Наружный диаметр вала 100 мм (4 дюйма), длина — 1,25 м (4,1 фута). Основное значение из механических характеристик имеет жесткость на прогиб, выраженная через продольный модуль упругости. Под жесткостью в данном случае понимается максимальная величина прогиба при нагружении по схеме трехточечного изгиба, как показано на рис. 7,18. При нагрузке 1700 Н (380 фунтов) максимальный прогиб в упругой области не должен превышать 0,20 мм (0,008 дюйма) в среднем сечении вала.

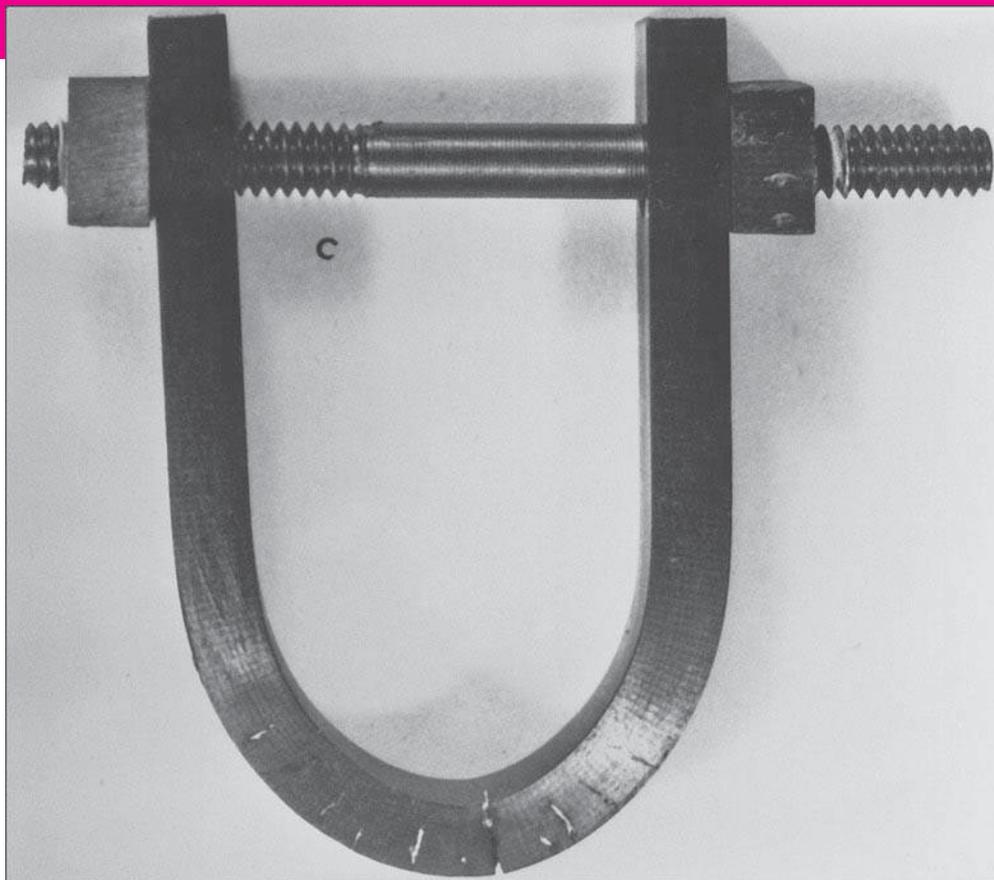
Непрерывные волокна ориентированы вдоль оси вала. Возможные кандидаты, которые могут быть использованы для армирования матрицы — это волокна из стекла, углерода (стандартного, промежуточного и высокомодульного типов). Матрица изготавливается из полиэфирной смолы. Содержание волокон 0,40.

а) Решите, какие из перечисленных волокон четырех типов могут использоваться для решения поставленной задачи, и для каждого из них оцените, каким должен быть внутренний диаметр вала, при котором будут выполнены поставленные требования.

б) Для каждого из возможных типов волокон определите, какой будет стоимость вала, и на этом основании выберите волокна, при которых стоимость будет минимальной.

Значения модулей упругости, плотности и стоимости для волокон и матрицы приведены в табл. 15.6.

Глава 16. Коррозия и деструкция материалов



Фотография стального бруска, согнутого с помощью болтового соединения в виде подковы. При погружении такого образца в морскую воду вдоль линии изгиба в областях, в которых растягивающие напряжения максимальны, формируются трещины. (Фотография предоставлена F.L. LaQue. Из монографии F.L. LaQue, *Marine Corrosion, Causes and Prevention*, 1975, John Wiley & Sons, Inc.)

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ КОРРОЗИЮ И ДЕКТРУКЦИЮ МАТЕРИАЛОВ?

Если известны типы и поняты механизмы коррозии и деструкции материала, становится возможным принять меры для предотвращения этих явлений при эксплуатации изделий. Например, можно попытаться изменить характер окружаю-

щей среды или подобрать материал, который был бы относительно стабильным в заданных условиях, и/или защитить материал от заметных ухудшений его свойств.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Опишите различие между окислительной и восстановительной физико-химическими реакциями.
2. Опишите следующие гальванические пары: стандартную полужайку и стандартный водородный элемент.
3. Рассчитайте потенциал и напишите направление протекания самопроизвольной химической реакции между двумя чистыми металлами, которые связаны электрически и погружены в растворы их соответствующих ионов.
4. Определите скорость окисления, если задана текущая скорость реакции.
5. Назовите и кратко опишите два различных типа поляризации и определите условия, при которых каждый из них будет определять скорость процесса в целом.
6. Опишите процессы деструкции, протекающие при каждом из восьми типов коррозии, и водородного охрупчивания, затем опишите их механизмы.
7. Перечислите пять обычных способов предотвращения коррозии.
8. Объясните, почему керамические материалы, как правило, не подвержены коррозии.
9. Для полимерных материалов обсудите: а) два процесса деструкции, которые протекают под воздействием жидких растворителей; б) причины и последствия разрыва связей в полимерной цепи.

16.1. ВВЕДЕНИЕ

В той или иной степени большинство материалов каким-либо образом подвержены воздействию со стороны огромного числа факторов, имеющих в окружающей среде. Весьма часто такое воздействие приводит к тому, что материал полностью утрачивает свои ценные качества вследствие ухудшения механических свойств (например, пластичности и прочности), а также иных физических характеристик или внешнего вида. К сожалению, нередко конструктор игнорирует возможность деградации материала при определенных условиях его применения, и это приводит к отрицательным последствиям.

Механизмы утраты полезных свойств различны для трех рассматриваемых типов материалов. В случае металлов действительно происходит потеря массы либо вследствие растворения (**коррозия**), либо из-за образования неметаллических соединений типа поверхностной пленки (*окисление*). Керамические материалы в меньшей степени подвержены разрушению, которое в этом случае может происходить либо при повышенных температурах, либо под воздействием экстремальных внешних условий. Этот процесс также часто называют коррозией.

Механизм и последствия потери полезных свойств у полимеров иной, чем у металлов и керамики, и в этом случае наиболее часто используется термин **деструкция**. Полимеры при контакте с жидким растворителем могут либо растворяться в нем, либо адсорбировать растворитель — набухать. Кроме того, электромагнитное облучение (прежде всего в ультрафиолетовой области) и нагревание полимеров могут привести к изменениям их молекулярной структуры.

В настоящей главе будет обсуждено разрушение всех трех типов материалов, причем особое внимание будет уделено механизмам этого явления, сопротивлению воздействию окружающей среды и мерам, которые могут способствовать предотвращению или замедлению скорости деградации.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия определяется как деструктивное и непреднамеренное воздействие на металл. Это явление носит электрохимический характер и обычно начинается с поверхности. Проблема коррозии металлов — одна из важнейших при их применении. С экономической точки зрения примерно 5% доходов в ин-

коррозия

деструкция

дустриально развитых странах затрачивается на предотвращение коррозии и сохранение или замену изделий, пострадавших или полностью разрушенных в результате коррозии. Последствия коррозии слишком хорошо знакомы всем. Характерные примеры — это ржавчина деталей кузова, радиатора и выхлопной трубы автомобилей.

Процессы коррозии иногда используются для получения полезных результатов. Например, процедура травления, обсуждавшаяся в разделе 5.12, делает возможным осуществление селективных химических реакций на границе зерен металлов и позволяет выявить различные микроструктурные компоненты материала.

16.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Процесс коррозии металлов обычно имеет электрохимическую природу, т. е. это химическая реакция, в ходе которой происходит перенос электрона от одного вещества к другому. Процесс, в котором атомы теряют или отдают электроны, называется **окислением**.

Например, пусть гипотетический металл M имеет валентность n (т. е. в нем имеется n валентных электронов). Тогда реакция окисления может быть записана следующим образом:



При этом металл M становится n^+ положительно заряженным ионом и при окислении теряет n электронов; символ e^{-} означает электрон. Ниже приведены примеры окисления металлов:



анод

Место, в котором происходит реакция окисления, называется **анодом**. Окисление иногда называют реакцией на аноде.

Электроны, отданные одним металлом, который при этом окисляется, должны перейти к другому металлу и стать его частью. Эта реакция называется **восстановлением**.

восстановление

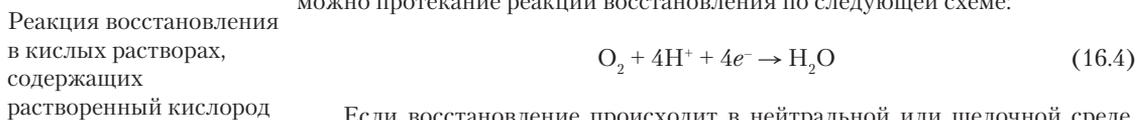
Например, некоторые металлы подвергаются коррозии в растворах кислот, в которых имеется высокая концентрация ионов водорода (H^+). При этом происходит реакция восстановления водорода в соответствии с реакцией



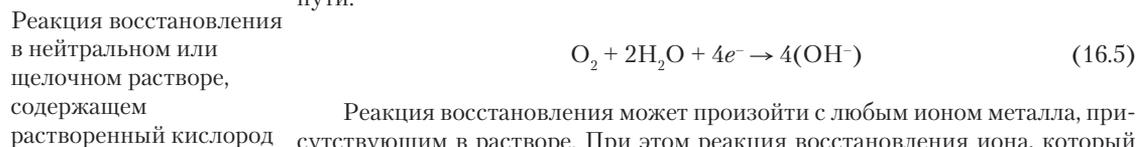
и молекула водорода H_2 удаляется из зоны реакции.

Возможны и другие реакции восстановления в зависимости от природы раствора, в котором находится металл.

Так, если в растворе кислоты имеется растворенный кислород, то возможно протекание реакции восстановления по следующей схеме:



Если восстановление происходит в нейтральной или щелочной среде, содержащей растворенный кислород, то реакция протекает по следующему пути:



Реакция восстановления может произойти с любым ионом металла, присутствующим в растворе. При этом реакция восстановления иона, который

может существовать в различных валентных состояниях (поливалентного иона), происходит следующим образом:



Как видно, в этом случае, благодаря присоединению электрона, снижается валентность иона.

Ион металла может полностью восстановиться до нейтрального атома, как показано на следующей схеме:



Место, в котором происходит реакция восстановления, называется **катодом**.

Вполне вероятно, что одновременно происходит несколько различных реакций восстановления из числа записанных выше.

Суммарная электрохимическая реакция должна состоять, по крайней мере, из одной реакции окисления и одной реакции восстановления, и представлять собой совокупность обеих реакций. Часто отдельную реакцию окисления или восстановления называют *полуреакцией*. В рассматриваемых реакциях не должно происходить накопления электрических зарядов — ни ионов, ни электронов — так что общая скорость окисления должна равняться общей скорости восстановления, или, другими словами, все электроны, образующиеся в реакциях окисления, должны поглощаться в реакциях восстановления.

Например, рассмотрим, что происходит с цинком, погруженным в раствор кислоты, содержащий ионы H^{+} . В некоторых точках на поверхности металла будет происходить окисление, или коррозия, как показано на рис. 16.1, и описывается реакцией



Поскольку цинк является металлом и, следовательно, хорошим проводником электрического тока, выделившиеся электроны переходят в соседние области, в которых ионы водорода восстанавливаются, образуя молекулы по реакции



Если никаких иных реакций окисления и восстановления не происходит, то общая электрохимическая реакция является просто суммой реакций 16.8 и 16.9, или:

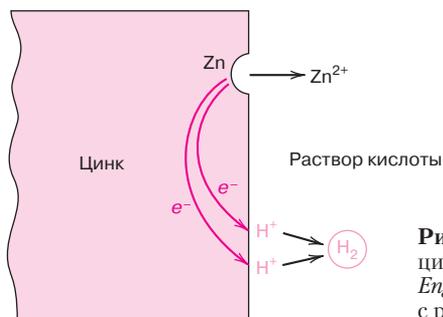
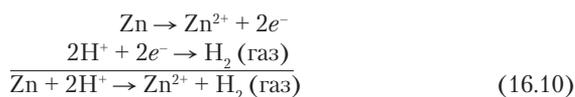


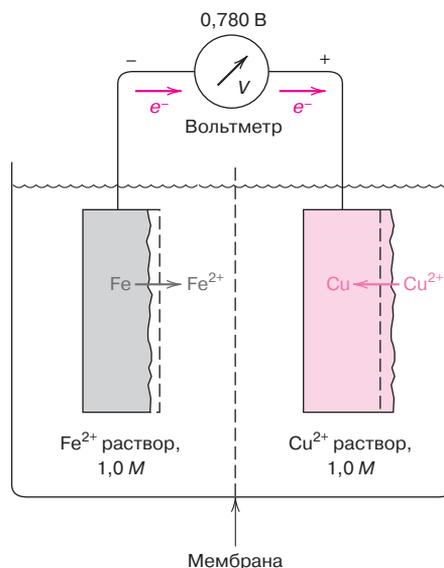
Рис. 16.1. Электрохимическая реакция, приводящая к коррозии цинка в растворе кислоты. (Займствовано из *M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd edition, 1986. McGraw-Hill Book Company*. Воспроизведено с разрешения.)

Восстановление поливалентного иона металла до иона меньшей валентности

Восстановление иона металла до электро-нейтрального атома

катод

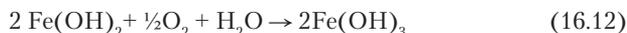
Рис. 16.2. Электрохимическая ячейка, образованная железным и медным электродами, каждый из которых погружен в 1M раствор соответствующих ионов. Железо корродирует, а медь высаждается на электроде



Другой пример окисления — это ржавление железа в воде, содержащей растворенный кислород. Этот процесс происходит в две ступени. На первой из них железо Fe окисляется до Fe^{2+} в форме $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



На второй стадии процесса окисление продолжается до образования Fe^{3+} в форме $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по реакции:



Соединение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и есть знакомая нам всем ржавчина.

Как следствие окисления ионы металлов могут либо перейти в коррозионный раствор в виде ионов (по реакции 16.8), либо образовать нерастворимые соединения с неметаллическими элементами (как это описано реакцией 16.12).

Контрольный вопрос 15.1

Будет ли происходить коррозия с образованием ионов в очищенной воде? Почему да или почему нет?

Электродный потенциал

Не все металлы окисляются с образованием ионов одинаково легко. Рассмотрим электрохимическую ячейку, изображенную на рис. 16.2. В левой части помещен образец чистого железа, погруженный в раствор, содержащий ионы Fe^{2+} в концентрации 1M^1 . На другой стороне ячейки установлен электрод, изготовленный из чистой меди, который погружен в 1M раствор ионов Cu^{2+} . Половины ячейки разделены мембраной, которая исключает смешение обоих растворов. Если электроды, изготовленные из железа и меди соединить проводником тока, произойдет восстановление меди за счет окисления железа по следующей схеме:

молярность

¹ Концентрацию жидких растворов часто выражают в величинах **молярности** M , представляющей собой число молей растворяемого вещества в одном миллионе мм^3 (10^6 мм^3 или 1000 см^3) раствора.



т. е. ионы Cu^{2+} осаждаются на электроде в виде металлической меди, а железо растворяется (корродирует) с другой стороны ячейки и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} . Таким образом, реакции в двух полужайках могут быть записаны следующим образом:



При прохождении электрического тока по внешней части цепи электроны, образовавшиеся при окислении железа, переходят в ячейку с медным электродом, приводя к восстановлению Cu^{2+} . Кроме того, имеет место перемещение ионов из одной ячейки в другую через мембрану. Это явление называется *гальванической парой* — два металла соединяются через жидкий **электролит**; при этом один металл оказывается анодом и окисляется, а второй играет роль катода.

Между двумя ячейками возникает разность потенциалов, величина которой может быть измерена с помощью вольтметра, включенного во внешнюю часть цепи. В гальванической ячейке, образованной парой железо–медь при температуре 25°C (77°F), эта разность потенциалов равна $0,780\text{ В}$.

Рассмотрим теперь другую гальваническую пару, состоящую из той же полужайки с железным электродом и цинкового электрода, погруженного в 1 М раствора ионов Zn^{2+} (рис. 16.3).

В этом случае анодом оказывается цинк, и именно он корродирует, в то время как железо является катодом. Электрохимическая реакция этого процесса записывается следующим образом:



Разность потенциалов для этой пары составляет $0,323\text{ В}$.

Таким образом, различные пары электродов характеризуются разной разностью потенциалов. Можно полагать, что величина этой разности является мерой движущей силы электрохимической реакции.

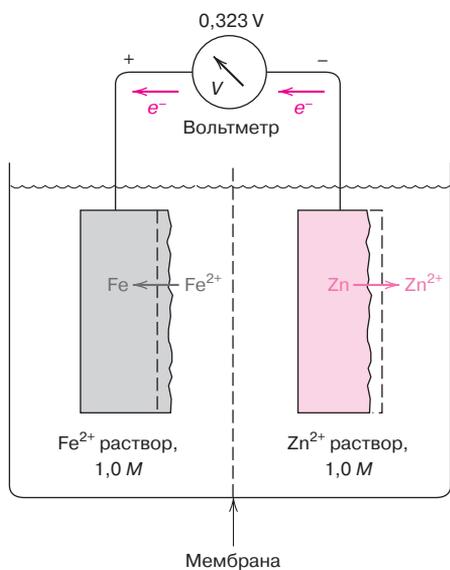


Рис. 16.3. Электрохимическая ячейка, образованная железным и цинковым электродами, каждый из которых погружен в 1 М раствор соответствующих ионов. Цинк корродирует, а железо высаждается на электроде

стандартная
полуячейка

Соответственно, можно построить ряд металлов, отражающий их тенденцию к окислению при контакте с другим металлом, когда оба эти металла погружены в раствор с отвечающими им ионами. Полуячейки, аналогичные описанным выше, т. е. состоящие из чистых металлов, погруженные в 1M растворы своих ионов при температуре 25 °C (77 °F), называются **стандартными полуячейками**.

Стандартный ряд электродвижущих сил

Измеряемые разности потенциалов указывают только на различия между сравниваемыми металлами. Целесообразно выбрать некоторую точку отсчета, с которой могли бы сравниваться другие полуячейки. Такой условно выбранной точкой отсчета является стандартный водородный электрод (рис. 16.4).

Этот электрод состоит из инертного платинового электрода, погруженного в 1M раствор ионов H⁺, насыщаемый газообразным водородом, который барботируется через раствор под давлением 1 атм при температуре 25 °C (77 °F). Платина сама по себе не принимает участия в электрохимической реакции, она только играет роль поверхности, на которой ионы водорода могут окисляться или восстанавливаться.

ряд электродвижущих
сил

При соединении стандартного водородного электрода с различными металлами возникает разность потенциалов, которая называется **электродвижущей силой**. В табл. 16.1 представлен ряд металлов, ранжированный по величине этой силы. Она характеризует тенденцию того или иного металла к окислению. Верхние строчки таблицы занимают золото и платина — это благородные, химически инертные металлы. По мере перемещения по таблице сверху вниз увеличивается активность металла, что отвечает возрастанию их склонности к окислению. Нижние строчки таблицы занимают натрий и калий, обладающие наибольшей склонностью к окислению.

Значения потенциалов, приведенные в табл. 16.1, отвечают полуреакции *восстановления* с участием электронов в левой части уравнений химических реакций. При окислении направление реакции изменяется на противоположное, и при этом изменяется знак потенциала.

Рассмотрим некую обобщенную реакцию, состоящую в окислении металла M_1 и восстановлении металла M_2 :

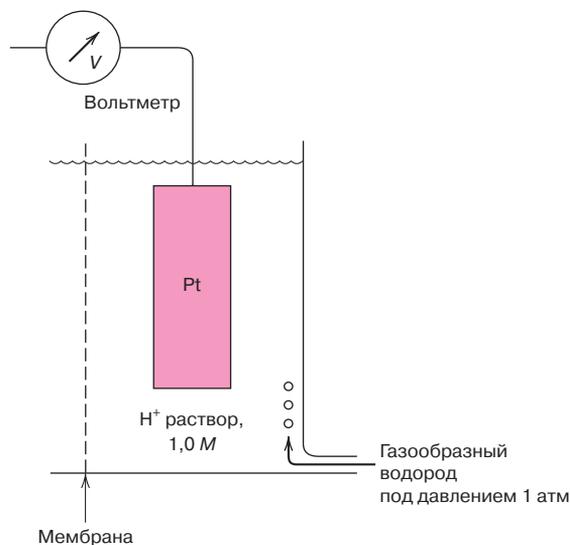
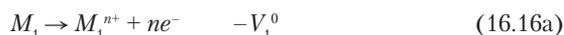
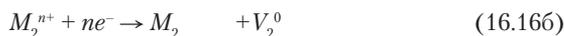


Рис. 16.4. Стандартный водородный электрод, используемый как точка отсчета для сравнения различных металлов

Таблица 16.1. Ряд стандартных значений электродвижущей силы

	Реакция на электроде	Стандартный электродный потенциал, В
↑ Возрастание инертности (катод)	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1,420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	~+1,2
	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,800
	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0,401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,340
	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
↓ Возрастание активности (анод)	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714
	$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,924



где обе величины V^0 представляют собой стандартные электродные потенциалы. Поскольку металл M_1 окисляется, знак потенциала $-V_1^0$ противоположен знаку, приведенному в табл. 16.1.

Сложение реакций 16.16а и б приводит к следующему уравнению:



И, таким образом, суммарный потенциал ΔV^0 выражается как

$$\Delta V^0 = V_2^0 - V_1^0 \quad (16.18)$$

Если реакция происходит самопроизвольно, то величина ΔV^0 должна быть положительной. Если эта величина отрицательная, то реакция протекает в направлении, обратном по отношению к реакции, представленной уравнением (16.17).

Если соединить две стандартные полужайчки в единую цепь, то металл, расположенный в табл. 16.1 ниже, будет окисляться (т. е. корродировать), а расположенный выше — восстанавливаться.

Потенциал
электрохимической
ячейки для двух
соединенных
стандартных полужайчек

Влияние температуры и концентрации на потенциал ячейки

Ряд стандартных электродных потенциалов, представленный в табл. 16.1, относится к строго идеализированным условиям (берется чистый металл в 1M растворе собственных ионов при температуре 25 °С). Варьирование температуры или концентрации раствора, замена чистого металла электрода на сплав отражается на изменениях потенциала ячейки, и это, в свою очередь, в некоторых случаях приводит к обращению направления реакции.

Уравнение Нернста – потенциал двух соединенных полужеек в растворе с концентрацией, отличной от 1M

Упрощенная форма уравнения (16.19) для $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (комнатной температуры)

Вновь обратимся к реакции, описываемой уравнением (16.17). Если M_1 и M_2 по-прежнему чистые металлы, то потенциал ячеек будет зависеть от абсолютной температуры T и от молярной концентрации ионов $[M_1^{n+}]$ и $[M_2^{n+}]$ согласно следующему уравнению Нернста:

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}, \quad (16.19)$$

где R – универсальная газовая постоянная; n – число электронов, участвующих в реакции; F – постоянная Фарадея, равная 96 500 К/моль. Она представляет собой величину полного заряда одного моля ($6,023 \cdot 10^{23}$) электронов.

Для $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (комнатной температуры) уравнение (16.19) может быть представлено в следующей упрощенной форме:

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}. \quad (16.20)$$

Величина ΔV , входящая в это уравнение, выражается в вольтах. Реакция происходит самопроизвольно, если ΔV – положительная величина. Как и следовало ожидать, если концентрации ионов в обоих растворах $[M_1^{n+}] = [M_2^{n+}] = 1$, то уравнение (16.19) упрощается до уравнения (16.18).

Контрольный вопрос 16.2

Запишите уравнение (16.19) для случая, когда M_1 и M_2 будут сплавами.

ЗАДАЧА 16.1. Определение характеристик электрохимической ячейки

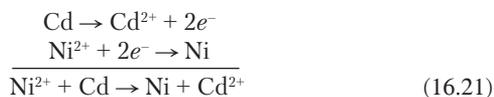
Половина электрохимической ячейки образована электродом из чистого никеля, погруженного в раствор ионов Ni^{2+} . Другая половина – кадмиевым электродом в растворе ионов Cd^{2+} .

а) Если обе ячейки – стандартные, запишите полную реакцию, происходящую самопроизвольно, и рассчитайте возникающее напряжение.

б) Рассчитайте потенциал ячейки при $25\text{ }^\circ\text{C}$, если концентрации ионов Cd^{2+} и Ni^{2+} составляют $0,5$ и 10^{-3} M соответственно. Будет ли в этом случае сохраняться то же направление самопроизвольной реакции, что в случае (а)?

Решение

а) Кадмиевый электрод будет окисляться, а никелевый восстанавливаться, поскольку кадмий располагается ниже в таблице стандартных потенциалов. Поэтому самопроизвольная реакция записывается следующим образом:



Значения стандартных потенциалов, приведенных в табл. 16.1, для кадмия и никеля, равны, соответственно $-0,403$ и $-0,250$ В. Поэтому из уравнения (16.18) следует, что

$$\Delta V^0 = V_{\text{Ni}}^0 - V_{\text{Cd}}^0 = -0,250\text{ В} - (-0,403\text{ В}) = +0,153\text{ В}.$$

ЗАДАЧА 16.1 (окончание)

б) Для решения этой задачи следует воспользоваться уравнением (16.20), поскольку концентрации ионов в этом случае отличны от 1 М. Здесь необходимо провести расчеты с учетом того, какой металл окисляется, а какой восстанавливается. Изначальная оценка будет либо подтверждена, либо опровергнута в зависимости от того, каким будет знак величины ΔV , полученный в результате расчетов.

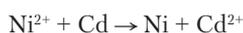
Предположим, что в отличие от случая, рассмотренного в первой части задачи (а), никель окисляется, а кадмий восстанавливается по уравнению



Тогда

$$\begin{aligned} \Delta V &= (V_{\text{Ni}}^0 - V_{\text{Cd}}^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = \\ &= -0,403 \text{ В} - (-0,250 \text{ В}) - \frac{0,0592}{2} \lg \left(\frac{10^{-3}}{0,5} \right) = -0,073 \text{ В}. \end{aligned}$$

Поскольку в итоге величина ΔV оказалась отрицательной, направление реакции будет противоположным по сравнению с предположением, записанным в форме уравнения (16.22), а именно:



Таким образом, в рассматриваемом случае кадмий окисляется, а никель восстанавливается.

Гальванический ряд

Хотя ряд, представленный в табл. 16.1, относится к идеализированным условиям и в этом смысле имеет лишь ограниченное применение, он все равно указывает на относительную реакционную способность металлов. Более реалистичен и имеет большую практическую ценность **гальванический ряд**, суммированный в табл. 16.2

Этот ряд сопоставляет относительную реакционную способность ряда металлов и промышленных сплавов по отношению к морской воде. Материалы в верхней части таблицы — это соединения, играющие роль катода, и не обладающие активностью. Материалы в нижней части таблицы обычно выступают в роли анода. Значения напряжения не включены в таблицу.

Сравнение ряда стандартных электродных потенциалов и гальванического ряда демонстрирует, что в достаточно высокой степени имеет место соответствие между относительным расположением чистых металлов в обоих рядах.

Большинство металлов и сплавов в большей или меньшей степени подвержены окислению или коррозии, будучи помещенными в различные среды. Все они более устойчивы в ионной форме, нежели в форме металла. В термодинамических терминах это означает, что при переходе от металлического к окисленному состоянию происходит суммарное снижение свободной энергии. Соответственно, все металлы существуют в природе как их соединения — например, оксиды, гидроксиды, карбонаты, силикаты, сульфиды и сульфаты. Есть только два важных исключения — это благородные металлы золото и платина. Для них окисление в большинстве сред не является предпочтительным процессом, и поэтому они существуют в состоянии металлов.

гальванический ряд

Таблица 6.2. Гальванический ряд

↑ Возрастание инертности (катод)	Платина
	Золото
	Графит
	Титан
	Серебро
	[Нержавеющая сталь 316 (пассивированная)
	[Нержавеющая сталь 304 (пассивированная)
	[Инконель — сплав 80Ni–13Cr–7Fe (пассивированный)
	[Никель (пассивированный)
	[Монель-металл (70%Ni–30Cu)
Медно-никелевые сплавы	
Бронзы (сплавы Cu–Sn)	
Медь	
]Латуни (сплавы Cu–Zn)	
[Инконель (активированный)	
]Никель (активированный)	
[Олово	
]Свинец	
↓ Возрастание активности (анод)	Нержавеющая сталь 316 (активированная)
	Нержавеющая сталь 304 (активированная)
	Чугун
	Железо и сплавы на его основе
	Сплавы алюминия
	Кадмий
	Технический чистый алюминий
	Цинк
	Магний и магниевые сплавы

Источник: M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition, 1886 McGraw-Hill Book Company. Воспроизведено с разрешения.

16.3. СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ

Потенциалы полужеек, приведенные в табл. 16.1, представляют собой термодинамические параметры, т. е. относятся к равновесным состояниям системы. Например, при обсуждении рис. 16.2 и 16.3 по умолчанию принималось, что через внешнюю часть цепи ток не проходит. В действительности, корродирующие материалы не находятся в равновесных условиях. Электроны переходят от анода к катоду (по более короткому пути в электрохимических ячейках, изображенных на рис. 16.2 и 16.3), и это означает, что величины потенциалов, приведенные в табл. 16.1, не могут быть применены в рассматриваемых ситуациях.

Далее, значения потенциалов полужеек показывают величину движущей силы, или тенденцию к прохождению конкретной реакции в полужеечке. Однако следует заметить, что хотя величины этих потенциалов могут быть использованы как указание на возможное направление самопроизвольной реакции, они ничего не говорят о скорости коррозии. Даже если разность потенциалов ΔV для некоей конкретной ситуации, в которой происходит коррозия, вычисленная по уравнению (16.20), положительна и велика, реакция может протекать с очень незначительной скоростью.

С инженерной точки зрения нас интересует оценка того, с какой скоростью протекает коррозия в данной системе. Эта оценка требует использования иных параметров, нежели рассмотренные выше.

Важным параметром в этом отношении является скорость коррозии, или скорость потери веса материала в данных условиях, происходящая вследствие химической реакции. Эта величина оценивается по **скорости распространения коррозии (СРК)**, или глубины, до которой распространяется коррозия в единицу времени.

Соответствующая формула, по которой рассчитывается эта величина, имеет вид:

$$\text{СРК} = KW/\rho At, \quad (16.23)$$

где W — потери веса за время экспозиции t ; ρ — плотность; A — площадь поверхности, по которой происходит коррозия; K — коэффициент, величина которого зависит от природы конкретной системы.

Величина СРК обычно выражается в миллидюйм/год (или мил/год) или в мм/год. Если $K = 534$, то с тем, чтобы СРК выражалось в мил/год необходимо, чтобы W , ρ , A и t были выражены, соответственно, в мг, г/см³, квадратных дюймах и часах. Если же $K = 87,6$, то чтобы СРК была выражена в мм/год, все приведенные выше параметры выражаются в тех же единицах, за исключением площади, которая должна быть выражена в см². Для большинства случаев применения материала на практике необходимо, чтобы СРК была меньше, чем 20 мил/год (0,50 мм/год).

Поскольку электрохимическая коррозия связана с протеканием тока, скорость коррозии можно также выразить в величинах этого тока или, более точно, в значениях плотности тока i , т. е. величине тока, отнесенного к единице корродирующей поверхности.

Скорость r , выраженная в моль/(м²·с), связана с плотностью тока соотношением:

$$r = i/nF \quad (16.24)$$

где n — число электронов, участвующих в процессе ионизации каждого атома металла; $F = 96\,500$ К/моль.

16.4. СНИЖЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ

Поляризация

Рассмотрим стандартную Zn/H₂ ячейку, изображенную на рис. 16.5, при замыкании накоротко цепи, по которой осуществляется окисление цинка и восстановление водорода, происходящее на поверхности соответствующего электрода. Потенциалы обоих электродов не соответствуют значениям, приведенным в табл. 16.1, поскольку система не находится в равновесии.

Отклонение потенциала каждого электрода от равновесного значения называется **поляризацией**, и величина дополнительного напряжения (*перенапряжения*) обычно обозначается символом η . Величина перенапряжения может быть положительной (плюс) или отрицательной (минус) и выражается в вольтах (или милливольтах).

Предположим, например, что цинковый электрод после соединения с платиновым электродом имел потенциал $-0,621$ В. Равновесное значение потенциала (табл. 16.1) составляет $-0,763$ В. Тогда

$$\eta = -0,621 \text{ В} - (-0,763 \text{ В}) = +0,142 \text{ В}.$$

Возможны два типа поляризации — активационная и концентрационная. Ниже будут рассмотрены механизмы этих процессов, поскольку они влияют на скорость электрохимических реакций.

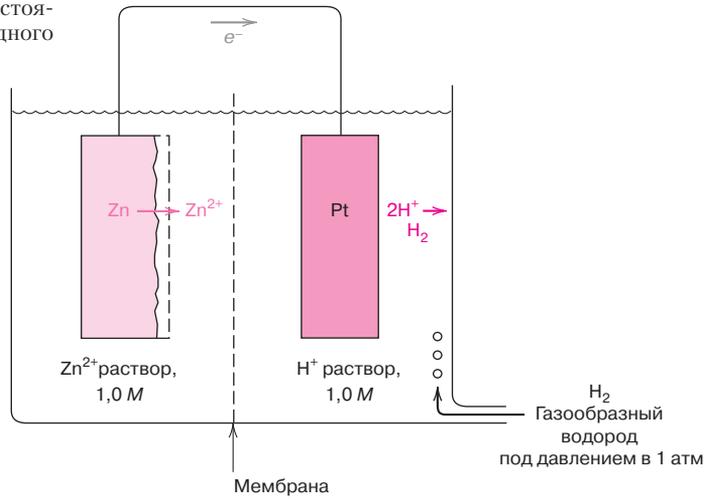
скорость распространения коррозии (СРК)

Скорость коррозии как функция потерь веса, плотности, площади образца и длительности экспозиции

Выражение, связывающее скорость коррозии с величиной плотности тока

поляризация

Рис. 16.5. Электрохимическая ячейка, состоящая из стандартного цинкового и водородного электродов, соединенных накоротко



Активационная поляризация

активационная поляризация

Любые электрохимические реакции состоят из последовательных этапов, которые происходят на поверхности между металлическим электродом и раствором электролита. **Активационная поляризация** отвечает условиям, при которых скорость реакции контролируется одним из указанных этапов, который осуществляется наиболее медленно. Термин «активация» используется здесь, потому что скорость наиболее медленной реакции определяется высотой активационного барьера.

Чтобы проиллюстрировать это явление, рассмотрим восстановление ионов водорода, которые в итоге образуют пузырьки газа на поверхности цинкового электрода (рис. 16.6).

Можно полагать, что эта реакция протекает в следующей последовательности:

1. Ионы H⁺ адсорбируются из раствора на поверхности цинкового электрода.
2. Электроны переходят от цинка к водороду с образованием атома водорода:

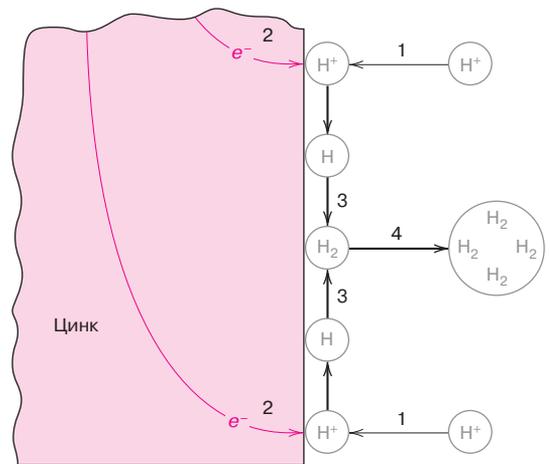
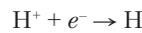
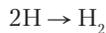


Рис. 16.6. Схема, иллюстрирующая последовательные этапы восстановления водорода, скорость которого определяется активационным барьером. (Займствовано из M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition, 1986, McGraw-Hill Book Company.)

3. Атомы водорода объединяются, образуя молекулу



4. Молекулы водорода коалесцируют, формируя пузырьки.

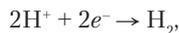
Скорость наиболее медленного из этих процессов определяет скорость реакции в целом.

При активационной поляризации соотношение между перенапряжением η_a и плотностью тока i выражается формулой

$$\eta_a = \pm \beta |gi/i_0|, \quad (16.25)$$

где i_0 и β — константы для данной полужелайки.

Величину i_0 называют *плотностью обменного тока*, что требует некоторых объяснений. Равновесное состояние для некоторой конкретной полужелайки в действительности соответствует динамическому состоянию на атомном уровне. Это означает, что если окисление и восстановление протекают с одинаковой скоростью, то в целом никакой реакции не происходит. Например, в стандартной водородной ячейке (рис. 16.4) восстановление ионов водорода из раствора осуществляется на поверхности платинового электрода в соответствии с реакцией



протекающей со скоростью r_{red} .

При этом газ в растворе претерпевает окисление в соответствии с уравнением



и скорость этой реакции равна r_{oxid} .

При равновесии

$$r_{red} = r_{oxid}$$

Плотность обменного тока в условиях равновесия связана со скоростями реакций восстановления и окисления уравнением (16.24), а именно:

$$r_{red} = r_{oxid} = i_0/nF. \quad (16.26)$$

Применение термина «плотность тока» для величины i_0 несколько неточно, поскольку в действительности тока в системе в целом нет. Кроме того, величина i_0 может быть определена экспериментально, и она изменяется от системы к системе.

В соответствии с уравнением (16.25), если построить график зависимости перенапряжения от величины логарифма плотности тока, то должна получиться прямая линия. Такая зависимость изображена на рис. 16.7 для водородного электрода. Прямая линия с углом наклона $+\beta$ соответствует окислительной полуреакции, а с наклоном $-\beta$ — восстановлению. Стоит также подчеркнуть, что оба отрезка прямых начинаются в точке с координатами $i_0(\text{H}_2/\text{H}^+)$, плотности обменного тока и нулевого перенапряжения, поскольку в этой точке система находится в равновесии и реакция в целом отсутствует.

Концентрационная поляризация

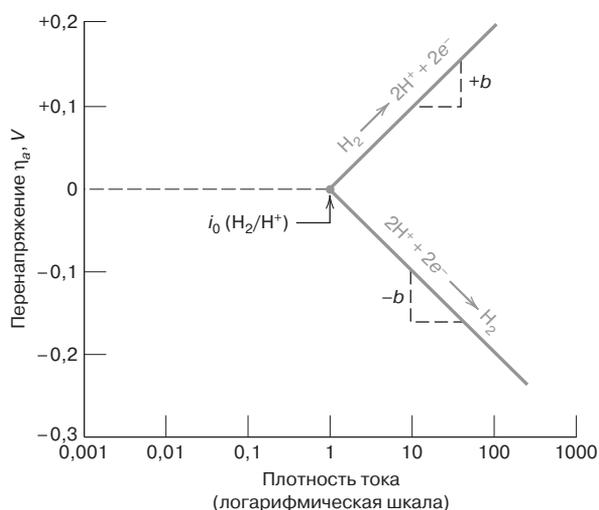
Этот вид поляризации — **концентрационная поляризация** — возникает тогда, когда скорость реакции в целом лимитируется скоростью диффузии в растворе. Вновь вернемся к реакции восстановления водорода. Если

Соотношение между перенапряжением и током при активационной поляризации

Равенство скоростей реакций восстановления и окисления при равновесии и их связь с плотностью обменного тока

концентрационная поляризация

Рис. 16.7. Зависимость перенапряжения на водородном электроде при активационной поляризации от логарифма плотности обменного тока для обеих реакций — окисления и восстановления. (Займствовано из *M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd edition, 1986, McGraw-Hill Book Company.*)



скорость реакции низкая и/или концентрация ионов H^+ высокая, то всегда имеет место достаточное поступление ионов водорода из раствора к области, примыкающей к электроду (рис. 16.8, *a*). Но если скорость реакции высокая и/или концентрация ионов H^+ низкая, то вблизи межфазной поверхности может возникнуть разделительная зона, поскольку расход ионов H^+ не успевает восполниться со скоростью, достаточной для поддержания реакции (рис. 16.8, *b*). В этом случае определяющим параметром оказывается диффузия ионов H^+ к поверхности электрода, и о системе говорят, что в ней возникает концентрационная поляризация.

Данные, относящиеся к концентрационной поляризации, также обычно представляют в виде зависимости перенапряжения от логарифма плотности

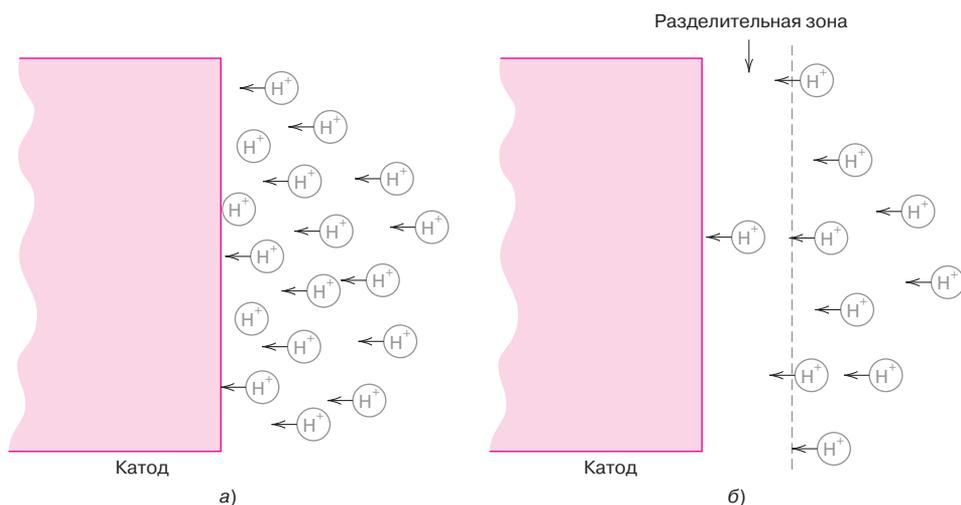


Рис. 16.8. Схема, представляющая распределение ионов H^+ при восстановлении водорода для *a*) низкой скорости реакции или высокой концентрации ионов; *b*) высокой скорости реакции и/или низкой концентрации ионов, когда образуется разделительная зона, приводящая к возникновению концентрационной поляризации. (Займствовано из *M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd edition, 1986 McGraw-Hill Book Company.*)

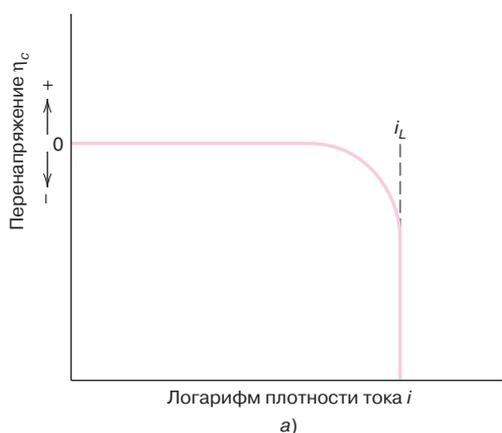
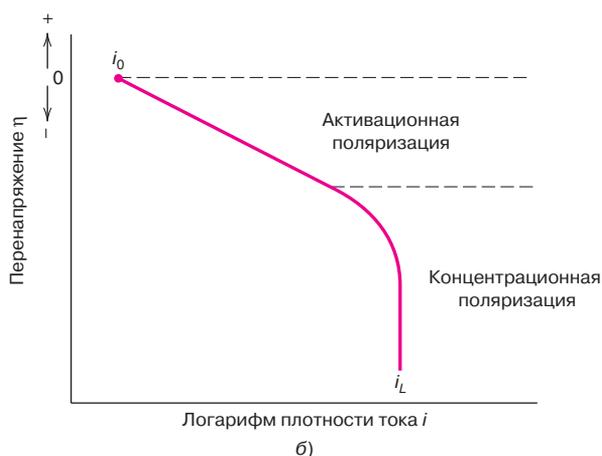


Рис. 16.9. Схема, представляющая зависимость перенапряжения в реакции восстановления от плотности тока при (а) концентрационной поляризации; (б) при наложении активационной и концентрационной поляризации



тока. Такой график показан на рис. 16.9, а¹. Из этого рисунка видно, что перенапряжение не зависит от плотности тока до тех пор, пока i не становится близким к i_L ; при приближении к этой точке величина η_c резко уменьшается.

В восстановительных реакциях возможно существование как активационной, так и концентрационной поляризации. Поэтому в реальных ситуациях наблюдается наложение поляризации обоих типов, которое в этом случае представляет собой просто сумму обоих эффектов. На рис. 16.9, б схематично представлена зависимость η от $\lg i$ в случае наложения поляризаций обоих типов.

Контрольный вопрос 16.3

Кратко объясните, почему в обычных ситуациях концентрационная поляризация не может быть фактором, определяющим скорость окислительной реакции.

¹ Математическое выражение, связывающее перенапряжение при концентрационной поляризации η_c с плотностью тока i , имеет вид

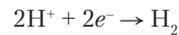
$$\eta_c = \frac{2,3RT}{nF} \lg \left(1 - \frac{i}{i_L} \right),$$

где R и T — газовая постоянная и абсолютная температура, соответственно; n и F имеют тот же смысл, что в обсуждавшихся выше уравнениях; i_L — предельное значение плотности диффузионного тока.

Скорость коррозии, зависящая от поляризации

Рассмотрим теперь, каким образом высказанные выше соображения связаны с определением скорости коррозии. Обсудим системы двух типов. В первом случае скорости реакций и окисления и восстановления лимитируются активационной поляризацией. Во втором случае на скорость реакции восстановления влияют и активационная и концентрационная поляризация, а для скорости реакции окисления существенна только активационная поляризация.

Первый случай иллюстрируется рассмотрением коррозии цинка, погруженного в раствор кислоты (рис. 16.1). Восстановление ионов H^+ до газообразного водорода H_2 происходит на поверхности цинкового электрода в соответствии с реакцией (16.3):



а окисление цинка происходит по следующей схеме (16.8):



В результате этих двух реакций накопление заряда не происходит, поскольку все электроны, появляющиеся в реакции окисления, поглощаются в реакции восстановления водорода, так что скорости реакций окисления и восстановления равны между собой.

Активационная поляризация для обеих реакций графически представлена на рис. 16.10 в виде зависимости потенциала ячейки, отнесенного к потенциалу стандартного водородного электрода (*не перенапряжение*) от логарифма плотности тока. На этом рисунке показаны потенциалы не соединенных между собой полужеек водорода и цинка, $V(H^+/H_2)$ и $V(Zn/Zn^{2+})$, с соответствующими им плотностями обменного типа $i_0(H^+/H_2)$ и $i_0(Zn/Zn^{2+})$. Про-

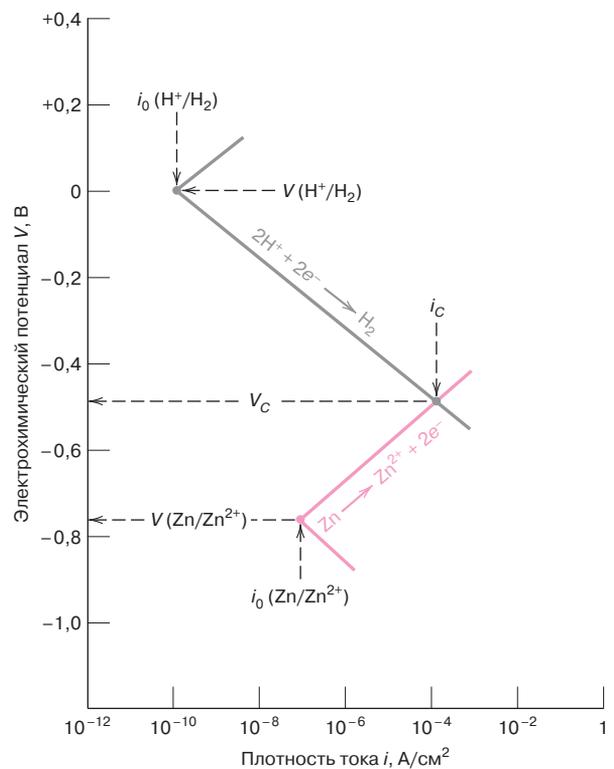


Рис. 16.10. Кинетика поведения цинка в растворе кислоты. Скорости реакций восстановления и окисления лимитируются активационной поляризацией. (Займствовано из *M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd edition, 1986, McGraw-Hill Book Company.*)

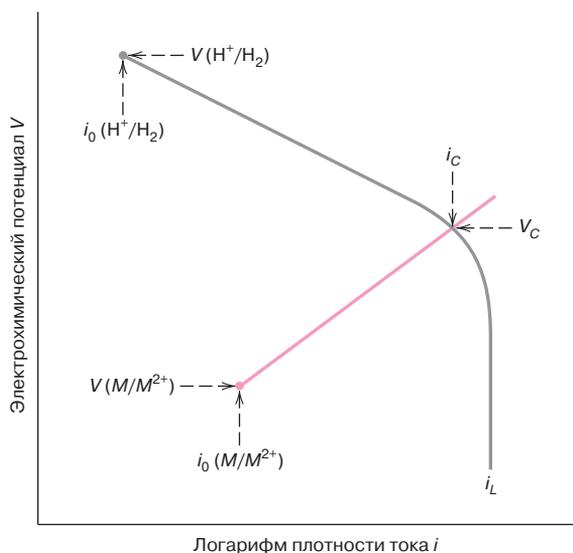


Рис. 16.11. Схема, иллюстрирующая поведение металла M . Скорость реакции окисления лимитируется наложением активационной и концентрационной поляризации

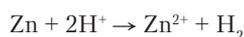
веденные отрезки прямых соответствуют восстановлению водорода и окислению цинка.

При погружении в раствор в обеих полуячейках имеет место активационная поляризация. При этом скорости реакций окисления и восстановления должны сохраняться равными, как это объяснялось выше. Это возможно только в точке, в которой прямые линии пересекаются. В точке пересечения потенциал коррозии равен V_c и ток при коррозии равен i_c . Скорость коррозии цинка (которая соответствует скорости удаления водорода) также может быть найдена из этого значения i_c в соответствии с уравнением (16.24).

Второй рассматриваемый случай коррозии (наложение активационной и концентрационной поляризации при восстановлении водорода и активационная поляризация при окислении металла M) также может быть исследован аналогичным образом. На рис. 16.11 показаны обе поляризационные кривые. Как и в первом случае, потенциал коррозии и плотность тока при коррозии находятся по точке, в которой графики, отвечающие реакциям окисления и восстановления, пересекаются друг с другом.

ЗАДАЧА 16.2. Расчет скорости окисления

Цинк корродирует в растворе кислоты в соответствии со схемой



Скорость окисления и восстановления определяются активационной поляризацией

а) Рассчитайте скорость окисления цинка (в моль/(см²·с), используя следующие данные:

Для цинка	Для водорода
$V_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = -0,763 \text{ В}$	$V_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ В}$
$i_0 = 10^{-7} \text{ А/см}^2$	$i_0 = 10^{-10} \text{ А/см}^2$
$\beta = +0,09$	$\beta = -0,08$

б) Найдите значение потенциала коррозии.

ЗАДАЧА 16.2 (окончание)*Решение*

а) Для того чтобы рассчитать скорость окисления цинка, следует, прежде всего, найти соотношение типа уравнения (16.25) для потенциалов обеих реакций — окисления и восстановления. Затем следует приравнять эти два выражения и найти величину тока i , которая соответствует плотности тока коррозии i_c . И в заключение следует рассчитать скорость коррозии по уравнению (16.24).

Два выражения для потенциала имеют следующий вид:
для восстановления водорода

$$V_H = V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \lg \left(\frac{i}{i_{0H}} \right);$$

для окисления цинка

$$V_{Zn} = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \lg \left(\frac{i}{i_{0Zn}} \right).$$

Приравняв $V_H = V_{Zn}$, получим:

$$V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \lg \left(\frac{i}{i_{0H}} \right) = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \lg \left(\frac{i}{i_{0Zn}} \right).$$

Решение этого уравнения относительно $\lg i$ (что дает $\lg i_c$) приводит к следующему ответу:

$$\begin{aligned} \lg i_c &= \left(\frac{1}{\beta_{Zn} - \beta_H} \right) \left[V_{(H^+/H_2)} - V_{(Zn/Zn^{2+})} - \beta_H \lg i_{0H} + \beta_{Zn} \lg i_{0Zn} \right] = \\ &= \left[\frac{1}{0,09 - (-0,08)} \right] \left[0 - (-0,0763) - (-0,08) \lg 10^{-10} + (0,09) \lg 10^{-7} \right] = -3,924, \end{aligned}$$

или

$$i_c = 10^{-3,924} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2.$$

Тогда из уравнения (16.24) следует, что

$$r = \frac{i_c}{nF} = \frac{1,19 \cdot 10^{-4}}{2(96\,500)} = 6,17 \cdot 10^{-10} \text{ моль/(см}^2 \cdot \text{с)}.$$

б) Теперь необходимо рассчитать величину потенциала коррозии V_c . Это можно сделать, используя любое из выше записанных уравнений для V_H или V_{Zn} , путем подстановки в него определенного выше значения i_c .

Так, используя выражение для V_H , получим

$$\begin{aligned} V_c &= V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \lg \left(\frac{i}{i_{0H}} \right) = \\ &= 0 + (-0,08) \lg \left(\frac{1,19 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2}{10^{-10} \text{ А/см}^2} \right) = -0,486 \text{ В}. \end{aligned}$$

По существу здесь была рассмотрена та же задача, которая решалась графически при анализе зависимости напряжения от логарифма плотности тока на рис. 16.10. Следует заметить, что значения i_c и V_c , полученные аналитическим расчетом, совпадают с величинами, отвечающими точкам пересечения отрезков прямых линий на рис. 16.10.

16.5. ПАССИВАЦИЯ

Некоторые химически активные металлы и сплавы, будучи помещенными в определенные среды, теряют свою активность и становятся исключительно инертными. Это явление, называемое **пассивацией**, наблюдается у хрома, железа, никеля, титана и многих сплавов на основе этих металлов. Можно предположить, что пассивация обусловлена образованием очень тонкой оксидной пленки на поверхности металла, которая служит в качестве защитного барьера, препятствующего дальнейшей коррозии. Нержавеющие стали в очень сильной степени противостоят коррозии в самых различных средах именно в силу их пассивации. В таких сталях содержится не менее 11% хрома, который образует твердый раствор с железом, что минимизирует формирование ржавчины. В окислительной атмосфере на поверхности нержавеющей стали образуется защитная пленка. Впрочем, нержавеющие стали подвержены коррозии в определенных средах, так что к ним не всегда может быть применено определение «нержавеющие».

Алюминий успешно противостоит коррозии в различных средах благодаря тому, что он всегда пассивируется. Если разрушить защитную пленку, то она обычно очень быстро восстанавливается. Однако изменение характера окружающей среды (например, путем изменения концентрации вещества, обуславливающего протекание процесса коррозии) может перевести пассивированный металл в активное состояние. Произошедшее при этом разрушение ранее существовавшей защитной пленки может привести к значительному росту скорости коррозии, иногда до 100 000 раз.

Эффект пассивации можно объяснить, основываясь на рассмотренной выше зависимости потенциала поляризации от логарифма плотности тока. Кривая поляризации для пассивируемого металла в общем случае имеет форму, показанную на рис. 16.12 при относительно низких значениях потенциала в пределах «активной» области, обсуждаемая зависимость линейна, как и для любых обычных металлов. С возрастанием потенциала плотность тока внезапно резко падает до очень низких значений и в дальнейшем остается не зависящей от потенциала. Это происходит в «пассивной» области. И, наконец, при очень больших значениях потенциала плотность тока вновь возрастает с увеличением потенциала, что соответствует «транспассивной» области.

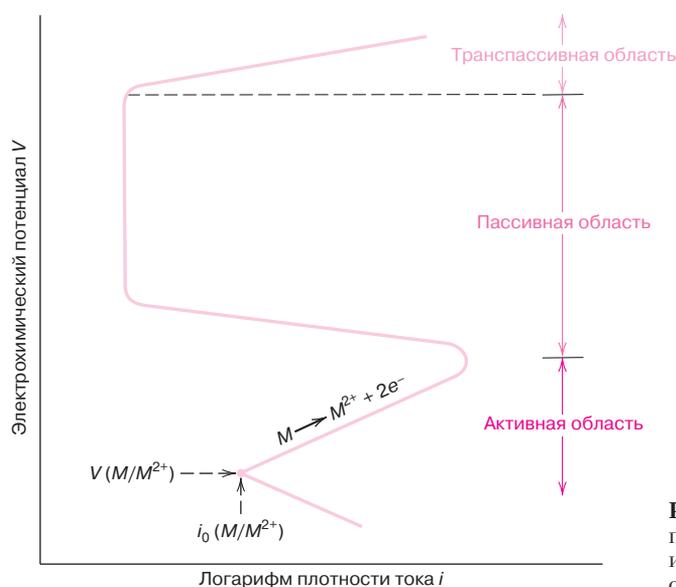


Рис. 16.12. Схематичное изображение кривой поляризации для металла, в котором происходит переход от активной к пассивной области

Оба перехода — от активной к пассивной области и вновь в транспассивную область — показаны на рис. 16.13. На эту схему нанесена S-образная кривая окислительной поляризации для металла M , испытывающего переход от активного к пассивному состоянию. Кривая поляризации при восстановлении приведены для двух растворов, обозначенным индексами 1 и 2. Кривая 1 пересекает кривую окислительной поляризации в активной области в точке A , чему отвечает ток коррозии $i_c(A)$. Пересечение с кривой 2 происходит в «пассивной» области, и этому отвечает ток $i_c(B)$. Скорость коррозии металла M в растворе 1 выше, чем в растворе 2, поскольку $i_c(A) > i_c(B)$, а скорость коррозии, согласно уравнению (16.24), пропорциональна плотности тока.

Различие скоростей коррозии в двух сопоставляемых растворах может быть очень большим, в несколько десятичных порядков, что объясняется тем, что шкала плотности тока на рис. 16.13 построена в логарифмическом масштабе.

16.6. РОЛЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Изменение условий окружающей среды, таких как скорость потока омывающей жидкости, температуры, состава среды могут оказать решающее воздействие на коррозионные свойства металла, находящегося в контакте с этой средой. В большинстве случаев увеличение скорости обтекания жидкости приводит к росту скорости коррозии вследствие эффекта эрозии, обсуждаемого ниже в настоящей главе. Скорость большинства химических реакций возрастает с повышением температуры. Этот тезис остается справедливым для огромного большинства ситуаций, встречающихся при коррозии. Увеличение концентрации коррозионно активных веществ (например, ионов H^+ в кислотных растворах) во многих случаях приводит к возрастанию скорости коррозии. Однако если материал способен пассивироваться, то увеличение концентрации активного компонента в окружающей среде может привести к переходу материала из активного в пассивное состояние и тем самым значительно снизить скорость коррозии.

Холодная обработка, или пластическое деформирование металлов, приводящая к возрастанию их прочности, в то же время делает материал более податливым коррозии по сравнению с отожженным металлом того же состава. Например, головка и острие гвоздей часто получают при деформации металла. Соответственно, эти области приобретают свойства анода по отношению к стержню гвоздя. Поэтому при анализе условий применения изделия к активной окружающей среде необходимо учитывать последствия неоднородности его холодной обработки на стадии изготовления.

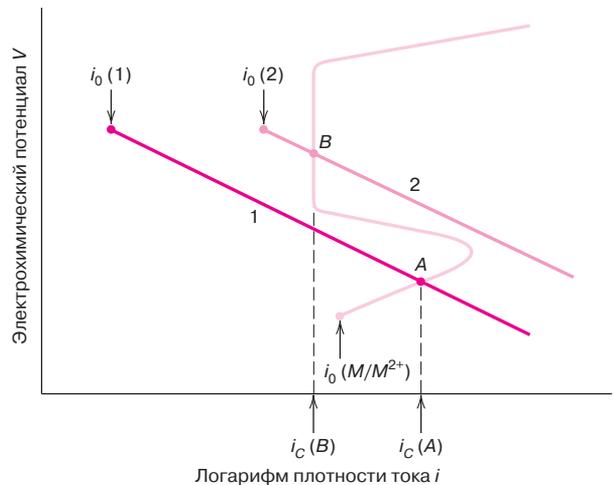


Рис. 16.13. Иллюстрация того, каким образом изменяется скорость коррозии металла, в котором возможен переход из активного в пассивное состояние

16.7. ВИДЫ КОРРОЗИИ

Принято классифицировать виды коррозии по их внешнему проявлению. По этому признаку коррозия металлов иногда делится на восемь видов: однородная, гальваническая, в трещинах, питтинг, межзернистая, селективное выщелачивание, эрозионная коррозия, коррозия, происходящая под действием напряжений.

Ниже кратко обсуждаются причины возникновения коррозии различного типа и способы ее предотвращения. Кроме того, будет рассмотрено явление водородного охрупчивания. В прямом смысле этого термина под водородным охрупчиванием понимается, скорее, специфическая форма разрушения, нежели вид коррозии. Однако часто это явление связано с выделением водорода в процессе коррозии.

Однородное воздействие среды

Однородная коррозия — это вид электрохимической коррозии, которая осуществляется с одинаковой интенсивностью по всей поверхности изделия, создавая равномерный слой материала типа окалина. В микроскопическом смысле реакции окисления и восстановления происходят по поверхности статистически.

Некоторые знакомые примеры однородной коррозии — это образование ржавчины на стали и железе и потускнение серебряных изделий. Это наиболее часто встречающиеся случаи коррозии. И, кроме того, это самый простой случай, поскольку его можно предсказать и учесть.

Гальваническая коррозия

Гальваническая коррозия имеет место, когда два металла или сплава различного состава образуют электрическую цепь при погружении в электролит. Это тот тип коррозии, или растворения, который был описан в разделе 16.2. Менее благородный, или более реакционно способный металл в этих условиях будет подвергаться коррозии. Более инертный металл будет играть роль катода, защищенного от коррозии. Например, стальной винт будет корродировать при контакте с латунью в морской воде. Или же, если в домашнем нагревателе возникает контакт между сталью и медью, сталь будет корродировать вблизи области контакта. В зависимости от природы раствора на поверхности катода будет происходить одна или несколько реакций восстановления, описанных уравнениями (16.3)–(16.7). Пример гальванической коррозии показан на рис. 16.14.

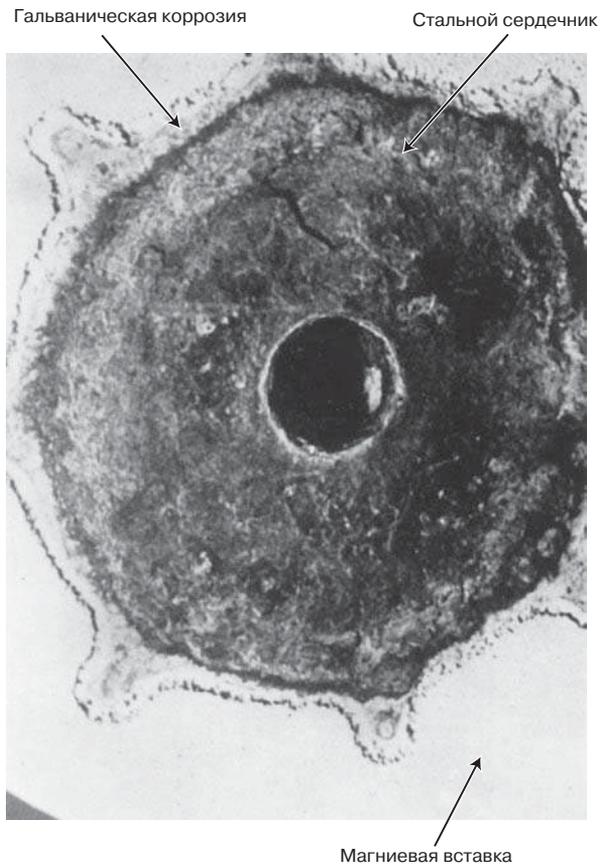
Гальванический ряд, представленный в табл. 16.2, показывает относительную реакционную способность ряда металлов и сплавов в морской воде. Когда два сплава соединяются в электрическую цепь в морской воде, тот материал, который лежит ниже в этой таблице, будет корродировать. Некоторые металлы и сплавы в этой таблице сгруппированы под одной скобкой. Вообще говоря, основной металл обладает теми же характеристиками, что и сплавы, объединенные скобкой, так что два сплава, объединенные общей скобкой, при их соединении между собой вряд ли будут корродировать.

Не имеет особого значения то, что некоторые металлы (никель и нержавеющие стали) повторяются в этой таблице, поскольку в одном случае речь идет об активном, а в другом — о пассивном состоянии.

Скорость гальванической коррозии зависит от площади контакта материалов, образующих анод и катод, которые погружены в электролит, причем скорость коррозии зависит от соотношения площадей этих металлов. Последнее означает, что при одной и той же площади катода анод меньших размеров будет корродировать быстрее, чем более крупный анод. Причина этого состоит в том, что скорость коррозии зависит от плотности тока (уравнение

**гальваническая
коррозия**

Рис. 16.14. Фотография, на которой представлен пример гальванической коррозии вокруг входного отверстия в трюмном насосе, обнаруженном на рыболовецком судне. Коррозия произошла на стыке магниевой вставки, залитой вокруг стального сердечника. (Фотография предоставлена *LaQue Center for Corrosion Technology Inc.*)



(16.24)), т. е. тока на единицу корродирующей поверхности, а не просто от полного тока. Поэтому в рассматриваемом случае плотность тока на аноде будет больше, если эта площадь меньше чем площадь катода.

Таким образом, мы приходим к следующим рекомендациям:

1. Если контакт двух разнородных металлов необходим, выбирайте такие два металла, которые наиболее близки по их положению в гальванической таблице.
2. Избегайте неблагоприятного соотношения площадей анода и катода; площадь анода должна быть максимально возможно большой.
3. Избегайте электрического соединения двух различных металлов.
4. Обеспечьте электрическое соединение металла-анода с двумя другими, что является формой **катодной защиты**, обсуждаемой ниже в настоящей главе.

катодная защита

Контрольный вопрос 16.4

- а) Выберите из гальванической табл. 16.2 три металла, которые могли бы использоваться для гальванической защиты никеля в активной среде.
- б) Иногда гальваническую коррозию можно предотвратить, создав электрический контакт между двумя металлами, образующими пару, и третьим металлом, который играет роль анода по отношению к обоим металлам пары. Основываясь на данных гальванической таблицы, выберите один металл, который мог бы использоваться для этой цели применительно к паре медь–алюминий.

Контрольный вопрос 16.5

Приведите два примера, когда гальваническая коррозия оказывается полезной.

Подсказка: один из таких примеров обсуждается в настоящей главе.

Коррозия в трещинах

Электрохимическая коррозия может происходить вследствие разности концентраций ионов или растворенных газов в электролитном растворе между двумя областями одного и того же металла, в такой концентрационной ячейке в области, в которой концентрация ниже.

Хорошим примером коррозии такого типа является процесс, происходящий в трещинах и нишах, или же в загрязненных местах, или же в местах, в которых коррозия произошла и остались ее продукты, или застоялся раствор, или же когда происходит локализованное выделение растворенного кислорода.

Коррозия такого типа называется **коррозией в трещинах**, и пример такого явления изображен на фотографии (рис. 16.15). Трещина должна быть достаточно широкой, чтобы туда мог проникнуть раствор, но и не слишком широкой, чтобы этот раствор мог там застояться. Обычно речь идет о трещинах толщиной в несколько тысячных дюйма.

Рассмотренный механизм коррозии в трещинах иллюстрирует рис. 16.16. После того как атомы кислорода отделились от поверхности трещины, происходит окисление металла в соответствии с уравнением (16.1). Электроны, появляющиеся в ходе электрохимической реакции, передаются через металл к примыкающим соседним областям, где они потребляются в реакции восстановления, скорее всего, по реакции, описываемой уравнением (16.5).

Во многих водных растворах в трещинах собирается раствор, обогащенный ионами водорода H^+ и хлора Cl^- , которые особенно коррозионно активны. Многие пассивированные металлы подвержены коррозии в трещинах, поскольку защитная пленка сравнительно легко разрушается ионами H^+ и Cl^- .

Коррозия в трещинах может быть предотвращена, если для соединения двух металлических деталей использовать сварку вместо заклепок или болтового соединения, использовать, если это возможно, защитные покрытия, не абсорбирующие раствор, достаточно часто удалять скапливающиеся загрязнения, и проектировать изделия таким образом, чтобы избегать областей застоя и обеспечивать полное удаление раствора из опасных зон.

Питтинг

Другим видом локализованной коррозии является **питтинг**, при котором в детали образуются очень маленькие углубления или отверстия. Обычно они возникают на верхней горизонтальной поверхности детали и проникают внутрь вниз, почти в вертикальном направлении. Это исключительно ковар-

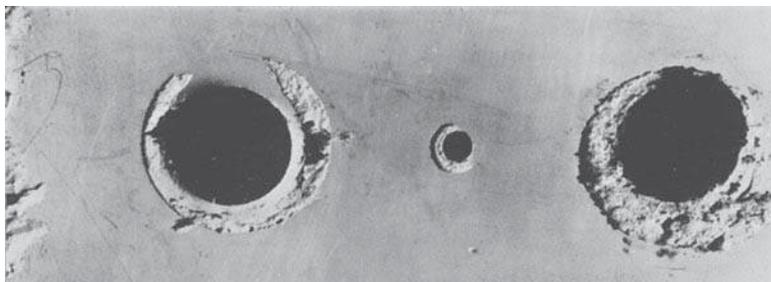
коррозия в трещинах**питтинг**

Рис. 16.15. На пластинке, погруженной в морскую воду, коррозия произошла в областях, на которые попал моющий раствор. (Фотография предоставлена LaQue Center for Corrosion Technology Inc.)

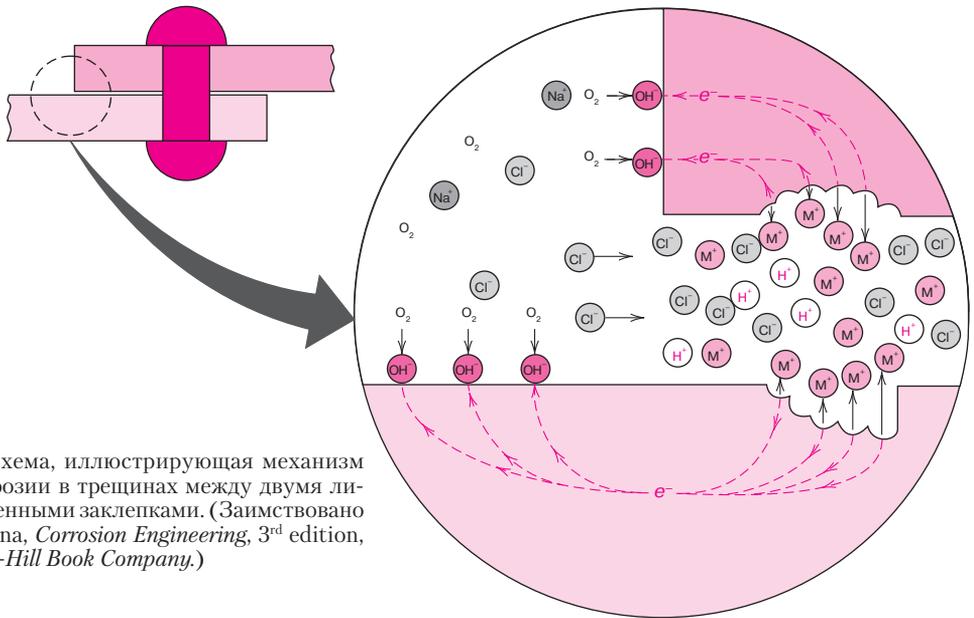


Рис. 16.16. Схема, иллюстрирующая механизм процесса коррозии в трещинах между двумя листами, соединенными заклепками. (Займствовано из M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition, 1986, McGraw-Hill Book Company.)

ный тип коррозии, который часто трудно обнаружить, а потери материала при этом очень незначительны. Пример питтинговой коррозии показан на рис. 16.17.

Механизм питтинговой коррозии, в сущности, такой же, что у коррозии в трещинах. Аналогия состоит в том, что окисление происходит непосредственно в отверстии, а восстановление — на поверхности. Полагают, что рост вертикально вниз обусловлен действием силы тяжести, вследствие чего концентрация раствора вблизи вершины отверстия увеличивается, что приводит к росту его плотности. Образование отверстия может инициироваться случайным дефектом поверхности, например, царапиной, или небольшой вариацией состава металла. И действительно, было установлено, что если отполировать поверхность, то она становится менее подверженной питтинговой коррозии. Коррозия этого вида особенно опасна для нержавеющей стали. Однако их легирование добавлением 2% молибдена заметно увеличивает сопротивление материала возникновению питтинговой коррозии.

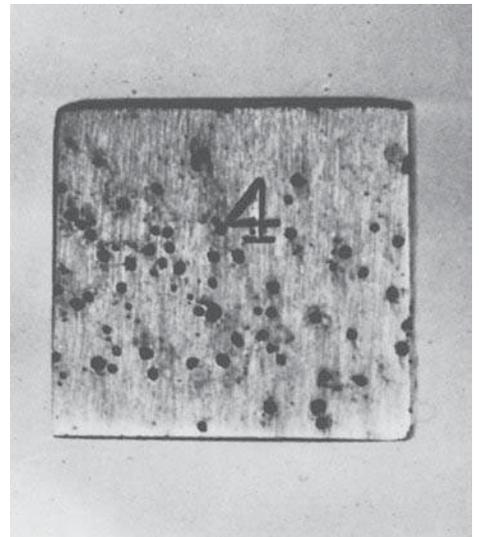


Рис. 16.17. Питтинговая коррозия нержавеющей стали марки 304 в соляной кислоте. (Фотография предоставлена Mars G. Fontana; Займствовано из M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition, 1986 McGraw-Hill Book Company.)

Контрольный вопрос 16.6

Уравнение (16.23) в равной степени относится к однородной и к питтинговой коррозии. Так ли это или нет?

Межзернистая коррозия

Как следует из названия, **межзернистая коррозия** происходит преимущественно в пространстве по границам между соседними зёрнами в некоторых сплавах и особых средах. Конечным результатом оказывает то, что образец просто распадается на части по границам зёрен. Коррозия такого типа наблюдается преимущественно в некоторых нержавеющих сплавах. Если нагревать их до температур, лежащих в диапазоне между 500 и 800 °С (950–1450 °F) в течение достаточно длительного времени, то такие сплавы становятся очень чувствительными к воздействию окружающей среды. Полагают, что в указанном режиме термической обработки выделяются маленькие частички карбида хрома (Cr_{23}C_6), которые образуются в металле при взаимодействии хрома и углерода. Эти частички выделяются по границам зёрен, как показано на рис. 16.18. При этом и хром, и углерод диффундируют к границам зёрен с образованием и последующим выделением таких частичек, уходящих из обедненной хромом зоны вблизи границ зёрен. Соответственно, область между зёрнами становится особенно чувствительной к коррозии.

Межзернистая коррозия представляет собой наиболее опасный вид коррозии при сварке нержавеющих сталей: это явление часто называют **сварочным разрушением**. На рис. 16.19 показан пример такой межзернистой коррозии.

Нержавеющие стали можно защитить от межзернистой коррозии с помощью следующих приемов:

- 1) повергнуть материал с повышенной чувствительностью к коррозии высокотемпературной обработке, при которой все частички карбида хрома растворятся в материале;
- 2) снизить содержание углерода не более чем до 0,03 %вес., с тем, чтобы образование карбида хрома было минимальным;
- 3) легировать нержавеющую сталь другим металлом, например, ниобием или титаном, которые в большей степени склонны к образованию карбидов по сравнению с хромом, так что хром остается в растворенном состоянии.

Селективное выщелачивание

Процесс коррозии металла может происходить таким образом, что из образующего его твердого раствора преимущественно удаляется один из элементов, составляющих раствор. Это явление называется **селективным выщелачиванием**. Наиболее известный процесс такого рода — это вытягивание цинка из

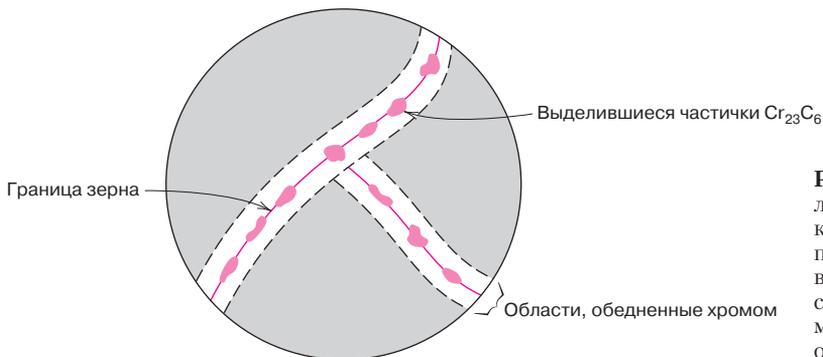


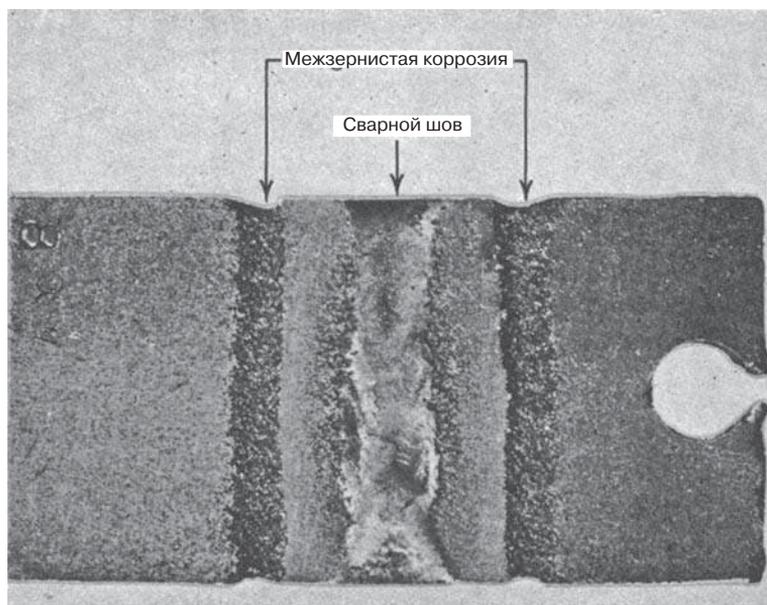
Рис. 16.18. Схема, представляющая образование частичек карбида хрома, выделяющегося по границам между зёрнами в нержавеющей стали, вследствие чего появляются прилегающие к границам зоны, обедненные хромом

**межзернистая
коррозия**

сварочное разрушение

**селективное
выщелачивание**

Рис. 16.19. Сварочное разрушение нержавеющей стали. Область, вокруг которой образуются зазубрины, образовалась вследствие повышения чувствительности стали к коррозии после охлаждения сварного шва. (Займствовано из Н.Н. Uhlig and R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edition, Fig. 2, p. 305, John Wiley & Sons, Inc.)



латуни — медно-цинкового сплава. Вследствие этого механические свойства материала резко ухудшаются, поскольку в тех областях, из которых удален цинк, остается пористая медь. При этом цвет материала изменяется с желтого на красный, или даже материал приобретает цвет чистой меди. Селективное выщелачивание может происходить и в других сплавах, из которых преимущественно удаляется алюминий, железо, кобальт, хром или другие элементы.

Эрозионная коррозия

эрозия – коррозия

Явление **эрозионной коррозии** наблюдается при совместном воздействии химических реагентов и механического абразивного износа, в частности при обтекании твердого изделия жидкостью. В действительности, все металлические сплавы в большей или меньшей степени подвержены эрозии. Коррозия такого типа особенно вредна тогда, когда сплав был пассивирован путем образования тонкой поверхностной пленки. Под абразивным воздействием эта пленка может сдираться с поверхности и обнажается чистый голый металл. Если быстрое и непрерывное восстановление защитного барьера невозможно, коррозия может оказаться очень жестокой. Особенно подвержены коррозии этого типа относительно мягкие металлы типа меди и свинца.

Внешним проявлением коррозии этого типа является образование на поверхности бороздок и волн, соответствующих направлению потока обтекающей жидкости. При этом природа этой жидкости оказывает решающее воздействие на коррозионную стойкость материала. Увеличение скорости обтекания обычно приводит к возрастанию скорости коррозии. Активность жидкой среды возрастает, если в ней содержатся пузырьки или суспендированные твердые частички.

Эрозионная коррозия обычно наблюдается в трубах, особенно в областях изгиба, поворота потока или резкого изменения диаметра трубопровода. В таких областях течение может внезапно стать турбулентным. Наиболее часто коррозии такого типа подвергаются вентиляторы, лопасти турбин, клапаны и насосы. На рис. 16.20 показан случай разрушения на изгибе фитинга, вызванного эрозионной коррозией.

Один из наилучших способов борьбы с эрозионной коррозией состоит в усовершенствовании конструкции, с тем, чтобы избежать турбулентности



Рис. 16.20. Разрушение фитинга, установленного на конденсатной линии паровой установки, вследствие эрозионной коррозии. (Фотография предоставлена *Mars G. Fontana*; Заимствовано из *M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd edition, 1986, McGraw-Hill Book Company.*)

и ударов потока с содержащимися в нем твердыми частичками. Возможна также замена материала на другой, более стойкий к эрозии. Очистка жидкости от пузырьков и твердых включений также способствует ослаблению эрозии.

Коррозия под действием напряжений

Коррозия, происходящая **в условиях действия напряжений**, иногда также называемая *растрескиванием под действием напряжений*, обусловлена комбинированным воздействием приложенных растягивающих напряжений и внешней среды. Здесь необходимо присутствие обоих факторов. Встречаются случаи, когда материал, будучи инертным по отношению к той или иной среде, начинает корродировать при приложении к изделию растягивающих напряжений. При этом в изделии возникают трещины, которые ориентированы в направлении, перпендикулярном направлению действия напряжений, и продолжают развиваться в этом направлении (см. фотографию, открывающую настоящую главу). В итоге происходит разрушение изделия. Характер разрыва в этом случае напоминает хрупкое разрушение, хотя сплав сам по себе мог быть пластичным. Разрушение происходит при сравнительно низких напряжениях, существенно меньших предела прочности при растяжении.

Большинство сплавов подвержены коррозии этого типа в специфических для них средах, особенно при невысоких уровнях напряжения. Например, для большинства нержавеющей сталей характерна склонность к коррозии в средах, содержащих ионы хлора, а латуни особенно чувствительны к присутствию аммиака.

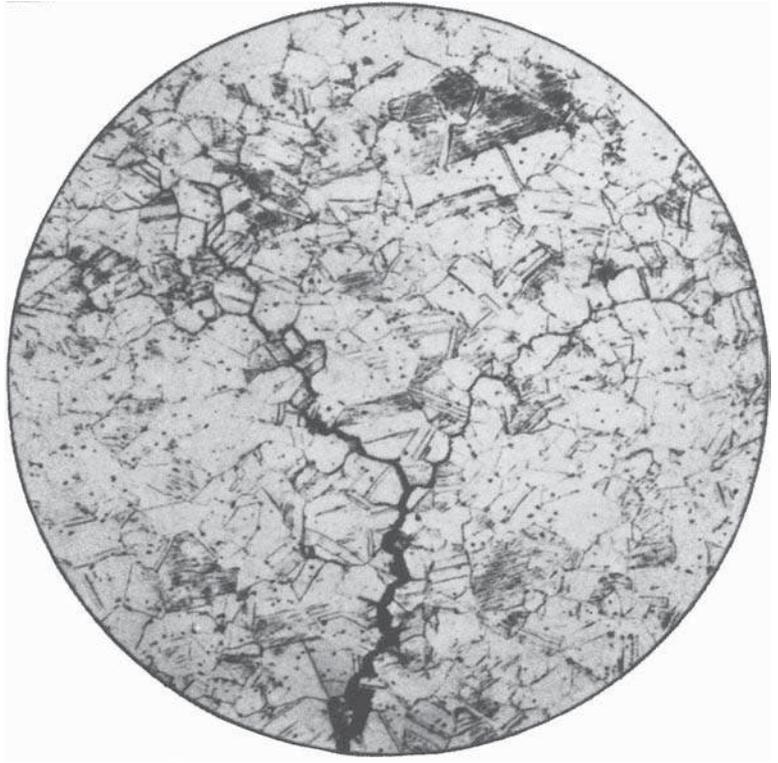
На рис. 16.21 представлена микрофотография образца, в котором произошла приведшая к образованию трещин межзернистая коррозия латуни, обусловленная воздействием напряжений.

Образование трещин вследствие коррозии происходит только в том случае, когда на образец действуют напряжения, не обязательно приложенные извне. Причиной растрескивания могут быть и остаточные напряжения, которые возникли вследствие быстрого изменения температуры и неоднородного сжатия изделия, или же напряжения в двухфазных сплавах, в которых различны коэффициенты температурного расширения обеих фаз. Кроме того, причиной напряжений могут быть газообразные и твердые продукты коррозии, которые оказались захваченными внутри материала.

Очевидным способом уменьшения или полного устранения коррозии такого типа является снижение величины действующих напряжений. Это

коррозия под действием напряжений

Рис. 16.21. Микрофотография, на которой видно развитие межзернистой коррозии, приведшей к образованию трещин, которая произошла под воздействием приложенных напряжений. (Займствовано из *H.H. Uhlig and R.W. Revie, Corrosion and Corrosion Control, 3rd edition, Fig. 2, p. 305, John Wiley & Sons, Inc.*)



может достигаться снижением внешней нагрузки или увеличением площади поперечного сечения изделия, перпендикулярного направлению действия внешней нагрузки. Надлежащая термическая обработка материала также способствует устранению остаточных напряжений.

Водородное охрупчивание

Для некоторых сплавов, и в особенности для некоторых сталей характерно значительное падение пластичности в результате проникновения атомов водорода в материал.

водородное охрупчивание

Это явление называется **водородным охрупчиванием**; иногда говорят о *растрескивании под воздействием водорода*, или *образовании трещин в присутствии водорода*. Говоря проще, водородное охрупчивание — это своеобразный тип разрушения. Оно развивается под действием внешних или остаточных напряжений, и приводит к катастрофическому хрупкому разрыву по мере быстрого распространения трещины. Водород в форме атомов H (но не молекул H₂) диффундирует через кристаллографическую решетку, и его столь низкой концентрации как несколько частей на миллион достаточно, чтобы вызвать появление трещин. Как правило, трещины развиваются по границам зерен, хотя в некоторых сплавах было замечено прорастание трещин и через гранулы.

Для объяснения водородного охрупчивания рассматривались различные механизмы. Большинство из них сводилось к представлению о взаимодействии движения дислокаций с растворенным водородом.

Водородное охрупчивание напоминает коррозию под воздействием напряжений (обсуждавшуюся выше в настоящем разделе) в том отношении, что обычно пластичный металл разрушается хрупко при совместном воздействии напряжений и коррозионно активной среды. Однако между ними существует различие, которое обнаруживается в экспериментах с прохожде-

нием электрического тока. Дело в том, что если катодная защита (см. раздел 16.9) снижает или вообще исключает возможность коррозии под действием механических напряжений, то в случае водородного охрупчивания этот метод приводит к усилению коррозии.

Возможно существование нескольких различных источников водорода, приводящих к возникновению водородного охрупчивания, причем существенно, чтобы при этом водород образовывался в атомарной форме. Можно указать на следующие механизмы появления атомарного водорода: протравливание¹ стали, гальванопокрытие, а также наличие внешней среды, обогащенной водородом (включая водяные пары). Эффект водородного охрупчивания также возникает в присутствии некоторых веществ, называемых «ядами», например, сероводорода (H_2S) или соединений мышьяка, которые ускоряют этот процесс. Эти вещества затормаживают образование молекулярного водорода, вследствие чего водород большее время находится на поверхности металла в атомарной форме. Наиболее сильным «ядом», скорее всего, является сероводород, который присутствует в нефтехимических жидкостях, природном газе, нефтяных резервуарах и геотермальных жидкостях.

Водородное охрупчивание типично для высокопрочных сталей, и чем выше прочность, тем в большей степени проявляется тенденция к проявлению эффекта возрастания хрупкости. В наибольшей степени к водородному охрупчиванию чувствительны мартенситные стали, менее склонны к этому явлению бейнитные, ферритовые и сфероидитные стали. Кроме того, материалы с гранцентрированной решеткой (аустенитные нержавеющие стали, а также сплавы меди, алюминия и никеля) в большей степени сопротивляются водородному охрупчиванию, главным образом, в силу их повышенной внутренней пластичности. Однако при деформационном упрочнении склонность к коррозии этого типа усиливается.

Некоторые приемы, используемые для подавления склонности к водородному охрупчиванию, состоят в снижении прочности стали путем термической обработки, устранении источника водорода, выдержке стали при повышенной температуре с тем, чтобы убрать растворенный водород, и, наконец, выборе сплава, в меньшей степени подверженного водородному охрупчиванию.

16.8. КОРРОЗИОННЫЕ СРЕДЫ

К числу коррозионных (или коррозионно активных) сред относятся атмосфера, водные растворы, соли, кислоты, основания, неорганические растворители, расплавленные соли, жидкие металлы, и последнее в перечне, но отнюдь не самое малозначительное — человеческие тела. Если говорить об объеме потерь вследствие коррозии, то здесь первое место занимает атмосферная коррозия. Первым по важности коррозионно активным агентом в этом случае оказывается влага, содержащая растворенный кислород. Определенный вклад вносят и другие реагенты, включая соединения серы и хлористый натрий. Это особенно характерно для морской атмосферы, которая особенно агрессивна именно из-за присутствия в ней хлористого натрия. К числу промышленных источников коррозионной атмосферы относится разбавленная серная кислота (так называемые кислотные дожди). Металлы, которые в наибольшей степени подвержены действию атмосферной коррозии, — это сплавы алюминия и меди, а также стали.

Водная среда содержит самые различные компоненты и, соответственно, может по-разному влиять на коррозию металлов. Пресная вода обычно содержит растворенный в ней кислород, а также некоторые минеральные

¹ Протравливание — это процедура удаления поверхностной оксидной пленки со стальных изделий путем их погружения в бак с горячей разбавленной серной или соляной кислотой.

компоненты, влияющие на ее жесткость. Морская вода содержит примерно 3,5% солей (прежде всего хлористый натрий), а также некоторые минералы и органические соединения. Морская вода обычно более коррозионно активна, чем пресная вода. Именно для нее характерны такие виды коррозии, как питтинг и коррозия в трещинах. Для изготовления деталей, работающих в пресной воде, пригодны чугун, стали, алюминий, медь, латунь, некоторые нержавеющие стали. А титан, латунь, некоторые бронзы, медно-никелевые сплавы, тройные сплавы никеля, хрома и молибдена обладают высокой стойкостью к коррозии в морской воде.

Почвы также могут иметь различный состав и, соответственно, по-разному влиять на коррозию. К числу веществ, присутствующих в почвах, относятся влага, кислород, соли, щелочи и кислоты, а также бактерии различных видов. Для использования в подземных сооружениях наиболее экономически целесообразно использовать чугун, простые черные металлы, как в чистом виде, так и с защитными покрытиями.

Поскольку существует огромное многообразие кислот, оснований, органических растворителей, в настоящей книге невозможно рассмотреть все возможные случаи. Существует обширная литература, в которой подробно обсуждаются эти вопросы.

16.9. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Выше уже упоминались различные меры защиты от коррозии применительно к ее восьми видам; однако эти меры относились именно к конкретным проявлениям коррозии. Ниже будут рассмотрены общие способы защиты от коррозии, включающие выбор материала, изменение окружающей среды, правильное конструирование изделий, покрытия и катодную защиту.

Возможно, наиболее общий и самый простой способ защиты от коррозии — это правильный подбор материала для использования в среде, коррозионные характеристики которой известны. Это можно сделать, используя стандартные источники и рекомендации. Однако здесь важную роль может сыграть стоимость выбранного материала. Далеко не всегда экономически оправдано использовать наилучший материал с наибольшей сопротивляемостью коррозии. В некоторых случаях целесообразно либо использовать другой сплав, либо принять иные меры защиты от коррозии.

Изменение характеристик окружающей среды, если это возможно, также является эффективным способом воздействия на коррозию. Понижение температуры жидкости или уменьшение скорости ее обтекания детали обычно способствует снижению скорости коррозии. Изменение в несколько раз концентрации некоторых растворенных веществ оказывает положительное воздействие на снижение скорости коррозии; примером является пассивация металлов.

Добавление в окружающую среду некоторых особых веществ, называемых **ингибиторами**, приводит к уменьшению ее агрессивности. Конечно, выбор ингибитора зависит как от характера окружающей среды, так и от свойств используемого сплава. Существуют несколько механизмов ингибирующего действия. Некоторые ингибиторы химически взаимодействуют с растворенными веществами, которые оказывают наиболее сильное корродирующее воздействие на металл. Например, к числу таких веществ относится кислород.

Другие ингибиторы сами взаимодействуют с поверхностью металла и тем самым исключают возможность его реакции с кислородом или снижают скорость коррозии, образуя на поверхности очень тонкое защитное покрытие.

Ингибиторы обычно используют в замкнутых пространствах, например, радиаторах автомобилей или паровых котлах.

Некоторые аспекты, связанные с конструированием изделий, также обсуждались выше. В особенности это касалось гальванической коррозии, а также коррозии в трещинах и эрозионной коррозии. При конструирова-

нии изделий следует также предусмотреть возможность полного удаления жидкости из застойных мест и возможность промывки поверхностей детали. Поскольку растворенный кислород во многих случаях усиливает коррозию, конструкция изделия должна, по мере возможности, исключить доступ воздуха.

Физические барьеры для коррозии состоят в образовании на поверхности пленок и покрытий. Известно большое количество разнообразных металлических и неметаллических материалов для покрытий. Существенно важно, чтобы покрытие имело хорошую адгезию к металлу, что, несомненно, требует проведения определенных предварительных операций для подготовки поверхности к нанесению покрытия. В большинстве случаев требуется, чтобы покрытие было инертно по отношению к окружающей среде и обладало определенной стойкостью к механическим повреждениям, чтобы предотвратить контакт голого металла с внешней средой.

Для покрытий металлов используют материалы всех трех типов – металлы, керамики и полимеры.

Катодная защита

Одним из наиболее эффективных способов предотвращения коррозии является **катодная защита**. Она может эффективно использоваться против всех обсуждавшихся выше восьми видов коррозии, и в некоторых случаях способна полностью исключить коррозию.

Окисление некоего металла M , как уже обсуждалось выше, в общем случае может быть представлено уравнением (16.1):



Суть катодной защиты состоит в том, что она просто обеспечивает поступление электронов от постороннего источника к металлу, который должен быть защищен от коррозии, превращая его в катод. При этом меняется направление записанной выше реакции, т. е. она становится реакцией восстановления.

Один из методов катодной защиты состоит в том, что используется гальваническая пара. Защищаемый металл электрически соединяется с другим металлом, который более реакционно способен в данной среде. Тогда именно он подвергается окислению и, отдавая электроны, предотвращает коррозию защищаемого металла. Окисляемый металл называется **расходуемым анодом**. Для этой цели часто используют магний или цинк, поскольку они лежат в анодной части гальванической таблицы.

Схема применения этого способа катодной защиты для изделия, находящегося под землей, показана на рис. 16.22, а.

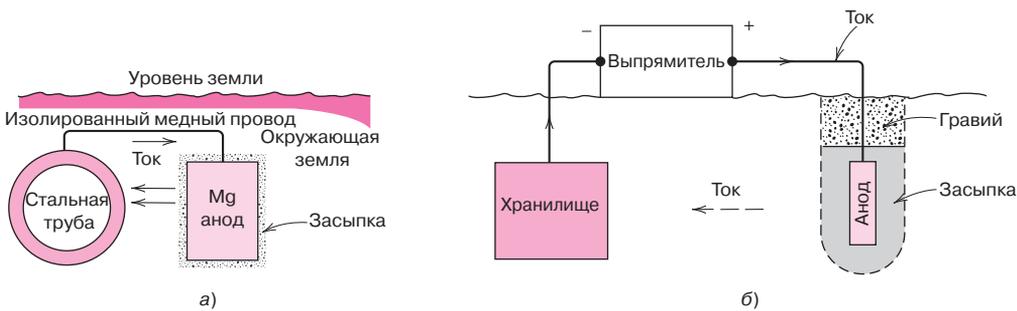
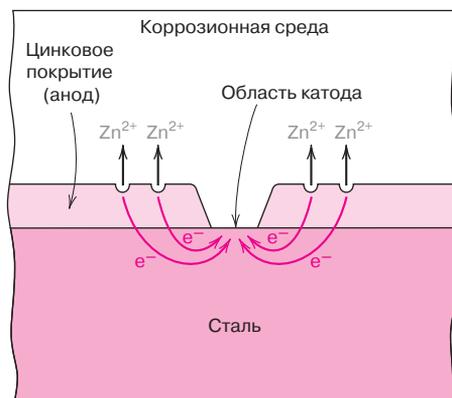


Рис. 16.22. Катодная защита (а) трубы, лежащей под землей с использованием магниевого расходуемого анода и (б) подземного хранилища с использованием тока в земле. (Займствовано из M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition, 1986, McGraw-Hill Book Company.)

катодная защита

расходуемый анод

Рис. 16.23. Гальваническая защита стали путем нанесения цинкового покрытия (оцинковки)



Процесс *гальванизации* — это просто нанесение цинкового покрытия на поверхность стального изделия методом горячего окунания. В обычной атмосфере и в большинстве водных растворов цинк является анодом и поэтому образует катодную защиту, защищая сталь, если на поверхности имеются какие-либо повреждения (рис. 16.23). Коррозия цинкового покрытия происходит с исключительно низкой скоростью, поскольку соотношение поверхностей анода к катоду велико.

Другой метод катодной защиты состоит в использовании внешнего источника постоянного тока, являющегося поставщиком электронов для подземного хранилища, как это показано на рис. 16.23, б. Отрицательный полюс соединен с защищаемым объектом. Другой полюс подсоединен к инертному аноду (часто изготовленному из графита), который в этом случае погружен в почву (заземлен). Проводящий материал засыпки обеспечивает хороший электрический контакт между анодом и почвой. Путь тока между анодом и катодом проходит по земле, замыкая электрическую цепь.

Катодная защита от коррозии особенно эффективна для водонагревателей, подземных хранилищ и труб, а также оборудования, работающего в морской воде.

Контрольный вопрос 16.7

Банка изготавливается из стали, покрытой снаружи тонким слоем олова. Олово защищает сталь от коррозии со стороны пищевых продуктов, хранящихся в банке, по тому же механизму, по которому цинковое покрытие защищает стальные изделия от атмосферной коррозии.

Кратко объясните, каким образом осуществляется катодная защита при использовании оловянного покрытия, полагая, что олово менее электрохимически активно в гальваническом ряду (табл. 16.2) по сравнению со сталью.

16.10. ОКСИДИРОВАНИЕ

Обсуждение механизма коррозии металлических материалов в разделе 16.2 сводилось к представлению о протекании электрохимической реакции в водных растворах. Однако окисление металлических сплавов возможно также в газообразных средах, т. е. в обычном воздухе, в результате чего на поверхности металла появляется оксидный слой. Это явление часто называют *образованием окалины*, *потускнением* металла или *сухой коррозией*. Ниже будут рассмотрены возможные механизмы коррозии этого типа, природа оксидного слоя и кинетика формирования оксида.

Механизм

Как и в случае коррозии, происходящей в растворе, процесс формирования оксидного слоя обусловлен электрохимической реакцией, которая для двухвалентного металла может быть записана следующим образом¹:



Эта реакция состоит из полуреакций окисления и восстановления. Так, на поверхности между металлом и окисной пленкой протекает следующий процесс:



Соответствующая полуреакция восстановления, которая протекает на той же самой поверхности раздела окалина и воздуха, приводит к образованию ионов кислорода по следующей схеме:



Схематическое изображение процесса, происходящего на поверхности между металлом, окалиной и газом, показано на рис. 16.24.

Для того чтобы происходило увеличение толщины оксидного слоя (согласно уравнению (16.28)), необходимо, чтобы электроны могли проходить к поверхности контакта между окалиной и газом, на которой протекает реакция восстановления. Кроме того, ионы M^{2+} должны иметь возможность уходить от поверхности контакта между металлом и окалиной, а ионы O^{2-} должны диффундировать по направлению к этой поверхности (рис. 16.24)². Таким образом, окисленные слои играют роль и электролита, через который диффундируют ионы, и части электрической цепи, через которую проходят электроны. И наконец, окалина может защищать металл от быстрого окисления, если она играет роль барьера, препятствующего диффузии ионов и/или

¹ Для металла произвольной валентности эта реакция может быть записана как



² В качестве альтернативного варианта могут образовываться электронные дырки (раздел 12.10), и вместо электронов и ионов могут диффундировать вакансии.

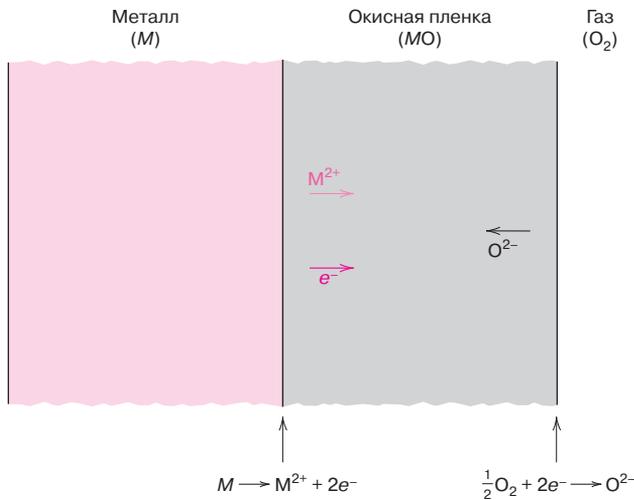


Рис. 16.24. Схема, показывающая процессы, связанные с окислением в газовой фазе на поверхности металла

электропроводности, поскольку большинство оксидов обладают хорошими электрическими изолирующими свойствами.

Типы окарины

Скорость окисления (т. е. скорость увеличения толщины оксидной пленки) и возможность для такой пленки служить защитой металла от дальнейшего окисления обусловлена соотношением объемов оксида и металла. Отношение этих величин, называемое **соотношением Пиллинга–Бэдворта** (П–Б соотношение), определяется следующей формулой¹.

соотношение Пиллинга–Бэдворта

Соотношение Пиллинга–Бэдворта для двухвалентного металла — зависимость от плотности и атомного веса металла и оксида

$$\text{П–Б соотношение} = A_o \rho_M / A_M \rho_o \quad (16.32)$$

где A_o — молекулярный вес оксида, A_M — атомный вес металла, ρ_o и ρ_M — плотности оксида и металла, соответственно.

Для металлов, у которых соотношение Пиллинга–Бэдворта меньше единицы, оксидная пленка получается пористой и не способна защищать металл, поскольку не покрывает полностью его поверхность. Если же это соотношение больше, чем единица, то при формировании пленки возникают сжимающие напряжения. Если это соотношение больше, чем 2–3, то оксидное покрытие может растрескиваться и образовывать чешуйки, которые непрерывно обнажают поверхность свежего и незащищенного металла.

Идеальное значение соотношения Пиллинга–Бэдворта равно единице.

В табл. 16.3 приведены значения соотношения Пиллинга–Бэдворта для металлов, у которых образуется или не образуется защитный слой. Обратите внимание, что обычно защитное покрытие образуется для металлов, у которых соотношение Пиллинга–Бэдворта лежит между 1 и 2, а защита от коррозии отсутствует, если это соотношение меньше 1 или больше 2.

Таблица 16.3. Соотношение Пиллинга–Бэдворта для ряда металлов

Образуется защитное покрытие		Не образуется защитное покрытие	
Ce	1,16	K	0,45
Al	1,28	Li	0,57
Pb	1,40	Na	0,57
Ni	1,52	Cd	1,21
Be	1,59	Ag	1,59
Pd	1,60	Ti	1,95
Cu	1,68	Ta	2,33
Fe	1,77	Sb	2,35
Mn	1,79	Nb	2,61
Co	1,99	U	3,05
Cr	1,99	Mo	3,40
Si	2,27	W	3,40

Источник: B. Chalmers, *Physical Metallurgy*, 1959, John Wiley & Sons, Inc.

На способность создавать защитный слой, кроме соотношения Пиллинга–Бэдворта, влияют и другие факторы. К их числу относится способность к хорошей адгезии между оксидной пленкой и металлом, соотношение между коэффициентами температурного расширения металла и оксида, сравнительно высокие температуры плавления и хорошая пластичность при высоких температурах.

¹ Если валентность металла отличается от двух, то уравнение (16.32) может быть записано следующим образом:

$$\text{П–Б соотношение} = A_o \rho_M / a A_M \rho_o$$

где a — коэффициент, зависящий от валентности металла в реакции окисления, описываемый уравнением (16.31).

Для улучшения сопротивления окислению металла используются различные технические приемы. Так, можно наносить на поверхность металла другой материал, который обладает хорошей адгезией и способен противостоять коррозии. В некоторых случаях добавление легирующего элемента может способствовать улучшению адгезии и повышению защитной способности оксидной пленки путем достижения более благоприятного значения соотношения Пиллинга–Бэдворта и/или иных характеристик оксидного слоя.

Кинетика

Одно из важнейших обстоятельств, связанных с окислением металлов, — это скорость процесса. Поскольку продукт реакции обычно остается на поверхности, скорость реакции можно оценить по изменению его веса в расчете на единицу площади как функции времени.

Если образующийся оксид не пористый и обладает достаточно хорошей адгезией к поверхности, то нарастание окисленного слоя на металле контролируется процессом диффузии ионов. В этом случае выполняется *параболический закон*, устанавливающий следующую зависимость привеса продуктов окисления W от времени t :

$$W^2 = K_1 t + K_2, \quad (16.34)$$

где K_1 и K_2 — эмпирические параметры, зависящие от температуры.

Различный предполагаемый характер зависимости $W(t)$ схематично показан на рис. 16.25.

Окисление железа, меди и кобальта действительно подчиняется параболическому закону.

При окислении металлов, когда образующаяся окалина оказывается пористой или хлопьевидной (т. е. в ситуациях, когда соотношение Пиллинга–Бэдворта меньше 1 или больше 2), скорость окисления выражается *линейным законом*:

$$W = K_3 t, \quad (16.35)$$

где K_3 — константа.

При образовании окалины в такой форме доступ кислорода для взаимодействия с незащищенным металлом неограничен, поскольку оксидная пленка не является барьером для проникновения кислорода. По такому закону происходит окисление натрия, калия и тантала; естественно, что в этих случаях соотношение Пиллинга–Бэдворта существенно отличается от еди-

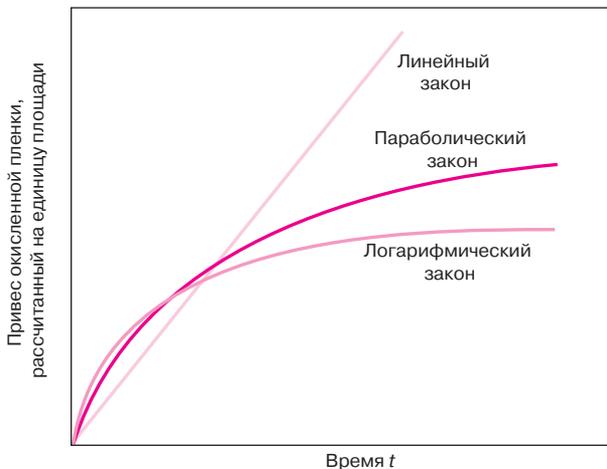


Рис. 16.25. Рост окисленной пленки на поверхности, представляемый линейным, параболическим и логарифмическим законами

Параболический закон окисления металлов — зависимость веса в расчете на единицу площади от времени

Линейная скорость роста — окисление металлов

ницы (табл. 16.3). Линейный характер зависимости $W(t)$ также показан на рис. 16.25.

Еще один тип зависимости скорости окисления от времени наблюдается для очень тонких оксидных пленок, как правило, меньше 100 нм, образующихся при сравнительно низких температурах. В этом случае зависимость привеса окисленного металла от времени выражается *логарифмическим* законом

Логарифмический закон для скорости окисления металлов

$$W = K_4 \lg(K_5 t + K_6). \quad (16.36)$$

И в этом уравнении коэффициенты K — это эмпирические постоянные. Такой характер зависимости $W(t)$ также представлен на рис. 16.25.

Логарифмический характер окисления наблюдается для алюминия, железа и меди при температурах, близких к комнатной.

КОРРОЗИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Керамические материалы представляют собой продукты взаимодействия между металлическими и неметаллическими элементами, и в этом смысле они уже могут рассматриваться как результаты коррозии. Поэтому они исключительно стойки к коррозии почти в любых средах, особенно при комнатной температуре.

Коррозия керамических материалов обычно представляет собой просто процесс растворения, в противоположность электрохимическим реакциям, присущим коррозии металлов, как это обсуждалось выше.

Керамические материалы часто находят себе применение, потому что они стойки к коррозии. Именно по этой причине различные жидкости обычно хранятся в стеклянной посуде.

Огнеупорная керамика должна не только противостоять действию высоких температур и обеспечивать тепловую изоляцию, но и должна быть стойкой по отношению к расплавленным металлам, солям, шлакам и стеклам.

Некоторые новые технологические схемы, при которых происходят превращения одних видов энергии в другие, могут быть реализованы только при высоких температурах, в условиях действия агрессивных сред и повышенных давлений. При таких жестких требованиях керамики по сравнению с металлами оказываются гораздо более подходящими материалами, работоспособными в течение достаточно длительного времени.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимерные материалы разрушаются под воздействием окружающей среды. Однако то, что происходит при этом с материалом, более точно выражается термином «деструкция», нежели «коррозия», поскольку по существу эти два процесса принципиально различны. В то время как коррозия металлов обусловлена преимущественно электрохимическими явлениями, деструкция полимеров, напротив, связана с физико-химическими явлениями. Это означает, что при деструкции полимеров определяющую роль играют чисто физические или химические процессы. Деструкция полимеров обусловлена протеканием самых различных химических реакций, приводящих к нежелательным последствиям. Разрушение полимеров в жидких средах происходит путем набухания и растворения. Ковалентные связи рвутся вследствие тепловых колебаний, химических реакций или радиационного облучения, что, в конечном счете, приводит к распаду материала. К этому следует добавить, что ввиду сложного строения полимеров механизмы их деструкции не вполне понятны.

Для того чтобы привести пример деструкции полимеров, можно вспомнить о полиэтилене. Под воздействием высоких температур в атмосфере кислорода материал настолько изменяет свои механические свойства, что становится хрупким. Другой пример — это поливинилхлорид. Под влиянием высоких температур, из-за выделения хлористого водорода изменяется цвет полимера, хотя при этом механические свойства могут ухудшиться не слишком заметно.

16.11. НАБУХАНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ

При контакте полимера с жидкой средой основной формой разрушения оказывается его набухание и последующее растворение. При набухании жидкость или раствор проникает внутрь материала и адсорбируется там: маленькие молекулы растворителя располагаются между макромолекулами полимера. Вследствие этого макромолекулы раздвигаются, и в итоге объем материала увеличивается, или материал набухает. Увеличение расстояния между макромолекулами приводит к ослаблению межмолекулярных связей. В результате материал становится более мягким и более пластичным. Проникновение растворителя в полимер также приводит к понижению температуры стеклования, и если она снижается ниже комнатной температуры, то материал становится каучкоподобным и его прочность оказывается низкой.

Набухание может рассматриваться как процесс частичного растворения, при котором реализуется только частичная растворимость полимера в данном растворителе. Растворение, при котором макромолекулы полностью разделяются в объеме конкретного растворителя, может рассматриваться как завершение процесса набухания. Согласно простому эмпирическому правилу, чем ближе химическая структура полимера и растворителя, тем более вероятно, что в этом случае произойдет набухание и/или растворение. Так, многие углеводородные эластомеры легко адсорбируют низкомолекулярные углеводородные жидкости, например, бензин. Характер взаимодействия ряда полимерных материалов с органическими растворителями представлен в табл. 16.4 и 16.5.

Таблица 16.4. Стойкость к деструкции ряда пластмасс в некоторых жидкостях

Материал	Кислота – не окислитель 20% H ₂ SO ₄	Кислота – окислитель 10% HNO ₃	Водный раствор соли NaCl	Щелочь NaOH	Полярный растворитель C ₂ H ₅ OH	Неполярный растворитель C ₆ H ₆	Вода
Политетрафторэтилен	У	У	У	У	У	У	У
Полиамид 6,6	Н	Н	У	У	С	У	У
Поликарбонат	С	Н	У	Н	У	Н	У
Полиэфир	С	С	У	С	С	Н	У
Полиэфирэфиркетон	У	У	У	У	У	У	У
Полиэтилен низкой плотности	У	С	У	—	У	С	У
Полиэтилен высокой плотности	У	С	У	—	У	С	У
Полиэтилентерефталат	У	С	У	У	У	У	У
Полифениленоксид	У	С	У	У	У	Н	У
Полипропилен	У	С	У	У	У	С	У
Полистирол	У	С	У	У	У	Н	У
Полиуретан	С	Н	У	С	Н	С	У
Эпоксидная смола	У	Н	У	У	У	У	У
Кремнийорганическая смола	С	Н	У	У	У	С	У

Обозначения: У — удовлетворительная; С — сомнительная; Н — неудовлетворительная стойкость.

Источник: Заимствовано из R.B. Seymour, *Polymers for Engineering Applications*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

Таблица 16.5. Стойкость к деструкции ряда эластомеров в некоторых жидкостях

Материал	Старение на открытом воздухе, под воздействием солнечного света	Окисление	Озонное растрескивание	Щелочи разбавленные/концентрированные	Кислоты разбавленные/концентрированные	Хлорированные углеводороды, обезжиривающие вещества	Алифатические углеводороды (керосин и т. п.)	Животные/растительные масла
Полиизопрен (натуральный каучук)	Г	Б	НР	А/В-Б	А/В-Б	НР	НР	Г-Б
Полиизопрен (синтетический)	НР	Б	НР	В-Б/В-Б	В-Б/В-Б	НР	НР	Г-Б
Полибутадиен	Г	Б	НР	В-Б/В-Б	В-Б/В-Б	НР	НР	Г-Б
Бутадиен-стирольный каучук	Г	В	НР	В-Б/В-Б	В-Б/В-Б	НР	НР	Г-Б
Неопрен	Б	А	А	А/А	А/А	Г	В	Б
Нитрильный каучук (с высоким содержанием акрилонитрила)	Г	Б	В	Б/Б	Б/Б	В-Б	А	Б
Кремнийорганический каучук (полисилоксан)	А	А	А	А/А	Б/В	НР	Г-В	А

Обозначения: А — превосходная, Б — хорошая, В — приемлемая, Г — использовать с осторожностью, НР — не рекомендуется.

Источник: *Compound Selection and Service Guide, Sears Eastern, Inc., Red Bank, NJ, 1977.*

Особенности набухания и растворения зависят от температуры, а также от особенностей молекулярного строения полимера. В общем случае увеличение молекулярного веса, плотности поперечных сшивок и кристалличности, а также снижение температуры приводят к ослаблению процесса деструкции.

Как правило, полимеры гораздо лучше противостоят действию кислот и щелочей, чем металлы. Например, плавиковая кислота HF приводит к сильной коррозии многих металлов, а также производит травление стекол, но она может храниться в пластмассовых бутылках.

Качественная оценка стойкости ряда пластмасс и эластомеров при их контакте с различными жидкостями приведена в табл. 16.4 и 16.5. К числу полимеров прекрасно выдерживающих воздействие растворов самых различных типов, относится политетрафторэтилен (а также другие фторированные полимеры) и полиэфирэфиркетон.

Контрольный вопрос 16.8

Исходя из соображений молекулярного строения, объясните, почему увеличение плотности поперечных сшивок и кристалличности в полимерах способствует возрастанию их сопротивления набуханию и растворению. Можно ли ожидать, что эти факторы будут оказывать очень сильное влияние? Обоснуйте ваш ответ.

Подсказка: вы можете проконсультироваться с материалом, содержащимся в разделах 4.7 и 4.11.

16.12. РАЗРУШЕНИЕ СВЯЗЕЙ

разрыв

Разрушение полимеров также происходит путем **разрыва связей** в основной цепи макромолекулы. Это приводит к распаду цепи на составляющие ее сегменты и соответствующему уменьшению молекулярного веса. Как обсуждалось ранее (см. главу 8), ряд свойств полимеров, и в частности, механическая

прочность и стойкость к химическим воздействиям, зависят от молекулярного веса. Соответственно, эти свойства могут сильно изменяться вследствие разрушения связей основной цепи макромолекулы. Связи могут рваться под воздействием высоких температур, облучения и химических реакций.

Влияние облучения

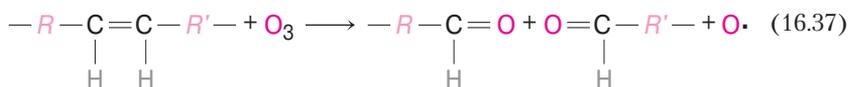
Некоторые виды облучения (пучок электронов, рентгеновские лучи, β - и γ -излучение, а также ультрафиолет) обладают достаточным количеством энергии для взаимодействия с атомами полимера или их электронами. Одной из происходящих при этом реакций является *ионизация*, при которой облучение приводит к удалению электрона в том или ином атоме со своей орбиты, так что появляется положительно заряженный ион. Как следствие этого, одна ковалентная связь, в которой участвует этот атом, разрушается, и в этом месте осуществляется перестройка атомов или группы атомов. Разрушение одной связи приводит либо к дальнейшему разрыву цепи, либо к образованию поперечной сшивки в месте ионизации, что зависит как от природы полимерной цепи, так и от дозы облучения. Для защиты полимера от радиационного разрушения в него могут быть добавлены стабилизаторы (раздел 14.12).

При повседневном использовании изделий из полимерных материалов наиболее опасным является ультрафиолетовое облучение. После длительной экспозиции большинство полимерных пленок становятся хрупкими, обесцвечиваются, в них появляются трещины и в итоге они разрушаются. Например, тенты в кемпингах начинают рваться, в панелях возникают трещины, а пластмассовые окна становятся мутными. Влияние радиации особенно существенно для некоторых областей применения. Так, полимеры, используемые в космических аппаратах, должны выдерживать длительное воздействие космического излучения. Полимеры, применяемые в конструкции ядерных реакторов, должны хорошо противостоять радиационному облучению в течение длительного времени. Задача создания полимерных материалов для таких экстремальных условий применения представляет собой постоянный вызов исследователям.

Не все последствия облучения приводят к разрушению полимеров. Если в результате облучения образуются поперечные сшивки, то это способствует улучшению механических свойств материала и его стойкости к деструктивным процессам. Так, например, γ -излучение используется в промышленности для сшивания полиэтилена, что приводит к возрастанию его сопротивления размягчению и плавлению при повышенных температурах. И что важно, этот технологический прием может быть применен к уже готовым изделиям.

Влияние химических реакций

Кислород, озон и некоторые другие субстанции могут вызывать или ускорить разрыв цепей, происходящий вследствие определенных химических реакций. Это явление особенно важно для вулканизированных эластомеров, в основной цепи которых имеется определенное количество двойных связей, если эти цепи подвергаются озонной (O_3) атаке. Реакция такого типа может быть представлена следующим образом:



Реакция происходит в том месте цепи, в котором имеется двойная связь. Символами R и R' обозначены группы атомов, которые сохраняются незатронутыми рассматриваемой реакцией. Обычно если эластомер не находится в напряженном состоянии, на его поверхности образуется оксидная пленка, защищающая материал в объеме изделия от дальнейшего химического воз-

действия. Однако если на изделие действуют растягивающие напряжения, то в нем образуются трещины, которые начинают расти в направлении, перпендикулярном действующим растягивающим напряжениям. В этом случае может произойти разрыв материала. Очевидно, что эти трещины возникают как следствие большого числа разрывов цепей, обусловленных воздействием озона.

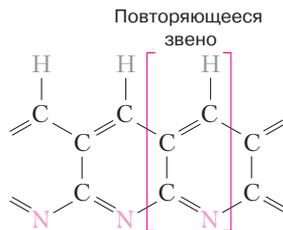
Химическая деструкция представляет собой особенно важную проблему в тех случаях, когда полимер используется в условиях сильного загрязнения атмосферы, в частности тогда, когда в ней присутствует смог или озон. Эластомеры часто характеризуются по их способности сопротивляться воздействию озона, как это показано в табл. 16.5.

Во многих случаях разрывы цепей сопровождаются образованием реакционно-способных групп, называемых *свободными радикалами*. Добавление стабилизаторов (раздел 14.12) защищает полимеры от окисления. Используемые стабилизаторы либо расходуются при взаимодействии с озоном, либо они реагируют со свободными радикалами, предотвращая дальнейшие реакции с их участием, до того, как эти радикалы нанесут существенные повреждения полимеру.

Влияние температуры

Разрывы макромолекулярных цепей могут происходить под воздействием высоких температур. Как следствие этого, происходят химические реакции с выделением газообразных продуктов. Непосредственным свидетельством протекания таких реакций являются потери веса образца. Термическая стабильность представляет собой меру сопротивления высокотемпературному разложению полимера. Термическая стабильность напрямую соотносится с величиной энергии связей между различными атомными группами в макромолекуле. Если эта энергия велика, то тем самым выше оказывается термическая стабильность полимера. Например, величина энергии связи C–F больше, чем связи C–H, которая больше, чем связи C–Cl. Связи углеродных атомов с атомами фтора являются одними из наиболее сильных, вследствие чего фтористые полимеры относятся к группе наиболее термостойких полимеров, и могут успешно использоваться при повышенных температурах. Вследствие же слабости связи C–Cl поливинилхлорид при нагревании до 200 °C даже в течение нескольких минут изменяет окраску и выделяет большое количество хлористого водорода, что ускоряет деструкцию полимера. Вводимые в него стабилизаторы, такие как, например ZnO, связывают выделяющийся хлористый водород, и тем самым способствуют повышению термической стабильности поливинилхлорида.

К числу наиболее высоко термостойких материалов относятся так называемые лестничные полимеры¹. Пример таких полимеров показан ниже:



Этот материал настолько термически устойчив, что изготовленная из него ткань выдерживает открытый огонь без деструкции макромолекул. Полимеры такого типа применяются вместо асбеста для изготовления рукавиц, используемых при высоких температурах.

¹ По своему химическому строению лестничные полимеры представляют собой две параллельные цепи, связанные во всей длине ковалентными связями.

Многие полимерные материалы используются для изготовления деталей, применяемых на открытом воздухе. Происходящие при этом деструктивные процессы происходят под влиянием *климатических* (или *погодных*) *воздействий*. Под этим понимается сложная комбинация различных процессов. Часто первичным фактором, приводящим к деструкции, оказывается окисление, которое инициируется солнечным ультрафиолетовым облучением. Некоторые полимеры, в частности, полиамид и целлюлоза, чувствительны к адсорбции воды, которая способствует снижению их твердости и жесткости. По способности сопротивляться климатическим воздействиям полимеры сильно разнятся между собой. Фторполимеры наиболее инертны в этом отношении. Но некоторые материалы, включая поливинилхлорид и полистирол, плохо противостоят климатическим воздействиям.

Контрольный вопрос 16.9

Укажите на три основных отличия коррозионных процессов в металлах от

- а) коррозии керамических материалов;
- б) деструкции полимеров.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ**Электрохимическая теория**

Коррозия металлов представляет собой электрохимический процесс, состоящий из одновременно протекающих реакций окисления и восстановления. Окисление состоит в потере атомами металла валентных электронов; получаемые при этом положительно заряженные ионы могут либо перейти в раствор, либо образовать нерастворимое соединение. В реакции восстановления эти электроны переходят, по крайней мере, к одному другому химическому соединению. Природа окружающей среды определяет, какая из нескольких возможных реакций восстановления реализуется в действительности.

Тенденция к окислению различна у разных металлов, что может быть продемонстрировано с помощью гальванических пар, в которых один металлический электрод (анод) корродирует, а на другом (катоде) происходит реакция восстановления. Индикатором движущей силы процесса коррозии служит величина электрического потенциала, устанавливающегося в такой цепи.

Стандартные значения электродвижущей силы в гальваническом ряду представляют собой взаимное ранжирование металлов, основанное на их склонности к коррозии, когда они соединяются с другим металлом. Основанием для построения такого ряда служит величина напряжения, создающегося при соединении стандартной ячейки с электродом, выполненным из того или иного металла, со стандартным водородным электродом при 25 °C (77 °F).

Гальванический ряд составлен по относительной реакционной способности металлов и сплавов при их погружении в морскую воду.

Потенциалы полужеек в стандартном ряду электродвижущих сил представляют собой термодинамические характеристики материала, которые имеют смысл только в равновесных условиях. Однако коррозия протекает не в равновесных условиях. Поэтому величина потенциалов в названном ряду не дает представления о скорости, с которой протекает коррозия в реальных условиях.

Скорости коррозии

Скорость коррозии может быть выражена как скорость проникновения фронта коррозии в материал, вследствие чего металл теряет часть своей массы за некоторое время. Количественная характеристика этого процесса выражается в величинах миллидьюйм/год (мил/год) или мм/год. Может быть использована и иная мера скорости коррозии, а именно плотность тока, обусловленная протеканием электрохимической реакции.

Расчет скорости коррозии

В корродирующих системах имеет место поляризация, представляющая собой отклонения значений потенциала каждого электрода от равновесного значения. Величина этого отклонения называется перенапряжением. Скорость коррозии ограничивается эффектом поляризации, которая может быть двух типов — активационная и концентрационная. Данные по поляризации обычно представляют в виде зависимости потенциала от логарифма плотности тока. Скорость коррозии можно рассчитать, исходя из значения плотности тока в точке, в которой пересекаются кривые поляризации, построенные для реакций окисления и восстановления.

Пассивация

Ряд металлов и сплавов могут пассивироваться, т. е. утрачивать свою реакционную способность, под воздействием определенных внешних условий. Обычно полагают, что это явление обусловлено образованием тонкой защитной оксидной пленки. Пассивирование характерно для нержавеющей стали и алюминия. Переход из активного в пассивное состояние может объясняться S-образной формой зависимости электрохимического потенциала от логарифма плотности тока. Точки пересечения этой кривой в областях активного и пассивного состояний отвечают, соответственно, высокой и низкой скоростям коррозии.

Виды коррозии

Коррозию металлов иногда подразделяют на восемь основных видов: однородная, гальваническая, в трещинах, питтинг, межзернистая, селективное выщелачивание, эрозивная коррозия, коррозия, происходящая под действием напряжений. Обсуждается также водородное охрупчивание как характерный вид разрушения, наблюдаемый в коррозионно активных средах.

Предотвращение коррозии

К числу мер, которые предотвращают или, по крайней мере, замедляют коррозию, относятся: правильный подбор материала, изменение состава окружающей среды, использование ингибиторов, правильный выбор конструкции изделия, применение защитных покрытий и катодная защита.

Оксидирование

Окисление металлов по электрохимическому механизму возможно также в сухой газообразной атмосфере. Образующаяся на поверхности оксидная пленка может играть роль барьера, предотвращающего дальнейшее распространение коррозии, если, согласно правилу Пиллинга–Бэдворта отношение удельных объемов оксидной пленки и металла близки к единице. Кинетика образования защитной пленки может описываться линейным, квадратичным и логарифмическим законами.

Коррозия керамических материалов

Керамические материалы по своей природе не чувствительны к коррозии. Поэтому они часто используются при повышенных температурах и/или в средах, экстремальных по своей коррозионной активности.

Набухание и растворение

Разрыв связей

Климатические воздействия

Разрушение полимерных материалов не связано с процессами коррозии. При контакте с жидкостями разрушение полимера происходит путем набухания

или растворения. В процессе набухания молекулы растворителя проникают вглубь молекулярной структуры полимера.

Распад или разрыв связей в основной цепи макромолекулы может происходить под воздействием облучения, химической реакции или высоких температур. Эти факторы могут приводить к уменьшению молекулярного веса и соответствующему ухудшению физических и химических характеристик материала.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Активационная поляризация	Оксидирование
Анод	Пассивация
Водородное охрупчивание	Питтинг
Восстановление	Поляризация
Гальваническая коррозия	Расходуемый анод
Гальванический ряд	Разрыв (цепи)
Деструкция	Сварочное разрушение
Ингибитор	Селективное выщелачивание
Катод	Скорость распространения коррозии
Катодная защита	Соотношение Питтинга–Бэдворта
Концентрационная поляризация	Стандартная полужайка
Коррозия	Электродвижущая сила
Коррозия в трещинах	Электролит
Коррозия под действием напряжений	Эрозионная коррозия
Молярность	

ЛИТЕРАТУРА

- ASM Handbook, Vol. 13A, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM International, Materials Park, OH, 2003.
- ASM Handbook, Vol. 13B, *Corrosion: Materials*, ASM International, Materials Park, OH, 2005.
- ASM Handbook, Vol. 13C, *Corrosion: Environments and Industries*, ASM International, Materials Park, OH, 2006.
- Craig, B.D. and D. Anderson (Editors), *Handbook of Corrosion Data*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1995.
- Fontana, M.G., *Corrosion Engineering*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1986.
- Gibala, R. and R.F. Hehemann *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, ASM International, Materials Park, OH, 1984.
- Jones, D.A., *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd edition, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 1996.
- Marcus, P. (Editor), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002.
- Revie, R.W. (Editor), *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2005.
- Schweitzer, P.A., *Atmospheric Degradation and Corrosion Control*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999.
- Schweitzer, P.A. (Editor), *Corrosion Engineering Handbook*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007. Three volume set.
- Talbot, D. and J. Talbot, *Corrosion Science and Technology*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.
- Uhlig, H.H. and R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1985.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Электрохимическая теория

16.1. а) Запишите возможные полуреакции окисления и восстановления, происходящие с магнием в каждом из следующих растворов: 1)

HCl, 2) HCl, содержащем растворенный кислород, 3) HCl, содержащем растворенный кислород и ионы Fe²⁺.

б) В каком из перечисленных растворов окисление магния происходит наиболее быстро? Объясните, почему.

16.2. а) Рассчитайте напряжение в электрохимической ячейке при 25 °С, состоящей из чистого свинца, погруженного в $5 \cdot 10^{-2}$ М раствор ионов Pb^{2+} , и чистого олова, погруженного в 0,25 М раствор ионов Sn^{2+} .

б) Запишите происходящую при этом самопроизвольно электрохимическую реакцию.

16.3. Электрохимическая ячейка состоит из чистой меди и чистого кадмия. Оба электрода погружены в соответствующие растворы двухвалентных ионов. При концентрации Cd^{2+} , равной $6,5 \cdot 10^{-2}$ М, кадмиевый электрод окисляется, и при этом возникает потенциал 0,775 В. Рассчитайте концентрацию ионов Cu^{2+} при температуре 25 °С.

16.4. Электрохимическая ячейка сконструирована таким образом, что на одной ее половине электрод из чистого цинка погружен в раствор ионов Zn^{2+} с концентрацией 10^{-2} М. Другая половина ячейки состоит из электрода, изготовленного из чистой меди, который погружен в раствор ионов Pb^{2+} с концентрацией 10^{-4} М. При какой температуре разность потенциалов между двумя электродами будет составлять +0,568 В?

16.5. Оцените возможность коррозии для ниже перечисленных пар сплавов, помещенных в морскую воду:

- алюминий и чугун,
- кадмий и цинк,
- низкоуглеродистая сталь и медь.

Скорости коррозии

16.6. Покажите, что константа K в уравнении (16.23) будет равняться 534 и 87,6 при использовании единиц для выражения скорости коррозии мил/год и мм/год, соответственно.

16.7. Толстый стальной лист площадью 100 дюйм² находится на воздухе вблизи океана. По прошествии одного года оказалось, что потери веса листа вследствие коррозии составляют 485 г. Какой скорости коррозии (выраженной как в мил/год, так и в мм/год) отвечает этот результат измерений?

16.8. а) Покажите, что скорость распространения коррозии (СРК) связана с плотностью коррозионного тока i (в А/см²) выражением:

$$СРК = KAi/n\rho, \quad (16.38)$$

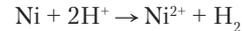
где K — константа; A — атомный вес металла, в котором протекает коррозия; n — число электронов, образующихся при ионизации каждого атома; ρ — плотность металла.

б) Рассчитайте значение константы K для скорости коррозии, выраженной в мил/год и величину тока i , выраженного в мкА/см² (10^{-6} А/см²).

16.9. Основываясь на результатах решения задачи 16.8, рассчитайте скорость распространения коррозии, выраженную в мил/год, для случая коррозии железа в HCl при образовании ионов Fe^{2+} , если плотность тока коррозии составляет $8 \cdot 10^{-5}$ А/см².

Расчет скорости коррозии

16.10. Коррозия никеля в кислотном растворе происходит в соответствии с реакцией:



Скорости обеих полуреакций — окисления и восстановления — определяются активационной поляризацией.

а) Рассчитайте скорость окисления никеля (в моль/(см²·с)), используя следующие данные по поляризации

Для никеля	Для водорода
$V_{(Ni/Ni^{2+})} = -0,25$ В	$V_{(H^+/H_2)} = 0$ В
$i_0 = 10^{-8}$ А/см ²	$i_0 = 6 \cdot 10^{-7}$ А/см ²
$\beta = +0,12$	$\beta = -0,10$

б) Найдите величину потенциала коррозии.

16.11. В рассматриваемом случае влияние увеличения скорости протекания раствора на зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока обусловлено совместным влиянием активационной и концентрационной поляризации, как это показано на рис. 16.26. Исходя из этого, схематично представьте зависимость скорости коррозии при окислении металла от скорости движения раствора. При этом считайте, что скорость реакции окисления определяется активационной поляризацией.

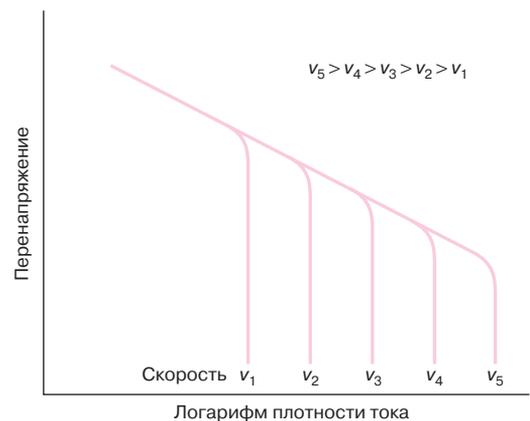


Рис. 16.26. Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока при наложении активационной и концентрационной поляризации при различной скорости протекания раствора

Виды коррозии

16.2. Для каждого вида коррозии, отличного от однородной коррозии:

а) опишите почему, где и в каких условиях происходит коррозия различного вида;

б) рассмотрите три способа предотвращения или снижения интенсивности коррозии.

16.3. Кратко опишите, почему при небольшом отношении площадей анода и катода скорость коррозии будет больше, чем в случае, когда это отношение большое.

Защита от коррозии

16.4. а) Что такое «ингибиторы»?

б) Какие возможные механизмы обеспечивают эффективность их применения?

Оксидирование

16.15. Для каждого металла, перечисленного ниже в таблице, рассчитайте соотношение Пиллинга–Бэдворта. Исходя из полученных результатов, определите, можно ли ожидать появление на поверхности оксидной пленки, играющей роль защитного слоя. Обоснуйте ваши выводы.

Значения плотности для металла и оксида также приведены в таблице.

Металл	Плотность металла, г/см ³	Оксид	Плотность оксида, г/см ³
Mg	1,74	MgO	3,58
V	6,11	V ₂ O ₅	3,36
Zn	7,13	ZnO	5,61

16.16. Ниже приведены данные по зависимости изменения веса от времени при окислении никеля при повышенной температуре

W, мг/см ²	Время, мин
0,527	10
0,857	30
1,526	100

а) Определите, какому закону подчиняется кинетика окисления — линейному, параболическому или логарифмическому.

б) Рассчитайте величину W за период времени, равный 600 мин.

16.17. Ниже приведены данные, представляющие зависимость изменения веса от времени при окислении некоего металла при повышенной температуре:

W, мг/см ²	Время, мин
1,54	10
23,24	150
95,37	620

а) Определите, какому закону подчиняется кинетика окисления — линейному, параболическому или логарифмическому.

б) Рассчитайте величину W за период времени, равный 1200 мин.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

16.ТР1. Предложите, какой материал был бы наиболее пригодным для перечисленных ниже случаев его применения:

а) лабораторная посуда для хранения относительно разбавленной азотной кислоты;

б) емкости для хранения бензина;

в) трубопровод для перекачки горячего раствора щелочи;

г) подземное хранилище для больших объемов очищенной воды;

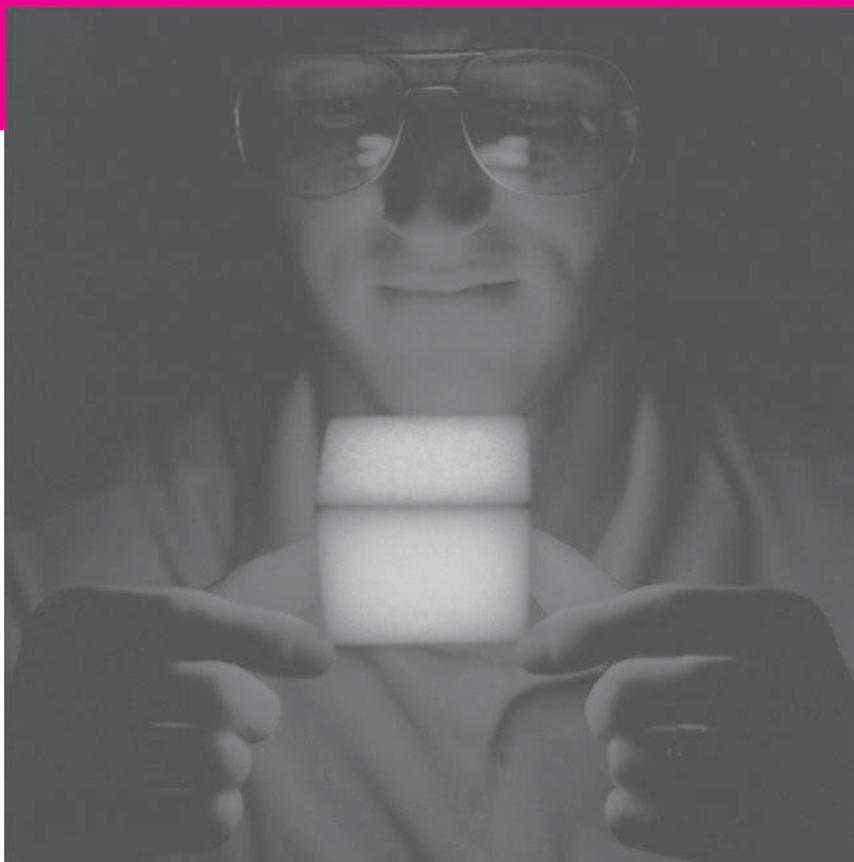
д) архитектурные украшения в высотном здании.

Если это будет необходимо, то дайте рекомендации по выбору способа защиты от коррозии. Обоснуйте ваш выбор.

16.ТР2. Найдите (самостоятельно или в группе) реальную проблему, связанную с коррозией, которая до сих пор не была решена. Проведите тщательное исследование причины (или причин) и вида (видов) коррозии, и в заключение предложите ваше возможное решение этой проблемы, отметив, какое из предлагаемых решений оптимально и почему.

Представьте отчет по проделанной работе с выводами.

Глава 17. Теплофизические свойства



На фотографии показан белый нагретый кубик, изготовленный из кремнезема, сразу после того, как он был вынут из горячей печи. За края его можно держать голыми руками, поскольку скорость теплоотдачи от поверхности была очень высокой. Однако теплопроводность этого материала настолько низкая, что подвод тепла из объема материала, где температура достигает $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($2300\text{ }^{\circ}\text{F}$), происходит крайне медленно.

Этот материал был специально разработан для изготовления теплозащитных плиток, которыми покрывают орбитальный спутник Шаттл, с целью его защиты и изоляции при экстремальных условиях возвращения в атмосферу.

Другие привлекательные особенности этого материала — высокотемпературная многократно используемая изоляция поверхности (ВТМИИП¹) — низкая плотность и низкий коэффициент температурного расширения. (Фотография любезно предоставлена *Lockheed Missiles & Space Company, Inc.*)

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА?

Для того чтобы правильно подобрать материал, предназначенный для использования при высоких или очень низких температурах, в условиях резких перепадов температур, конструктор должен понимать теплофизические свойства широкого круга материалов. Например, чтобы выбрать материал для изготовления рамки с выводами интегральной схемы, необходимо учитывать определенные ограничения на термические характери-

стики адгезивного подслоя, который прикрепляет чипы к этой рамке. Выбранный адгезив должен обладать высокой теплопроводностью с тем, чтобы удалять излишек тепла при работе чипа. Кроме того, температурное расширение/сжатие слоя при нагревании/охлаждении при термоциклировании не должно нарушать контакт между этим слоем и чипом.

¹ Английская аббревиатура *HRSI* – *high-temperature reusable surface installation*. — *Примеч. перев.*

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Дайте определения понятиям теплоемкость и удельная теплота.
2. Опишите основной механизм, обуславливающий поглощение теплоты твердым материалом.
3. Дайте определение понятия о линейном коэффициенте температурного расширения при заданном изменении температуры.
4. Кратко опишите явление температурного расширения, основываясь на представлениях об атомном строении веществ и используя зависимость потенциальной энергии от расстояния между атомами.
5. Дайте определение понятию теплопроводности.
6. Опишите два основных механизма передачи тепла в твердых телах, и сопоставьте относительный вклад этих механизмов в теплопроводность металлов, керамики и полимерных материалов.

17.1. ВВЕДЕНИЕ

Под «теплофизическими свойствами» понимается реакция материала на тепловое воздействие. При поглощении энергии температура твердого тела возрастает, его размеры увеличиваются. Энергия может передаваться в другие более холодные области, если в материале существует градиент температуры. Как результат повышения температуры, материал может расплавиться. Для практического использования различных материалов важное значение имеют такие его характеристики, как теплоемкость, коэффициент температурного расширения и теплопроводность.

17.2. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

При нагревании твердого тела наблюдается изменение его температуры, что отражает тот факт, что некоторая энергия поглощается в объеме материала. **Теплоемкость** представляет собой характеристику способности материала поглощать энергию, поступающую из окружающей среды. Эта характеристика показывает, какое количество энергии необходимо поглотить для того, чтобы вызвать повышение температуры на определенную величину.

Математическим определением теплоемкости C служит выражение

$$C = dQ/dT, \quad (17.1)$$

где dQ — количество поглощенной энергии, необходимое для повышения температуры на dT . Обычно величину теплоемкости относят к молю вещества и выражают в следующих единицах: Дж/(моль·К) или кал/(моль·К).

Иногда используется величина **удельной теплоемкости** (обычно обозначаемой строчной буквой c). Эта величина характеризует теплоемкость, отнесенную к единице массы. Ее выражают в различных единицах, в частности в Дж/(кг·К), кал/(г·К) или БТЕ/(фунт·°F)¹.

Существуют два способа измерения этой величины, которые определяются внешними условиями поступления тепла. Один из них — это выполнение измерений при сохранении постоянным объема тела — C_v ; другой — при поддержании постоянным внешнего давления C_p . Значения C_p всегда больше, чем C_v , хотя различие между ними для большинства твердых тел при комнатной и более низких температурах незначительно.

теплоемкость

Определение теплоемкости — скорость изменения энергии (притока или оттока) с изменением температуры

удельная теплоемкость

¹ БТЕ/(фунт·°F) — в англоязычной литературе $Btu/(lb_m \cdot ^\circ F)$, т. е. британская тепловая единица, отнесенная к фунту массы и одному градусу Фаренгейта — *Примеч. перев.*

Вибрационная теплоемкость

Для большинства твердых тел механизм поглощения тепловой энергии состоит в увеличении вибрационной энергии атомов. Как уже говорилось, атомы в твердых телах находятся в постоянном колебательном движении с очень большой частотой и сравнительно небольшими амплитудами. Колебания соседних атомов не независимы, а связаны с движением соседей из-за существования межатомных связей. Колебания соседних атомов координированы таким образом, что в кристаллической решетке возникают волны. Это явление иллюстрирует рис. 17.1.

Колебания решетки представляют собой упругие волны, или просто звуковые волны, распространяющиеся в кристаллах со скоростью звука с очень высокой частотой и малой длиной волны.

Вибрационная тепловая энергия материала образуется из наложения этих упругих волн, которые имеют разные частоты и распределения по частоте. При этом допустимы (поскольку энергия квантуется) только определенные значения уровня энергии. Единичный квант вибрационной энергии называется **фононом**. (Эта величина по своей природе аналогична кванту электромагнитных колебаний, называемому **фотоном**.) И сами вибрационные волны также называют фононами.

Тепловое рассеяние электронов при прохождении электрического тока через вещество (раздел 12.7) как раз и обусловлено вибрационными волнами. Эти же упругие волны ответственны за перенос энергии в процессах передачи тепла (раздел 17.4).

фонон
фотон

Температурная зависимость теплоемкости

Изменение вклада вибрационной энергии в теплоемкость при постоянном объеме образца в зависимости от температуры для многих относительно простых кристаллических твердых тел выглядит так, как показано на рис. 17.2.

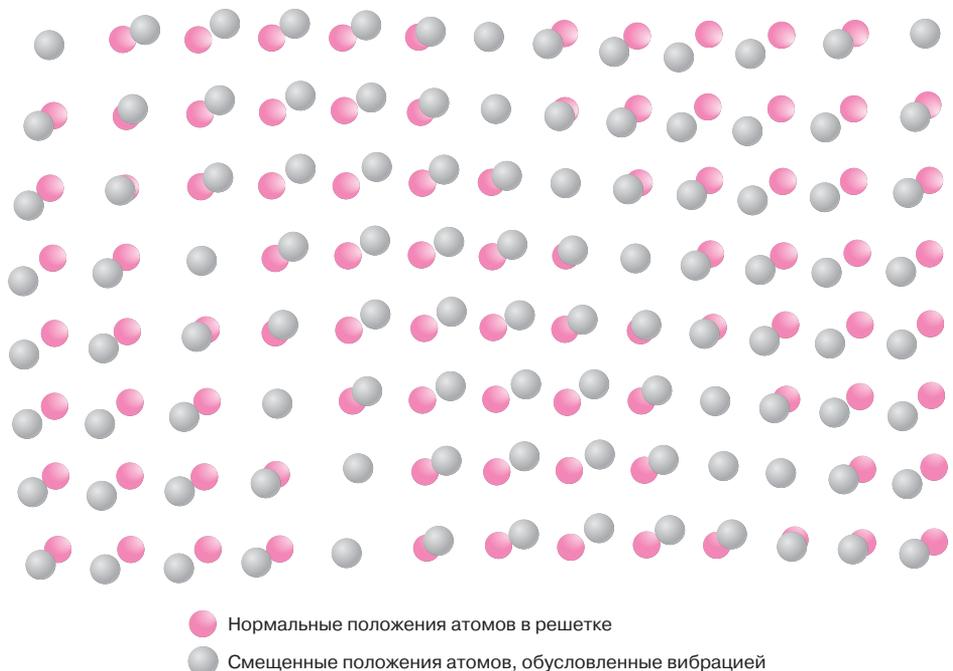


Рис. 17.1. Схема, иллюстрирующая образование колебаний решетки в кристаллах, обусловленных вибрацией атомов. (Займствовано из «*The Thermal Properties of Materials*», автор *J. Ziman*, 1967, *Scientific American, Inc.*)

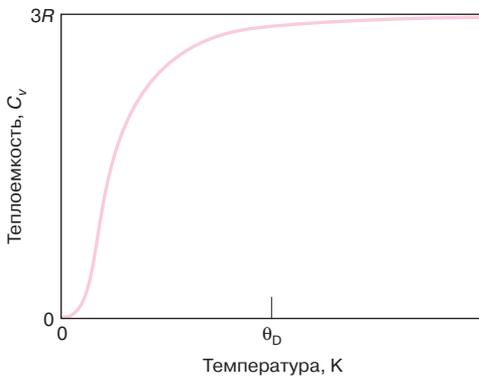


Рис. 17.2. Температурная зависимость теплоемкости при постоянном объеме. θ_D — дебаевская температура

При 0 К теплоемкость C_v равна нулю. Но с увеличением температуры она довольно быстро возрастает. Это соответствует усиливающейся способности деформационных волн решетки увеличивать энергию по мере повышения температуры.

В области низких температур зависимость теплоемкости C_v от абсолютной температуры T выражается уравнением:

$$C_v = AT^3 \quad (17.2)$$

где A — коэффициент, не зависящий от температуры. При достижении некоторой температуры θ_D , называемой *дебаевской температурой*, теплоемкость достигает предельного значения, которое почти не зависит от температуры, и близко к величине $3R$, где R — универсальная газовая постоянная.

Таким образом, хотя общая энергия вещества возрастает с увеличением температуры, величина энергии, которую необходимо затратить на повышение температуры на один градус, остается постоянной. Значение θ_D лежит много ниже комнатной температуры, а величина $C_v = 25$ Дж/(моль·К) представляет собой хорошее приближение для теплоемкости при комнатной температуре применительно ко многим твердым телам.

В табл. 17.1 приведены значения удельной теплоемкости c_p ряда материалов. Более полные данные можно найти в табл. Б.8 Приложения Б.

Другие вклады в теплоемкость

Кроме описанного выше, существуют и другие механизмы поглощения энергии, которые дают вклады в общую теплоемкость вещества. Однако в большинстве случаев эти вклады сравнительно невелики относительно роли вибрационной энергии. Так, определенный вклад дает поглощение энергии электронами вследствие увеличения их кинетической энергии. Этот механизм, однако, существует только для свободных электронов, которые возбуждаются из заполненных состояний, переходя в пустые состояния, лежащие выше уровня Ферми (раздел 12.6). В металлах только электроны в состояниях, близких к энергии Ферми, способны совершать такие переходы, а их число незначительно по сравнению с общим количеством электронов. В изоляторах и полупроводниках существует некоторое небольшое количество электронов, совершающих такой переход. Поэтому вклад этого механизма в общую теплоемкость вещества незначителен, за исключением области температур, близкой к 0 К.

В некоторых материалах возможна реализация и другого механизма поглощения энергии, например, при расщеплении электронных спинов в ферромагнитных материалах при их нагревании выше точки Кюри. В этом случае на кривой зависимости теплоемкости от температуры наблюдается резкий скачок.

Зависимость
теплоемкости (при
постоянном объеме)
от температуры при
низких температурах —
вблизи 0 К

Таблица 17.1. Значения теплофизических свойств ряда материалов

Материал	c_p , Дж/(кг·К) ^a	α_p , °С ⁻¹ ·10 ⁻⁶ ^b	k , Вт/(м·К) ^c	L , (Ом·Вт/К ²)·10 ⁻⁸
<i>Металлы:</i>				
Алюминий	900	23,6	247	2,20
Медь	386	17,0	398	2,25
Золото	128	14,2	315	2,50
Железо	448	11,8	80	2,71
Никель	443	13,3	90	2,08
Серебро	235	19,7	425	2,13
Вольфрам	138	4,5	178	3,20
Сталь марки 1025	486	12,0	51,9	—
Нержавеющая сталь 316	502	16,0	15,9	—
Латунь (70Cu–30Zn)	375	20,0	120	—
Ковар (54Fe–29Ni–17Co)	460	5,1	17	2,80
Инвар (64Fe–36Ni)	500	1,6	10	2,75
Суперинвар (63Fe–32Ni–5Co)	500	0,72	10	2,68
<i>Керамики:</i>				
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	775	7,6	39	—
Оксид магния MgO	940	13,5 ^z	37,7	—
Шпинель MgAl ₂ O ₄	790	7,6 ^z	15,0 ^δ	—
Плавленый кварц SiO ₂	740	0,4	1,4	—
Силикатное стекло	840	9,0	1,7	—
Борсиликатное стекло <i>Pirex</i>	850	3,3	1,4	—
<i>Полимеры:</i>				
Полиэтилен высокой плотности	1850	106–198	0,46–0,50	—
Полипропилен	1925	145–180	0,12	—
Полистирол	1170	90–150	0,13	—
Политетрафторэтилен (<i>Teflon</i>)	1050	126–216	0,25	—
Фенольная смола	1590–1760	122	0,15	—
Полиамид 6,6	1670	144	0,24	—
Полиизопрен	—	220	0,14	—

Примечания: *a* — для пересчета в кал/(г·К) умножьте на 2,39·10⁻⁴; для пересчета в БТЕ/(фунт·°F) умножьте на 2,39·10⁻⁴; *b* — для пересчета в (°F)⁻¹ умножьте на 0,56; *v* — для пересчета в кал/(с·см·К) умножьте на 2,39·10⁻³; для пересчета в БТЕ/(фунт·ч·°F) умножьте на 0,578; *z* — приведенные значения относятся к 100 °С; *δ* — средние значения для диапазона температур 0–1000 °С

17.3. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ

Большинство материалов расширяются при нагревании и сжимаются при охлаждении. Зависимость относительного изменения длины образца от температуры может быть описана выражениями

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0) \quad (17.3a)$$

или

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T, \quad (17.3б)$$

где l_0 и l_f представляют собой, соответственно, начальную и конечную длины образца при изменении температуры от T_0 до T_f .

Зависимость относительного увеличения длины от линейного коэффициента температурного расширения и изменения температуры

Параметр α_r , входящий в записанные соотношения, называется **линейным коэффициентом температурного (термического) расширения**. Он представляет собой характеристику материала, которая показывает, насколько материал расширяется при нагревании. Его значения выражаются в единицах обратной температуры — $(^\circ\text{C})^{-1}$ или $^\circ\text{F}^{-1}$.

Конечно, нагревание приводит к изменению размера тела во всех направлениях, так что в итоге возрастает его объем. Изменения объема в зависимости от температуры могут быть выражены уравнением

$$\Delta V/V_0 = \alpha_v \Delta T \quad (17.4)$$

где ΔV и V_0 — изменения объема и начальная величина объема соответственно; α_v — объемный коэффициент температурного (термического) расширения.

Для многих материалов величина α_v анизотропна, что связано с различием свойств кристаллографических направлений, по которым происходит температурное расширение.

Если материал изотропен, то выполняется приближенное соотношение

$$\alpha_v = 3\alpha_r$$

С точки зрения атомной структуры вещества, температурное расширение отражает изменение среднего расстояния между атомами в зависимости от температуры. Это явление наиболее просто понять, исходя из представлений о зависимости потенциальной энергии от расстояния между атомами в твердых телах, рассмотренных ранее (рис. 2.8, б). Эта зависимость воспроизведена на рис. 17.3, а. Построенная кривая имеет форму потенциальной ямы, и равновесное значение расстояния r_0 при 0 К отвечает положению минимума. Нагревание до возрастающих температур T_1, T_2, T_3 и т. д. приводит к возрастанию вибрационной энергии E_1 до E_2, E_3 и т. д. Соответственно, амплитуда колебаний атомов, соответствующая впадине на обсуждаемой зависимости, расширяется по мере роста температуры, и среднее расстояние между атомами увеличивается с r_0 до r_1, r_2, r_3 и т. д.

Температурное расширение скорее обусловлено несимметричной формой потенциальной ямы, чем увеличением вибрационной энергии с повышением температуры. Если бы кривая в области потенциальной ямы была симметричной (как показано на рис. 17.3, б), то в целом изменения межатомного

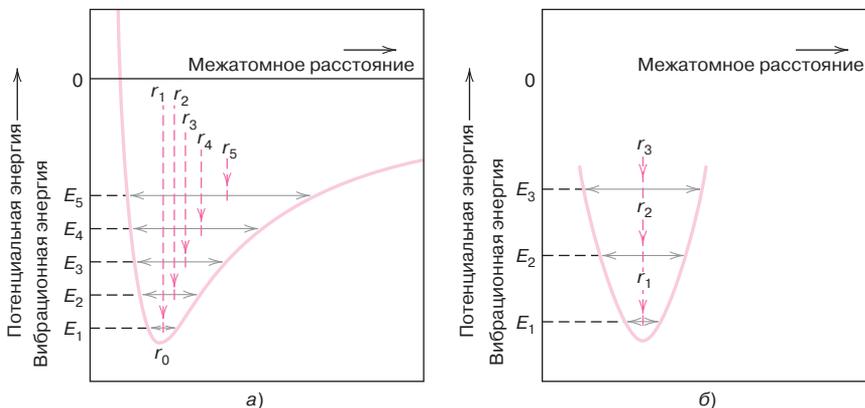


Рис. 17.3. а — зависимость потенциальной энергии от расстояния между атомами, иллюстрация увеличения расстояния между атомами по мере увеличения температуры с r_0 до r_1, r_2, r_3 и т. д.; б — если форма зависимости потенциальной энергии от расстояния симметрична, то увеличения расстояния при росте температуры не происходит, т. е. $r_0 = r_1 = r_2 = r_3$. (Займствовано из M.R. Rose, L.A. Shepard, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. IV, *Electronic Properties*, 1966, John Wiley & Sons, New York.)

Зависимость
относительного
изменения объема
от коэффициента
объемного
температурного
расширения и
изменения температуры

расстояния не происходило бы, и температурное расширение отсутствовало бы.

Для каждого класса материалов (металлов, керамик и полимеров) чем больше энергия межатомных связей, тем глубже и уже потенциальная яма. Вследствие этого температурное расширение с ростом температуры оказывается меньшим.

В табл. 17.1 приведены значения линейного коэффициента термического расширения α_l для ряда материалов. Величина коэффициента температурного расширения увеличивается с ростом температуры. Значения α_l в таблице приведены для комнатной температуры, если иное не оговорено. Более полный список значений коэффициентов температурного расширения для различных материалов приведен в табл. В.6 Приложения В.

Металлы

Как видно из табл. 17.1, значения линейного коэффициента температурного расширения металлов лежат в диапазоне от $5 \cdot 10^{-6}$ до $25 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Эти значения — средние по отношению к керамике и полимерам. Как будет описано ниже в разделе «Интересная информация», были созданы сплавы с очень низкими и регулируемыми значениями коэффициентов температурного расширения, что важно в тех случаях, когда от изделия требуется высокая размерная стабильность при колебаниях температуры.

Керамики

Для керамик характерны большие энергии межмолекулярного взаимодействия, что отражается на низких коэффициентах температурного расширения, которые обычно лежат в диапазоне от $0,5 \cdot 10^{-6}$ до $15 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Для изотропных керамик и керамик с кубической кристаллографической решеткой значения α_l изотропны. Однако в других случаях наблюдается анизотропия теплофизических свойств, и при нагревании керамики могут в одном направлении расширяться, а в другом сжиматься. В случае неорганических стекол коэффициент температурного расширения зависит от их состава. Коэффициент термического расширения плавленного кварца (SiO_2 особенно высокой чистоты) очень низок, всего $0,4 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Это объясняется низкой плотностью упаковки атомов, вследствие чего увеличение межатомных расстояний лишь в небольшой степени отражается на макроскопическом расширении вещества в целом.

Если предполагается, что изделие из керамического материала должно подвергаться сильным скачкам температуры, то коэффициент температурного расширения такого материала должен быть небольшим и изотропным. В противном случае керамика, как хрупкий материал, может разрушиться вследствие неоднородного расширения под действием того, что называется **температурным (термическим) ударом**, как это будет обсуждено несколько ниже в настоящей главе.

термический удар

Полимеры

Для некоторых полимеров характерны очень большие коэффициенты температурного расширения, лежащие в пределах от $50 \cdot 10^{-6}$ до $400 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Наиболее высокие значения α_l наблюдаются у линейных и разветвленных полимеров, поскольку в них очень слабы вторичные межмолекулярные связи, и поперечные шивки отсутствуют. С увеличением густоты поперечных связей коэффициент температурного расширения снижается. Наименьшие значения коэффициента температурного расширения отмечены для структурированных термореактивных пластиков типа фенолформальдегидных смол, в которых практически все связи ковалентные.

Контрольный вопрос 17.1

- а) Объясните, почему латунное кольцо, прижимающее крышку на стеклянной консервной банке, разбалтывается при нагревании.
- б) Предположим, что это кольцо изготовлено не из латуни, а из вольфрама. Что произойдет при нагревании крышки и кольца? Почему?

17.4. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Теплопроводность представляет собой процесс, при котором тепло передается от более нагретой области к менее нагретой части материала.

Свойство материала, которое характеризует способность материала к переносу тепловой энергии, называется теплопроводностью. Она наиболее просто определяется с помощью уравнения

$$q = -k(dT/dx), \quad (17.5)$$

где q — стационарный *тепловой поток*, представляющий собой количество тепла, проходящее за единицу времени через поверхности с площадью единичных размеров (предполагается, что эта поверхность перпендикулярна направлению теплового потока), коэффициент k называется коэффициентом теплопроводности; dT/dx — это *температурный градиент* в теплопроводящей среде.

Единицы, в которых выражаются q и k , соответственно, В/м² (или БТИ/(фут²·ч) и Вт/(м·К) (или БТЕ/(фут·ч·°F)). Уравнение (17.5) справедливо только для стационарного потока, т. е. для ситуаций, когда тепловой поток не изменяется во времени. Знак «минус» в уравнении (17.5) указывает на то, что тепловой поток направлен от более горячих областей к более холодным, т. е. против температурного градиента.

Уравнение (17.5) подобно закону Фика (уравнение (6.3)) для стационарного процесса диффузии. В этом отношении коэффициент k аналогичен по смыслу коэффициенту диффузии D , а градиент температуры играет ту же роль, что и градиент концентрации dC/dx в уравнении Фика.

Механизм теплопроводности

Тепло передается в твердом материале путем волн, вызванных колебаниями решетки (фононный механизм теплопередачи), а также при движении свободных электронов. Коэффициент теплопроводности материала представляет собой сумму коэффициентов теплопроводности, каждый из которых обусловлен одним из указанных выше механизмов:

$$k = k_l + k_e, \quad (17.6)$$

где k_l и k_e — теплопроводность, связанная с колебаниями решетки и с движением электронов.

Обычно один из этих механизмов доминирует. Тепловая энергия, связанная с фононами, или волнами, возбуждаемыми при колебаниях решетки, переносится в направлении распространения волн. Величина k_l представляет собой суммарный результат движения фононов из высоко- к низкотемпературной области в теле, т. е. в направлении, обратном градиенту температуры.

Свободные, или проводящие ток электроны, участвуют в переносе тепла, описываемом значением коэффициента k_e . Перемещаясь из горячих областей к холодным, они несут избыточную кинетическую энергию. При их переходе в более холодные области в среде часть кинетической энергии сообщается самим атомам (как вибрационная энергия) путем соударений с фононами или другими дефектами кристалла.

теплопроводность

Зависимость теплового потока от коэффициента теплопроводности и перепада температур при стационарном процессе теплопередачи

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Инвар и другие сплавы с низким коэффициентом температурного расширения

В 1986 г. французский ученый Шарль-Эдуард Гильом сделал интересное и важное открытие, которое в 1920 г. принесло ему Нобелевскую премию по физике. Он обнаружил, что железо-никелевые сплавы в области температур от комнатной до примерно 230 °С обладают очень низким (практически нулевым) коэффициентом температурного расширения. Полученный им сплав был предшественником целого семейства материалов с очень низкими коэффициентами температурного расширения (иногда называемых материалами с «контролируемыми» коэффициентами температурного расширения). Полученный им сплав состоял из 64 %вес. железа и 36 %вес. никеля. Его торговое название «Инвар», поскольку длина образца, изготовленного из этого материала, практически инвариантна по отношению к изменению температуры. Коэффициент температурного расширения Инвара при комнатной температуре составляет $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$.

Казалось бы, можно предположить, что очень низкий коэффициент температурного расширения Инвара обусловлен симметричным характером потенциальной ямы (рис. 17.3, б). Однако это не так. Специфический характер теплофизических характеристик Инвара связан с его магнитными свойствами. И железо, и никель являются ферромагнитными материалами (раздел 18.4). Из ферромагнетиков могут быть получены сильные постоянные магниты. В процессе нагревания при достижении некоторой характерной температуры, называемой температурой Кюри, это свойство ферромагнитных материалов исчезает. Значение температуры Кюри различно для разных материалов (раздел 18.6).

При нагревании образца, изготовленного из Инвара, тенденция к расширению компенсируется тенденцией к сжатию, характерной для ферромагнитных материалов (это явление называется «магнитострикцией»). После перехода через точку Кюри Инвар приобретает обычные теплофизические свойства, и его коэффициент температурного расширения становится много большим.

Термическая обработка и технология переработки также влияют на значения коэффициента температурного расширения Инвара. Самые низкие значения коэффициента температурного расширения α_t достигаются, если образец подвергнуть закалке после нагревания до температуры

порядка 800 °С и затем произвести холодное деформирование. Отжиг приводит к повышению α_t .

Впоследствии были разработаны и другие сплавы с низким коэффициентом температурного расширения. Один из них называется Суперинвар. Коэффициент температурного расширения этого сплава ниже, чем у Инвара и составляет $0,72 \cdot 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$. Однако область температур, в которой сохраняется столь низкий коэффициент температурного расширения, довольно узкая. В составе Суперинвара некоторое количество никеля, содержащегося в Инваре, заменено на другой ферромагнитный металл — кобальт. Суперинвар содержит 63 %вес. железа, 32 %вес. никеля и 5 %вес. кобальта.

Еще один сплав, известный под названием «Ковар», был сконструирован таким образом, чтоб его коэффициент температурного расширения был близок к этому показателю свойств боросиликатного стекла (Пирекса). При изменении температуры в местах соединения Ковара с Пирексом температурные напряжения отсутствуют, что исключает разрушение соединения. Состав Ковара таков: 54 %вес. железа, 29 %вес. никеля и 17 %вес. кобальта.

Сплавы с низким коэффициентом температурного расширения используются в тех областях, в которых требуется сохранение размерной стабильности изделия при колебаниях температуры. Например, это

- компенсирующие маятники и балансиры в механических часах и часовых механизмах;
- конструктивные элементы в оптических и лазерных измерительных устройствах, в которых размерная стабильность особенно важна при измерении длин лучей света;
- биметаллические полоски, используемые для того, чтобы приводить в действие микровыключатели в водяной нагревательной системе;
- затемняющие маски в катодных трубках, используемых в телевизорах и экранах дисплеев; использование материалов с низким коэффициентом температурного расширения способствует усилению контраста, повышению яркости и четкости изображения;
- клапаны и трубки в устройствах, контролирующих возможность утечки в хранилищах и трубопроводах для природного газа.



На фотографии показаны цилиндрические изделия, в которых металл соединен со стеклом. Коэффициент температурного расширения использованного сплава (Ковара) практически такой же, что и стекла Пирекс. Поэтому при колебаниях температуры в местах соединения не возникают температурные напряжения, что исключает разрушение соединения. (Фотография предоставлена *Moore's (EVIG) Glassworks Ltd.*, Уолтен-на Темзе, Англия.)

Относительный вклад k_e в суммарную теплопроводность возрастает по мере увеличения количества свободных электронов, поскольку в этом случае большее количество электронов участвует в процессе переноса энергии.

Металлы

В металлах с высокой степенью очистки механизм переноса тепла при движении электронов гораздо более эффективен, чем фоновый механизм, поскольку электроны не так легко рассеиваются, как фононы и скорость их движения выше. Кроме того, металлы очень хорошие проводники тепла, поскольку в них существует большое количество свободных электронов, участвующих в переносе тепла. Значения коэффициентов теплопроводности некоторых металлов приведены в табл. 17.1. Как видно, значения коэффициента теплопроводности лежат между 20 и 400 Вт/(м·К).

Поскольку движение свободных электронов в чистых металлах ответственно за оба процесса переноса — тепла и электричества, согласно теоретическим соображениям, между двумя коэффициентами, определяющими скорость этих процессов, существует связь, выражаемая законом Видемана–Франца:

$$L = k/\sigma T \quad (17.7)$$

где σ — коэффициент удельной электропроводности, T — абсолютная температура; L — константа.

Согласно теоретическим оценкам $L = 2,44 \cdot 10^{-8}$ (Ом·Вт)/К², причем эта величина не зависит от температуры и не должна зависеть от природы металла, если перенос тепла осуществляется исключительно по механизму движения электронов. Экспериментально измеренные значения L для ряда металлов приведены в табл. 17.1. Как видно, существует вполне разумное соответствие между теоретическими и экспериментальными значениями константы L — расхождение не превышает двукратного.

При переходе к сплавам наличие посторонних включений приводит к снижению коэффициента теплопроводности по той же самой причине, по которой снижается их электропроводность (раздел 12.8), а именно посторонние атомы, особенно присутствующие в твердых растворах, действуют как рассеивающие центры, понижая эффективность переноса, обусловленную движением электронов. На рис. 17.4 показана зависимость коэффициента теплопроводности для системы медь–цинк, которая иллюстрирует указанную закономерность.

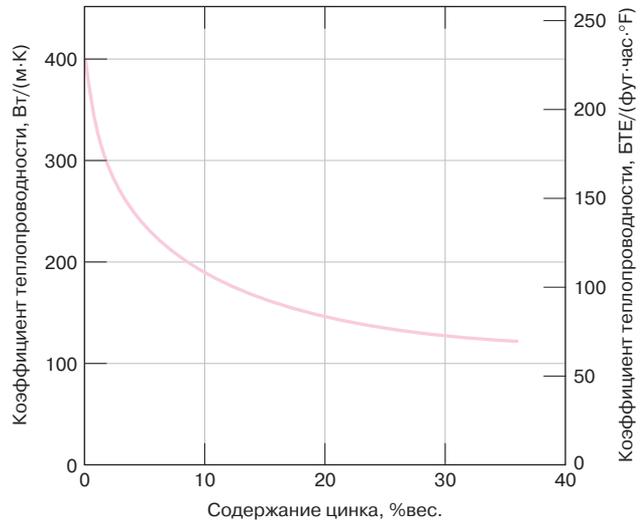
Закон Видемана–Франца для металлов — связь между тепло- и электропроводностью

Контрольный вопрос 17.2

Коэффициент теплопроводности простой углеродистой стали выше, чем нержавеющей стали. Объясните, почему это имеет место?

Подсказка: обратитесь за консультацией к разделу 13.2.

Рис. 17.4. Зависимость коэффициента теплопроводности для сплавов меди с цинком от содержания цинка в сплаве. (Займствовано из *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals. Vol. 2, 9th edition. H. Baker (Managing Editor), American Society for Metals, 1979, p. 315.*)



Керамики

Неметаллические материалы являются теплоизоляторами, поскольку в них отсутствует большое число свободных электронов. Поэтому за перенос тепла в них ответственны в основном фононы и k_e много меньше k_r . Как уже говорилось, фононы не столь эффективны в процессах переноса тепловой энергии, поскольку они в сильной степени рассеиваются на дефектах решетки.

Значения коэффициентов теплопроводности ряда керамических материалов приведены в табл. 17.1. Как видно, значения коэффициента теплопроводности этой группы материалов при комнатной температуре лежат в диапазоне от 2 до 50 Вт/(м·К). Теплопроводность стекла и других аморфных керамических материалов ниже, чем кристаллических керамик, поскольку рассеяние фононов гораздо эффективнее, если структура материала неупорядочена и нерегулярна.

Рассеяние волн, обусловленных вибрационными движениями, значительно возрастает по мере повышения температуры. Поэтому теплопроводность керамических материалов обычно уменьшается по мере роста температуры, по крайней мере, в области сравнительно невысоких температур (рис. 17.5). Как видно из этого рисунка, теплопроводность при высоких температурах начинает возрастать, причиной чего является передача тепла излучением. Значительные количества тепловой энергии могут передаваться с помощью инфракрасного излучения через прозрачный для этой области излучения керамический материал. Эффективность этого процесса возрастает с повышением температуры.

На теплопроводность керамических материалов огромное влияние оказывает пористость. Увеличение объема пор в большинстве случаев способствует снижению теплопроводности. В действительности, многие керамические материалы, используемые для теплоизоляции, содержат большие количества пор. Перенос тепла через пустое пространство обычно медленный и неэффективный. Внутренние поры, как правило, заполнены воздухом, теплопроводность которого исключительно низкая (примерно 0,02 Вт/м·К). Конвекция же газа внутри поры тоже сравнительно неэффективна.

Контрольный вопрос 17.3

Теплопроводность монокристаллов, изготовленных из керамических материалов, обычно несколько больше, чем у поликристаллических материалов. Объясните, почему это так.

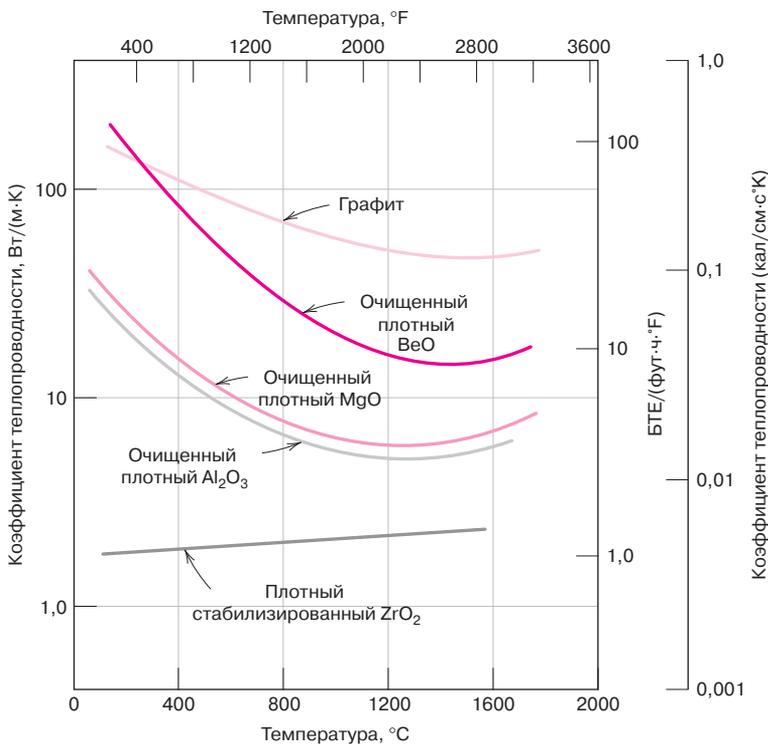


Рис. 17.5. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для ряда керамических материалов. (Займствовано из *W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlamm, Introduction to Ceramics, 2 edition, 1976, John Wiley & Sons, New York.*)

Полимеры

Как видно из табл. 17.1, коэффициенты теплопроводности полимерных материалов по порядку величины близки к $0,3 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Перенос тепловой энергии в этих материалах осуществляется через вибрационные и ротационные движения цепных молекул. Величина коэффициента теплопроводности зависит от степени кристалличности материала. Теплопроводность полимеров, обладающих высокой степенью кристалличности и упорядоченной структурой выше, чем эквивалентных аморфных материалов. Этот эффект обусловлен более эффективной координацией вибраций молекулярных цепей, находящихся в кристаллическом состоянии.

Полимеры часто используют как теплоизоляционные материалы, что обусловлено их низкой теплопроводностью. Как и в случае керамик, теплоизоляционные свойства полимеров могут быть еще более усилены, если в материале содержится большое число мелких пор, которые обычно создаются при вспенивании в процессе полимеризации (раздел 13.15). Для изготовления чашек для питья и теплоизоляции тары часто используют вспененный полистирол (известный под торговой маркой *Styrofoam*).

Контрольный вопрос 17.4

Какой из двух полимеров — линейный полиэтилен ($\bar{M}_n = 450\,000 \text{ г}/\text{моль}$) или слегка разветвленный полиэтилен ($\bar{M}_n = 650\,000$) обладает более высоким коэффициентом теплопроводности? Объясните, почему.

Подсказка: вы можете обратиться к разделу 4.11.

Контрольный вопрос 17.5

Объясните, почему в холодные дни металлические дверные ручки в автомобилях на ощупь кажутся холоднее, чем пластмассовое рулевое колесо, хотя температура обоих предметов одинакова.

17.5. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ (ТЕРМИЧЕСКИЕ) НАПРЯЖЕНИЯ

температурные напряжения

Температурные (или термические) **напряжения** возникают в теле вследствие изменения температуры. Понимание причин и природы этих напряжений важно, поскольку они могут приводить к разрушению или нежелательным пластическим деформациям изделия.

Напряжения, возникающие из-за ограничения теплового расширения или сжатия

Рассмотрим однородный и изотропный твердый стержень, который однородно нагревается или охлаждается, т. е. в нем отсутствуют температурные градиенты. Если этот стержень свободен, то в нем не возникает никаких напряжений. Если, однако, перемещение стержня в осевом направлении ограничено жесткими стенками, то в нем возникают температурные напряжения.

Величина температурных напряжений σ , возникающих при изменении температуры от T_0 до T_f , выражается следующим образом:

$$\sigma = E\alpha_l(T_f - T_0) = E\alpha_l\Delta T, \quad (17.8)$$

Зависимость температурных напряжений от модуля упругости, линейного коэффициента температурного расширения и изменений температуры

где E — модуль упругости; α_l — линейный коэффициент термического расширения.

При нагревании ($T_f > T_0$) возникают сжимающие напряжения ($\sigma < 0$), поскольку внешние стенки ограничивают расширение стержня. Если же стержень охлаждается ($T_f < T_0$), то создаются растягивающие напряжения ($\sigma > 0$). Напряжения, рассчитываемые по уравнению (17.8), в точности равны тем напряжениям, которые требуется приложить, чтобы вернуть стержень к его исходной длине путем сжатия (или растяжения), если бы он мог при заданном перепаде температур (от T_0 до T_f) свободно расширяться или сжаться.

ЗАДАЧА 17.1. Расчет температурных напряжений, возникающих при нагревании

Латунный стержень используется таким образом, что положение его концов жестко фиксировано. При комнатной температуре — 20 °C (68 °F) — напряжения в стержне отсутствуют. До какой температуры можно нагреть стержень, чтобы сжимающие напряжения достигли уровня 172 МПа (25 000 фунт/дюйм²)? Модуль упругости примите равным 100 ГПа (14,6·10⁶ psi).

Решение

Для решения поставленной задачи следует воспользоваться уравнением (17.8), полагая заданные напряжения 172 МПа отрицательными. Начальная температура $T_0 = 20$ °C; линейный коэффициент термического расширения, согласно данным, приведенным в табл. 17.1, равен $20,0 \cdot 10^{-6}$ (°C)⁻¹. Тогда, решая указанное уравнение относительно T_f , получим

$$\begin{aligned} T_f &= T_0 - \frac{\sigma}{E\alpha_l} = \\ &= 20 \text{ °C} - \frac{-172 \text{ МПа}}{(100 \cdot 10^3 \text{ МПа}) [20 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}]} = \\ &= 20 \text{ °C} + 86 \text{ °C} = 106 \text{ °C} (223 \text{ °F}). \end{aligned}$$

Напряжения, обусловленные температурными градиентами

При нагревании или охлаждении твердого тела в нем возникает распределение температур, которое зависит от размеров и формы тела, теплопроводности материала и скорости изменения температуры. Вследствие возникновения градиентов температуры в объеме тела в нем появляются температурные напряжения, которые обычно вызываются слишком быстрым нагреванием или охлаждением, когда изменения температуры в наружных областях происходят гораздо быстрее, чем внутри тела. Неоднородные изменения размеров ограничивают свободное расширение или сжатие соседних областей в объеме тела. Например, при нагревании оболочка оказывается горячее, чем внутренние объемы, и поэтому расширяется сильнее, чем внутренние части тела. Отсюда возникают сжимающие напряжения, которые уравниваются растягивающими напряжениями наружных слоев. Обратная ситуация между соотношениями температур внутренних и наружных слоев возникает при быстром охлаждении, так что оболочка оказывается под действием растягивающих напряжений.

Термический удар в хрупких материалах

Температурные напряжения, возникшие в пластичных металлах и полимерах, могут ослабляться путем пластических деформаций. Однако отсутствие пластичности большинства керамик усиливает вероятность хрупкого разрушения, происходящего под воздействием температурных напряжений. Быстрое охлаждение хрупких тел в большей степени способно привести к температурному удару, чем быстрое нагревание, поскольку в этом случае напряжения наружных слоев оказываются растягивающими. Как уже говорилось (раздел 9.6), возникновение трещин и их распространение вглубь изделия более вероятно, когда на него налагаются растягивающие напряжения.

Способность материала противостоять такому механизму разрушения характеризуется термином *сопротивление температурному удару*. Для быстро охлаждаемых керамических тел сопротивление температурному удару наиболее высоко у тех материалов, которые обладают наибольшим пределом прочности σ_f и высокой теплопроводностью, а также небольшим модулем упругости и низким линейным коэффициентом температурного расширения.

Сопротивление температурному удару многих материалов рассматриваемого типа может быть приближенно оценено характерным параметром сопротивления температурному удару (*TSR*), который выражается следующим образом:

$$TSR \cong \sigma_f k / E \alpha_l \quad (17.9)$$

Температурный удар можно предотвратить путем изменения наружных условий, т. е. изменяя скорость охлаждения или нагревания с тем, чтобы минимизировать температурные градиенты в изделии. Модификация характеристик материала, входящих в уравнение (17.9), также позволяет повысить сопротивление материала температурному удару. Из тех параметров, которые входят в уравнение (17.9), наиболее просто изменить и проконтролировать линейный коэффициент термического расширения. Например, обычное силикатное стекло с его коэффициентом температурного расширения, равным $9 \cdot 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$ весьма чувствительно к температурным ударам, что хорошо известно тем, кто когда-либо имел дело с кухней. Но если в таком стекле снизить содержание CaO и Na_2O , заместив их эквивалентным количеством

Определение параметра, характеризующего сопротивление температурному удару

B_2O_3 , то получится боросиликатное стекло (Пирекс), у которого линейный коэффициент температурного расширения гораздо ниже и составляет всего $3 \cdot 10^{-6} (^\circ C)^{-1}$. Этот материал вполне пригоден для любых циклов нагревания и охлаждения, используемых для приготовления пищи.

Введение в материал большого количества крупных пор или второй фазы, обладающей пластичностью, также может повысить сопротивление материала температурным ударам. Оба указанных приема способствуют подавлению распространения трещин, возникших вследствие температурных напряжений.

Часто бывает необходимо для улучшения механических и оптических свойств керамических материалов устранить возникающие в них температурные напряжения. Это может быть достигнуто путем отжига — высокотемпературной обработки, что обсуждалось в отношении стекла в разделе 14.7.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Теплоемкость

В этой главе рассматриваются явления поглощения тепла, температурного расширения и теплопроводности — три основных теплофизических процесса.

Теплоемкость — это количество тепла, которое требуется для повышения температуры моля вещества на один градус, если отнести это количество в единице массы вещества, то соответствующая величина называется удельной теплоемкостью. Большая часть энергии, поглощаемая веществом, затрачивается на увеличение энергии вибрационных колебаний атомов. Поглощение энергии, связанное с другими механизмами (например, увеличением кинетической энергии свободных электронов), обычно несущественно.

Для многих кристаллических тел в области температур, близких к абсолютному нулю, теплоемкость изменяется пропорционально кубу абсолютной температуры. Однако по достижении некоторой характерной температуры — дебаевской температуры — теплоемкость становится практически не зависящей от температуры, принимая значение примерно равное $3R$.

Температурное расширение

Твердые материалы при нагревании обычно расширяются, а при охлаждении сжимаются. Относительное изменение длины при этом пропорционально изменению температуры, а коэффициент пропорциональности называется линейным коэффициентом термического расширения. Расширение тел при нагревании связано с увеличением межатомных расстояний, которое является следствием асимметричного характера зависимости потенциальной энергии от межатомного расстояния вблизи потенциальной ямы на этой зависимости. Чем больше энергия межатомных связей, тем ниже коэффициент температурного расширения.

Теплопроводность

Перенос тепловой энергии от более горячих к более холодным областям в теле называется теплопроводностью. Для стационарного процесса переноса тепла поток энергии пропорционален температурному градиенту вдоль направления переноса тепла; коэффициент пропорциональности называется коэффициентом теплопроводности.

Перенос тепла в твердых телах осуществляется через перемещение электронов и волн, возбуждаемых колебаниями решетки, или фононами. Высокая теплопроводность чистых металлов обусловлена наличием большого количества свободных электронов, а также эффективностью процесса переноса энергии при перемещении этих электронов. В керамиках и полимерах, на-

против, теплопроводность низкая из-за того, количество свободных электронов в этих материалах мало, и доминирует фононная проводимость.

Температурные напряжения

Температурные напряжения в твердых телах возникают вследствие изменений температуры. Они могут привести к разрушению изделия или возникновению нежелательных пластических деформаций. Два основных фактора обуславливают появление температурных напряжений – ограничение свободных деформаций при расширении (сжатии) тела и наличие температурных градиентов в процессах нагревания или охлаждения.

Температурный удар представляет собой разрушение тела из-за чрезмерно высоких температурных напряжений, возникающих при слишком быстром изменении температуры. Из-за того, что керамические материалы – хрупкие, они особенно чувствительны к разрушению этого типа. Сопротивление термическому удару многих материалов пропорционально пределу прочности и коэффициенту теплопроводности и обратно пропорционально модулю упругости и линейному коэффициенту температурного расширения.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Коэффициент теплопроводности	Теплоемкость
Линейный коэффициент температурного расширения	Удельная теплоемкость
Температурные напряжения	Фонон
Температурный удар	Фотон

ЛИТЕРАТУРА

Kingery, W.D., Bowen, H. K., and Uhlmann, D. R. , *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapters 12 and 16.

Rose, R. M., Shepard, L. A. , and Wulff, J., *The Structure and Properties of Materials*, Vol.

IV, *Electronic Properties*, Wiley, New York, 1966. Chapters 3 and 8.

Ziman, J., “The Thermal Properties of Materials,” *Scientific American*, Vol. 217, No. 3, September 1967, p. 180–188.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Теплоемкость

17.1. Какие затраты энергии необходимы для того, чтобы повысить температуру 5 кг (11,0 фунтов) с 30 до 150 °C (с 68 до 300 °F) перечисленных ниже материалов – алюминия, латуни, оксида алюминия, полипропилена?

17.2. а) Найдите теплоемкость при комнатной температуре следующих материалов – меди, железа, золота и никеля.

б) Сравните полученные результаты между собой. Как можно объяснить различия в значениях теплоемкости сопоставляемых материалов?

17.3. Константа A в уравнении (17.2) равна $(12\pi^4 R/5\theta_D^3)$, где R – газовая постоянная и

θ_D – дебаевская температура в К). Найдите значения θ_D для алюминия, приняв для него величину удельной теплоемкости при 15 К равной 4,60 Дж/(кг·К).

Температурное расширение

17.4. Биметаллическая пластинка составлена из двух металлов, соединенных по длине пластинки. Объясните, как такое устройство может использоваться в термостате для регулирования температуры.

17.5. Металлический стержень длиной 0,4 м (15,7 дюйма) удлинился на 0,48 мм (0,019 дюйма)

при нагревании от 20 до 100 °С (от 68 до 212 °F). Определите величины линейного коэффициента температурного расширения.

17.6. При нагревании металла его плотность уменьшается. Существуют две причины снижения плотности: 1) температурное расширение твердого тела; 2) образование вакансий (раздел 5.2). Рассмотрите с этих позиций поведение образца золота при нагревании. Начальная плотность (при 20 °С) равна 19,320 г/см³:

а) определите плотность при 800 °С, предположив, что уменьшение плотности происходит только из-за температурного расширения;

б) повторите расчеты с учетом того, что при нагревании образовались вакансии. При выполнении расчетов примите, что энергия активации образования вакансий равна 0,98 эВ/атом, и что объемный коэффициент температурного расширения равен $3\alpha_v$.

17.7. Имеется цилиндрический стержень, изготовленный из вольфрама, диаметром 15,025 мм и плита, изготовленная из стали марки 1025, в которой проделано круглое отверстие диаметром 15,000 мм. До какой температуры следует нагреть стержень и плиту, чтобы стержень мог пройти в отверстие? Начальная температура составляет 25 °С.

Теплопроводность

17.8. а) Рассчитайте стационарный тепловой поток, проходящий через лист латуни толщиной 7,5 мм (0,30 дюйма), если температура с одной стороны листа поддерживается равной 150, а с другой 50 °С (302 и 122 °F).

б) Каковы потери тепла за час, если площадь листа составляет 0,5 м² (5,4 фут²)?

в) Какими будут потери тепла, если бронзовый лист заменить на такой же по размерам лист из силикатного стекла?

г) Рассчитайте, какими будут потери тепла, если увеличить толщины латунного листа до 15 мм (0,59 дюйма)?

17.9. Кратко объясните, почему теплопроводность кристаллических тел выше, чем аморфных.

17.10. а) Кратко объясните, почему пористость способствует снижению коэффициента теплопроводности керамических и полимерных материалов, делая их более привлекательными для теплоизоляции.

б) Кратко объясните, как степень кристалличности влияет на теплопроводность полимерных материалов и с чем связан этот эффект.

17.11. Для каждой из указанных ниже пар материалов определите, какой из материалов в паре обладает большей теплопроводностью. Обоснуйте ваше решение.

а) Чистое серебро или серебро марки «стерлинг» (содержащее 92,5 %вес. серебра и 7,5 %вес. меди).

б) Линейный синдиотактический поливинилхлорид (со степенью полимеризации 1000) или линейный синдиотактический полистирол (также со степенью полимеризации 1000).

17.12. Нестационарный тепловой поток может быть описан следующим дифференциальным уравнением в частных производных:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2},$$

где D_T — коэффициент температуропроводности.

Это уравнение представляет собой аналог второго закона Фика для диффузии (уравнение (6.46)). Коэффициент температуропроводности выражается следующим образом:

$$D_T = k/\rho c_p.$$

В этом выражении k , ρ и c_p — коэффициенты теплопроводности, плотности и теплоемкости при постоянном давлении, соответственно.

а) В каких единицах выражается коэффициент D_T в системе СИ?

б) Найдите значения D_T для меди, латуни, оксида магния, плавленого кварца, полистирола и полипропилена. Значения плотности возьмите из табл. Б1 Приложения Б.

Примечание: плотность оксида магния составляет 3,58 г/см³.

Температурные напряжения

17.13. а) Кратко объясните, почему при быстром охлаждении или нагревании в материале возникают температурные напряжения.

б) Какова природа напряжений, возникающих на поверхности изделия при охлаждении?

в) Какова природа напряжений, возникающих на поверхности изделия при нагревании?

17.14. Стальная проволока растягивается под действием напряжения 70 МПа (10 000 psi) при 20 °С (68 °F). Если длина проволоки поддерживается постоянной, то до какой температуры необходимо ее нагреть, чтобы понизить напряжения до 17 МПа (2500 psi)?

17.15. Цилиндрический стержень, изготовленный из меди длиной 150 мм и диаметром 10 мм, нагревается от 20 до 160 °С. При этом его концы жестко заделаны в опоры. Определите, как при этом изменится диаметр стержня.

Вы можете обратиться к табл. 7.1.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Температурное расширение

17.ТР1. Железнодорожный рельс изготовлен из стали марки 1025. Он должен быть уложен и использоваться в течение года при средней температуре 4 °С (40 °F). Допустимый зазор между рельсами стандартной длины 11,9 м (39 футов) составляет 5,4 мм (0,21 дюйма). Какой может быть максимальная температура эксплуатации, при которой еще не возникают температурные напряжения?

Температурные напряжения

17.ТР2. Уравнение (17.9) для оценки сопротивления температурному удару справедливо при сравнительно невысоких скоростях теплопередачи. Если скорость охлаждения велика, то макси-

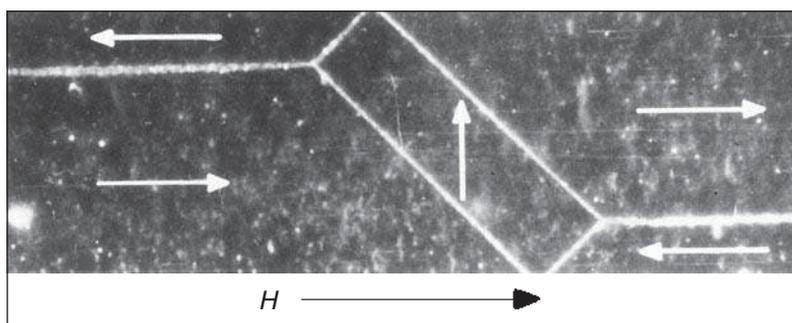
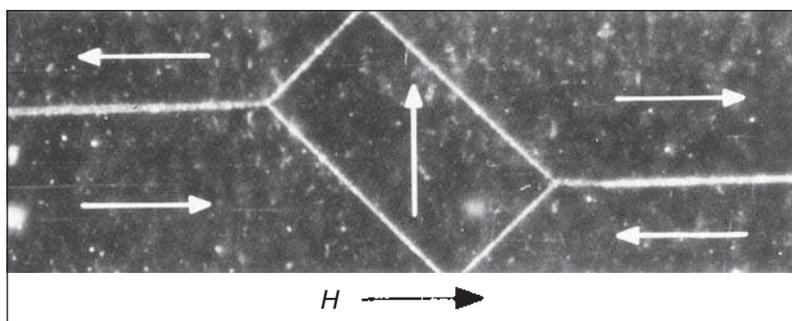
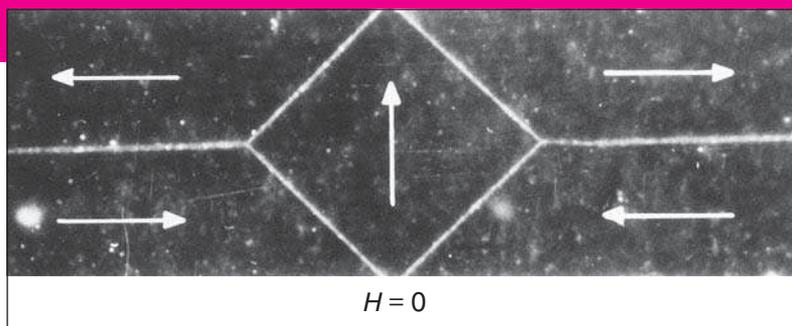
мально допустимые перепады температуры ΔT_f , которые изделие может выдержать без опасности наступления температурного удара, приближенно вычисляется по формуле

$$\Delta T_f \cong \frac{\sigma_f}{E\alpha_t},$$

где σ_f – предел прочности.

Используя данные табл. Б.2, Б.4 и Б.6 (из приложения Б), определите значения ΔT_f для силикатного стекла, боросиликатного стекла (Пирекса), оксида алюминия (чистоты 96%) и арсенида галлия в направлении $\langle 100 \rangle$ и ориентации $\{100\}$, вырезанного в указанном направлении.

Глава 18. Магнитные свойства



На микрофотографии монокристалла железа видны магнитные домены и изменение их формы при наложении магнитного поля H . Направление намагнитченности каждого домена показано стрелкой. Домены, ориентированные выгодно по отношению к направлению поля, увеличиваются в объеме за счет уменьшения объема невыгодно ориентированных доменов. (Микрофотография любезно предоставлена *General Electric Research Laboratory*.)

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ?

Понимание механизма, объясняющего постоянные магнитные свойства некоторых веществ, может позволить нам специально создавать материалы с определенными магнитными свойствами. Например, в задаче на технологические расчеты 18.1 рассмотрено, каким образом можно изменять свойства магнитной керамики путем варьирования ее химического состава.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Определите намагниченность ряда веществ, если дана их магнитная восприимчивость и известна величина приложенного магнитного поля.
2. Исходя из представлений об электронном строении вещества, определите и кратко опишите два источника магнитного момента в веществе.
3. Кратко объясните природу и источники а) диамагнетизма; б) парамагнетизма; в) ферромагнетизма.
4. Исходя из представлений об особенностях кристаллической структуры, объясните природу ферромагнетизма в кубических кристаллах ферритов.
5. а) Опишите явление магнитного гистерезиса; б) объясните, почему гистерезис наблюдается в ферромагнитных и ферримагнитных материалах; в) объясните, почему эти материалы могут использоваться для изготовления постоянных магнитов.
6. Опишите характерные магнитные свойства мягких и жестких магнитных материалов.
7. Опишите явление сверхпроводимости.

18.1. ВВЕДЕНИЕ

Явление магнетизма состоит в том, что некоторые вещества могут притягивать или отталкивать другие вещества или воздействовать на них. Это явление известно тысячи лет. Однако понимание принципов и механизмов, лежащих в основе этого явления, которые бы объяснили феномен магнетизма, довольно сложно и включает некоторые весьма тонкие моменты, так что полное понимание магнетизма ускользало от ученых вплоть до недавнего времени.

Многие современные технические устройства основываются на использовании явления магнетизма и применении магнитных материалов. К их числу относятся силовые электрогенераторы и трансформаторы, электродвигатели, радио и телевидение, телефоны, компьютеры, звуко- и видеовоспроизводящие системы.

Магнитные свойства проявляют такие хорошо известные вещества, как железо, некоторые стали, а также природные рудные залежи. Не столь хорошо известно, однако, что на любое вещество в большей или меньшей степени воздействует магнитное поле.

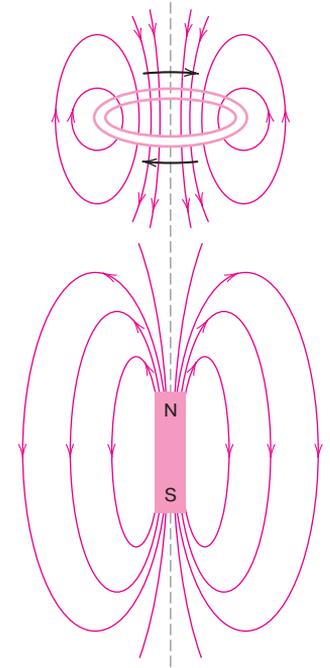
В настоящей главе дается краткое описание происхождения магнитных полей, обсуждаются различные векторные величины, связанные с магнитными полями, описываются параметры, характеризующие магнитные свойства, и рассматриваются такие явления, как диа-, пара-, ферро- и ферримагнетизм. Кроме того, приводятся примеры магнитных материалов, и описывается явление сверхпроводимости.

18.2. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Магнитный диполь

Магнитные силы возникают как следствие движения электрически заряженных частиц. Эти силы вторичны по отношению к электростатическим силам, которые обычно являются доминирующими. Удобно рассматривать магнитные силы с точки зрения полей. При этом рисуют воображаемые силовые линии, которые показывают направление действия этих сил вблизи источника. Структура магнитного поля изображается силовыми линиями. Силовые линии вокруг витка с электрическим током и намагниченного стержня изображены на рис. 18.1.

Рис. 18.1. Линии, показывающие структуру магнитного поля вокруг витка с током и намагниченного стержня



Было установлено, что в магнитных веществах существуют магнитные диполи, в некотором отношении подобно тому, как существуют электрические диполи (раздел 12.19). Магнитные диполи можно рассматривать как маленькие постоянные магниты, обладающие северным и южным полюсами, которые играют ту же роль, что положительные и отрицательные заряды в электрических диполях. При настоящем рассмотрении моменты магнитных диполей будут показаны стрелками, как это изображено на рис. 18.2.

На магнитные диполи магнитное поле действует таким же образом, как электрическое поле действует на электрические диполи (рис. 12.30). При наличии магнитного поля само это поле создает момент, который стремится ориентировать диполь определенным образом. Известный пример такого эффекта — это поворот магнитной стрелки в компасе в соответствии с направлением магнитных силовых линий Земли.

Векторы магнитного поля

Прежде чем обсуждать происхождение магнитных моментов в твердых материалах, рассмотрим метод описания магнитного поля, основанный на понятиях векторов поля. Приложенное внешнее магнитное поле характеризуют величиной **напряженности магнитного поля** и обозначают символом H .

Если магнитное поле создается с помощью цилиндрической катушки (т. е. соленоида), состоящей из N плотно намотанных витков, длина витков катушки равна l и через нее пропущен ток величиной I , то напряженность магнитного поля выражается следующим образом:

**напряженность
магнитного поля**

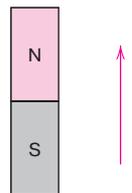


Рис. 18.2. Стрелка обозначает магнитный момент

$$H = NI/l. \quad (18.1)$$

Схема, показывающая устройство такой катушки, показана на рис. 18.3, а. Магнитное поле, создаваемое витком тока либо намагниченным стержнем на рис. 18.1, описывается величиной H . Размерность напряженности поля H — (А-виток)/м или просто А/м.

Магнитная индукция (иногда называемая также **плотностью магнитного потока**), обозначаемая символом B , представляет собой напряженность внутреннего поля, возникающего в веществе, находящемся во внешнем поле напряженностью H . Значения B выражаются в Тесла (или Вебер/м², Вб/м²). Обе величины, и B , и H представляют собой вектора, поскольку определяются не только величиной, но и направлением в пространстве.

Напряженность магнитного поля и магнитная индукция связаны соотношением

$$B = \mu H. \quad (18.2)$$

Параметр μ называется **магнитной проницаемостью**; это индивидуальная характеристика вещества, находящегося в магнитном поле напряженностью H , в котором измеряется величина B , как это показано на рис. 18.3, б.

Магнитная проницаемость выражается в Веберах/А·м (Вб/(А·м), или в Генри/м (Гн/м).

Для вакуума соотношение (18.2) принимает вид:

$$B_0 = \mu_0 H, \quad (18.3)$$

где μ_0 — проницаемость вакуума, универсальная константа, равная $4\pi \cdot 10^{-7}$ ($1,257 \cdot 10^{-6}$) Гн/м. Величина B_0 представляет магнитную индукцию в вакууме, как это показано на рис. 18.3, а.

Для описания магнитных свойств материала могут использоваться различные параметры, один из которых — отношение магнитной проницаемости данной среды к проницаемости вакуума, или

$$\mu_r = \mu/\mu_0, \quad (18.4)$$

где величина μ_r называется **относительной проницаемостью**; это безразмерная величина.

Магнитная проницаемость или относительная магнитная проницаемость материала является мерой того, в какой степени данный материал может быть намагничен, т. е. того, каким в веществе будет поле B , вызванное воздействием внешнего магнитного поля H .

Напряженность магнитного поля в катушке — влияние числа витков, тока и длины катушки

магнитная индукция
плотность магнитного потока

Магнитная индукция в веществе — зависимость от магнитной проницаемости и напряженности магнитного поля

магнитная проницаемость!

Магнитная индукция в вакууме

Определение относительной магнитной проницаемости

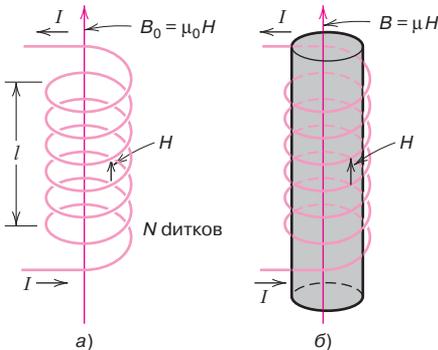


Рис. 18.3. а — напряженность магнитного поля H , создаваемого цилиндрической катушкой, зависит от проходящего через нее тока I , числа витков N и длины катушки l , как это представляется уравнением (18.1). Плотность магнитного потока B_0 в вакууме равна $\mu_0 H$, где μ_0 — магнитная проницаемость вакуума, равная $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; б — плотность магнитного потока B в твердом теле равна μH , где μ — магнитная проницаемость этого твердого тела. (Заимствовано из A.G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.)

намагниченность

Магнитная индукция как функция напряженности магнитного поля и намагниченности вещества

Еще одна характеристика магнитных свойств — **намагниченность** M , определяется соотношением:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M. \quad (18.5)$$

При приложении внешнего поля H магнитные моменты в веществе стремятся ориентироваться по направлению этого поля и усиливают его собственным магнитным полем. Слагаемое $\mu_0 M$ в уравнении (18.5) отражает этот вклад.

Намагниченность материала — зависимость от восприимчивости и напряженности магнитного поля

Величина M пропорциональна напряженности внешнего поля:

$$M = \chi_m H. \quad (18.6)$$

магнитная восприимчивость

Соотношение между магнитной восприимчивостью и относительной магнитной проницаемостью

Величина χ_m , входящая в последнее соотношение, называется **магнитной восприимчивостью**, которая является безразмерной величиной¹.

Магнитная восприимчивость и относительная магнитная проницаемость связаны простым соотношением:

$$\chi_m = \mu_r - 1. \quad (18.7)$$

Существует аналогия между диэлектрическими характеристиками материала и рассмотренными выше параметрами магнитных свойств. Величины B и H аналогичны, соответственно, диэлектрическому смещению D и напряженности электрического поля E , а проницаемость μ аналогична по смыслу диэлектрической проницаемости ϵ (ср. уравнения (18.2) и (12.30)). Также существует прямая аналогия между намагниченностью M и поляризацией P (ср. уравнения (18.5) и (12.31)).

Использование единиц, характеризующих магнитные свойства вещества, может привести к недоразумениям, поскольку параллельно используются две системы единиц.

Одна из них — это международная система СИ (рационализированная система метр–килограмм–секунда). Другая система основана на единицах СГС (сантиметр–грамм–секунда).

Размерность величин в обеих системах единиц и правила пересчета приведены в табл. 18.1

Таблица 18.1. Размерность магнитных величин и правила пересчета между системами СИ и СГС

Величина	Обозначение	Единицы в системе СИ		Единицы в системе СГС	Правило пересчета
		производные	первичные		
Магнитная индукция	B	Тесла ($\text{Вб}/\text{м}^2$) ^a	кг/(с·К)	Гаусс	$1 \text{ Вб}/\text{м}^2 = 10^4 \text{ Гаусс}$
Напряженность магнитного поля	H	А-виток/м	К/(м·с)	Эрстед	$1 \text{ А-виток}/\text{м} = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Эрстед}$
Намагниченность	M (СИ), I (СГС)	А-виток/м	К/(м·с)	Максвелл/см ²	$1 \text{ А-виток}/\text{м} = 10^{-3} \text{ Максвелл}/\text{см}^2$
Проницаемость вакуума	μ_0	Гн/м ^b	(кг·м)/К ²	Безразмерная	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн}/\text{м} = 1 \text{ ед. СГС}$
Относительная проницаемость	μ_r (СИ), μ' (СГС)	Безразмерная	Безразмерная	Безразмерная	$\mu_r = \mu'$
Восприимчивость	χ_m (СИ), χ' (СГС)	Безразмерная	Безразмерная	Безразмерная	$\chi_m = 4\pi\chi'$

^a — 1 Вебер = 1 В·с; ^b — 1 Генри = 1 Вб/А.

¹ Используемая здесь величина χ_m относится к единице объема. В системе единиц СИ произведение χ_m на напряженность поля H представляет собой намагниченность, отнесенную к единице объема (м^3) материала.

Природа магнитного момента

Макроскопические магнитные свойства материала являются проявлением *магнитных моментов* отдельных электронов. Некоторые из теорий, предлагаемых для объяснения причин магнетизма в материалах, довольно сложны и требуют для понимания использования квантово-механических представлений, что лежит за пределами задач данной книги. Поэтому мы даем упрощенное представление о природе магнетизма, без каких-либо подробностей.

Каждый электрон в атоме обладает магнитным моментом, происхождение которого связано с двумя причинами. Во-первых, электрон осуществляет орбитальное движение относительно ядра, т. е. он представляет собой движущийся заряд, так что движение электрона может рассматриваться как виток с током, который создает магнитное поле и микроскопический магнитный момент, как это схематично показано на рис. 18.4, *а*. Во-вторых, каждый электрон обладает спином, который можно рассматривать как вращение электрона вокруг своей оси. Это служит дополнительным источником появления магнитного момента, направленного вдоль оси вращения (рис. 18.4, *б*). Этот спиновый магнитный момент может быть направлен только либо «вверх», либо «вниз». Таким образом, каждый электрон в атоме может рассматриваться как микроскопический магнит, обладающий постоянными орбитальным и спиновым магнитными моментами.

Основной единицей магнитного момента является введенный Н. Бором **магнетон Бора** μ_B , который равен $9,27 \cdot 10^{-24}$ А·м². Спиновый магнитный момент для каждого электрона в атоме равняется $\pm \mu_B$ (знак «плюс» отвечает направлению «вверх», знак «минус» — направлению «вниз»). Далее, орбитальные магнитные моменты равны $m_l \mu_B$, где m_l — магнитные квантовые числа электрона (рассматривавшиеся в разделе 2.3).

В каждом отдельном атоме орбитальные моменты некоторых электронов могут попарно компенсировать друг друга, давая в сумме ноль. Это же относится и к спиновым моментам. Например, спиновый момент электрона со спином «вверх» полностью компенсирует момент другого электрона со спином «вниз». Полный магнитный момент атома представляет собой сумму магнитных моментов всех его электронов, причем здесь суммируются и орбитальные и спиновые моменты. При этом учитывается взаимная компенсация тех или иных моментов. Если в атоме полностью заполнены все оболочки, то вся совокупность электронов обладает нулевым магнитным моментом, как орбитальным, так и спиновым. Поэтому вещества, состоящие из таких атомов, не могут обладать постоянной намагниченностью. К этой категории относятся все благородные (инертные) газы, а также многие ионные соединения.

Ниже будут обсуждены различные типы магнетизма — диа-, пара- и ферромагнетизм; антиферромагнетизм и ферримагнетизм будут рассматриваться как подклассы ферромагнетизма. В любом веществе наблюдается магнетизм хотя бы одного из этих типов. Фактически наблюдаемое поведение вещества определяется тем, каким образом электроны (т. е. атомные магнитные диполи) реагируют на приложенное внешнее магнитное поле.

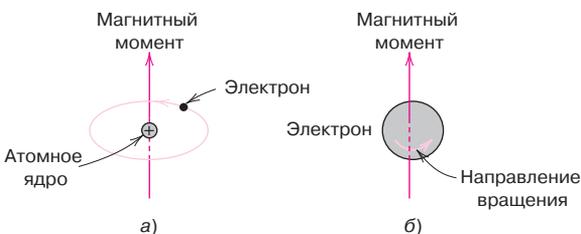


Рис. 18.4. Возникновение магнитного момента, обусловленного (а) орбитальным движением электрона; (б) спиновым «вращением» электрона

магнетон Бора

18.3. ДИАМАГНЕТИЗМ И ПАРАМАГНЕТИЗМ

диамагнетизм

Диамагнетизм представляет собой очень слабую форму магнетизма, при которой намагниченность сохраняется, только пока действует внешнее магнитное поле. Магнетизм такого типа возникает вследствие изменения орбитального движения электронов при наложении внешнего магнитного поля. Величина индуцированного магнитного момента чрезвычайно мала, а момент направлен в сторону, противоположную направлению внешнего поля. Поэтому относительная проницаемость μ , оказывается меньше единицы (хотя и не намного), а знак магнитной восприимчивости — отрицательный. Это означает, что величина индукции магнитного поля B в диамагнитном твердом теле меньше, чем была бы в вакууме. Объемная восприимчивость χ_m диамагнитных твердых тел составляет величины порядка 10^{-5} . Если образец, изготовленный из диамагнитного материала, поместить между полюсами сильного электромагнита, то он будет выталкиваться туда, где магнитное поле слабее.

На рис. 18.5, *a* схематично показана конфигурация атомных магнитных моментов диамагнитного материала при отсутствии и при наложении внешнего поля. Стрелки на этом рисунке показывают магнитные моменты атомов, созданных моментами всех электронов атома (см. обсуждение выше).

Зависимость B от внешнего поля H для вещества, проявляющего диамагнитные свойства, показана на рис. 18.6.

В табл. 18.2 приведены значения восприимчивости некоторых диамагнитных веществ. Диамагнетизм присутствует во всех веществах. Но это настолько слабый эффект, что он может быть обнаружен только при полном отсутствии всех других типов магнетизма. Эта разновидность магнитных явлений почти не имеет практического значения.

В некоторых веществах каждый атом обладает постоянным магнитным моментом вследствие неполной взаимной компенсации электронных спинов и/или орбитальных магнитных моментов. В отсутствие внешнего магнитного поля ориентация этих атомных магнитных моментов носит случайный характер, так что образец в целом не обладает магнитными свойствами. Магнитные моменты могут свободно вращаться, и явление **парамагнетизма** возникает тогда, когда они под воздействием внешнего поля принимают преимущественную ориентацию в направлении поля, как показано на рис. 18.5, *б*. Магнитные моменты разных атомов ведут себя независимо друг от друга, так что какое-либо взаимодействие между соседними диполями отсутствует. Поскольку диполи ориентируются в направлении внешнего поля, они усилива-

парамагнетизм

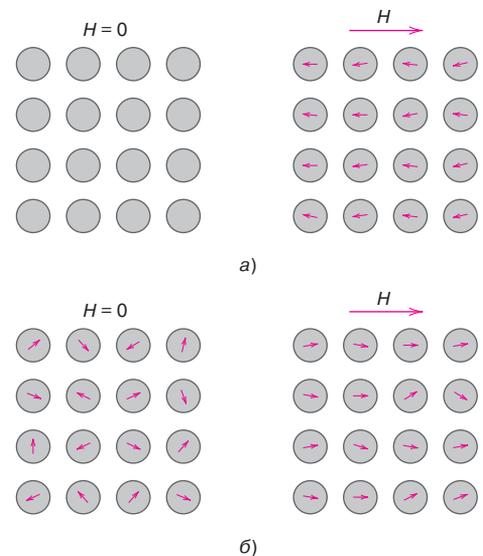


Рис. 18.5. *a* — конфигурация атомных магнитных моментов в диамагнитном веществе в отсутствие и при наложении внешнего магнитного поля. В отсутствие внешнего поля магнитные моменты равны нулю. При наложении поля возникают магнитные моменты, ориентированные в направлении, обратном направлению поля; *б* — конфигурация атомных магнитных моментов в парамагнитном веществе в отсутствие и при наложении внешнего магнитного поля

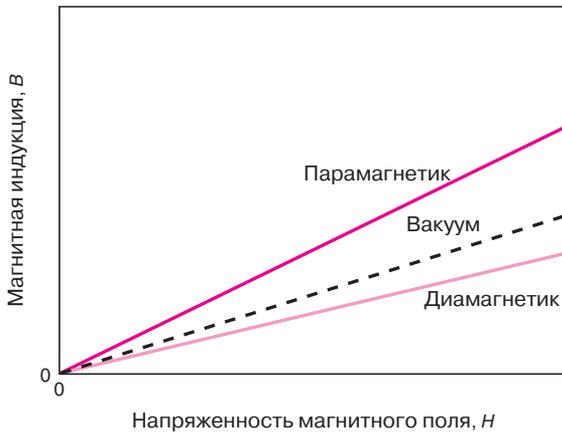


Рис. 18.6. Схема, иллюстрирующая зависимость магнитной индукции B от напряженности магнитного поля H для диа- и парамагнитных твердых тел

ют его, и это отвечает значениям относительной проницаемости μ , большим единицы, и сравнительно небольшим, но положительным значениям магнитной восприимчивости. Значения восприимчивости для парамагнитных веществ лежат в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-2} (табл. 18.2). Зависимость B от H для парамагнитных веществ схематично представлена на рис. 18.6.

Таблица 18.2. Значения магнитной восприимчивости для диа- и парамагнитных веществ при комнатной температуре

Диамагнетики		Парамагнетики	
Материал	Объемная восприимчивость χ_m (в единицах СИ)	Материал	Объемная восприимчивость χ_m (в единицах СИ)
Оксид алюминия	$-1,81 \cdot 10^{-5}$	Алюминий	$2,07 \cdot 10^{-5}$
Медь	$-0,96 \cdot 10^{-5}$	Хром	$3,13 \cdot 10^{-4}$
Золото	$-3,44 \cdot 10^{-5}$	Хлорид хрома	$1,51 \cdot 10^{-3}$
Ртуть	$-2,85 \cdot 10^{-5}$	Сульфат магния	$3,70 \cdot 10^{-3}$
Кремний	$-0,41 \cdot 10^{-5}$	Молибден	$1,19 \cdot 10^{-4}$
Серебро	$-2,38 \cdot 10^{-5}$	Натрий	$8,48 \cdot 10^{-6}$
Хлорид натрия	$-1,41 \cdot 10^{-5}$	Титан	$1,81 \cdot 10^{-4}$
Цинк	$-1,56 \cdot 10^{-5}$	Цирконий	$1,09 \cdot 10^{-4}$

Диа- и парамагнитные вещества обычно рассматриваются как немагнитные, поскольку магнетизм в них проявляется только в присутствии внешнего магнитного поля. Кроме того, магнитная индукция B в них мало отличается от того значения, которое было бы в вакууме.

18.4. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ

Ряд веществ в отсутствие внешнего поля могут являться постоянными магнитами, проявляя при этом очень большую намагниченность, сохраняющуюся во времени. Эти вещества называют **ферромагнитными**. Такие свойства наблюдается у переходных металлов — железа, кобальта, никеля, и некоторых редкоземельных металлов, например гадолиния (Gd).

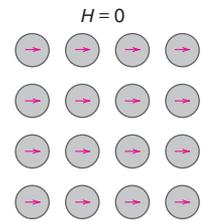
Для таких ферромагнитных веществ магнитная восприимчивость может достигать значения 10^6 . Соответственно $H \ll M$ и из уравнения (18.5) следует, что

$$B \cong \mu_0 M. \quad (18.8)$$

ферромагнетизм

Соотношение между магнитной индукцией и намагниченностью для ферромагнитных веществ

Рис. 18.7. Схема, иллюстрирующая взаимную ориентацию атомных магнитных моментов в ферромагнитных веществах, которая существует даже в отсутствии внешнего магнитного поля



Постоянные магнитные моменты в ферромагнитных веществах обусловлены атомными магнитными моментами, создаваемыми в основном спинами электронов, не компенсирующими друг друга вследствие определенной электронной структуры атома. Вклад орбитального магнитного момента в магнетизм таких веществ обычно мал по сравнению со спиновым моментом. В ферромагнитных веществах парные взаимодействия приводят к возникновению ненулевых суммарных спиновых магнитных моментов соседних атомов, которые ориентируются параллельно друг другу даже в отсутствии внешнего поля.

Это явление схематично показано на рис. 18.7.

Происхождение этих парных сил не вполне понятно, но полагают, что оно обусловлено электронной структурой металла. Это взаимное параллельное выстраивание спинов существует в довольно больших областях в кристалле, называемых **доменами** (см. раздел 18.7).

Максимально возможная намагниченность, или **намагниченность насыщения** M_s , в ферромагнитных веществах достигается тогда, когда все магнитные моменты в образце ориентируются по направлению действия магнитного поля. Этому отвечает и соответствующая магнитная индукция насыщения B_s .

Намагниченность насыщения равна произведению полного магнитного момента каждого атома на концентрацию атомов в веществе. Для железа, кобальта и никеля полный магнитный момент атома составляет 2,22, 1,72 и 0,60 магнетона Бора, соответственно.

**Домен
намагниченность
насыщения**

ЗАДАЧА 18.1. Расчет намагниченности насыщения и предельного значения магнитной индукции для никеля.

Рассчитайте (а) намагниченность насыщения и (б) предельное значение магнитной индукции для никеля, плотность которого равна $8,90 \text{ г/см}^3$.

Решение

а) Намагниченность насыщения для никеля.

Намагниченность насыщения представляет собой магнитный момент атома в магнетонах Бора μ_B на атом (как сказано выше, для никеля эта величина равна 0,60), умноженный на магнетон Бора μ_B и на число атомов N в 1 м^3 вещества, или

$$M_s = 0,60\mu_B N. \quad (18.9)$$

Число атомов в 1 м^3 определяется плотностью ρ вещества, молярной массой A_{Ni} и числом Авогадро N_A и вычисляется следующим образом:

$$N = \frac{\rho N_A}{A_{Ni}} = \frac{(8,90 \cdot 10^6)(6,02 \cdot 10^{23})}{58,71} = 9,13 \cdot 10^{28} \text{ атом/м}^3. \quad (18.10)$$

Тогда окончательно имеем следующее решение задачи:

$$M_s = 0,60(9,27 \cdot 10^{-24})(9,13 \cdot 10^{28}) = 5,1 \cdot 10^5 \text{ А/м.}$$

б) Предельное значение магнитной индукции находим из уравнения 18.8 как:

$$B_s = \mu_0 M_s = 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot (5,1 \cdot 10^5) = 0,64 \text{ Тесла.}$$

Намагниченность
насыщения для никеля

Расчет числа атомов
в единице объема для
никеля

18.5. АНТИФЕРРОМАГНИТИЗМ И ФЕРРИМАГНЕТИЗМ

Антиферромагнетизм

Явление спаривания магнитных моментов соседних атомов или ионов наблюдается и в иных веществах, нежели ферромагнетики. Один из вариантов такого спаривания состоит в антипараллельной (т. е. встречно направленной) ориентации спинов соседних атомов.

Явление антипараллельной ориентации спинов в соседних атомах или ионах называется **антиферромагнетизмом**. Примером вещества, в котором наблюдаются такие свойства, является оксид марганца. Это керамический диэлектрик ионного типа, состоящий из ионов Mn^{2+} и O^{2-} . Суммарный магнитный момент, связанный с ионами O^{2-} , отсутствует, поскольку в них имеет место полная компенсация спиновых и орбитальных моментов. Однако ионы Mn^{2+} обладают суммарным магнитным моментом, который обусловлен преимущественно спинами. Ионы Mn^{2+} уложены в кристаллическую решетку таким образом, что магнитные моменты соседних ионов ориентированы антипараллельно. Этот тип упаковки показан на рис. 18.8. Очевидно, что противоположно направленные моменты компенсируют друг друга, и, как следствие этого, магнитный момент такого вещества в целом равен нулю.

антиферромагнетизм

Ферримагнетизм

В некоторых керамических материалах возможно существование постоянной намагниченности, называемой **ферримагнетизмом**. Макроскопические проявления ферромагнетизма и ферримагнетизма похожи. Различие состоит в происхождении суммарного магнитного момента. Принцип ферримагнетизма иллюстрируется примером кубических ферритов¹. Эти ионные вещества могут быть изображены общей химической формулой MFe_2O_4 , где под M понимается некоторый металл. Прототипом ферритов является соединение Fe_3O_4 — минерал магнетит, называемый также магнитным железняком.

Формула Fe_3O_4 может быть представлена как $Fe^{2+}O^{2-}-(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$, где ионы железа существуют в двух валентных состояниях — положительно заряженных двух- и трехвалентных ионов — в соотношении 1:2. Полный магнитный момент отличен от нуля для каждого из этих ионов и равняется, соответственно, 4 и 5 магнетонам Бора. При этом ион O^{2-} магнитно нейтрален. Существует взаимодействие между ионами железа, ориентирующее магнитные моменты соседних атомов антипараллельно, аналогично тому, как возникает антиферромагнетизм. Однако в ферримагнитных материалах суще-

ферримагнетизм

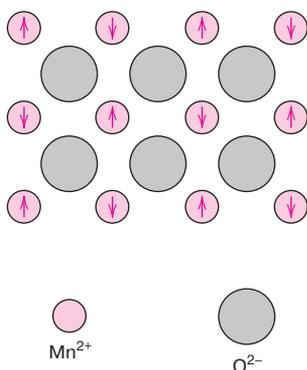
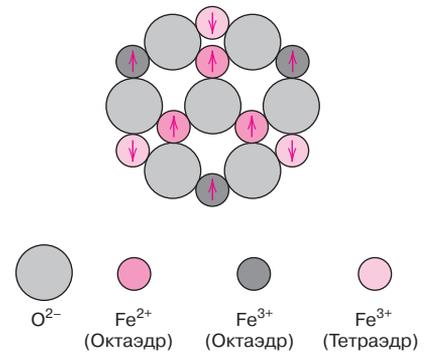


Рис. 18.8. Схема, иллюстрирующая антипараллельную ориентацию спиновых магнитных моментов в антиферромагнитном оксиде марганца

¹ Ферриты как магнитные материалы не следует путать с ферритной формой α -железа, обсуждавшегося в разделе 10.19; на протяжении оставшейся части настоящей главы термин **феррит** относится к магнитной керамике.

феррит

Рис. 18.9. Схема, иллюстрирующая конфигурацию спинового магнитного момента для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в Fe_3O_4 . (Займствовано из *Richard A. Flinn and Paul K. Trojan, Engineering Materials and Their Applications, 4th edition, 1990, John Wiley & Sons.*)



ствует ненулевой суммарный магнитный момент, обусловленный неполной взаимной компенсацией спиновых моментов.

Кубические ферриты имеют кристаллическую структуру так называемой обратной шпинели. По типу симметрии это кубическая структура, подобная структуре шпинели (раздел 3.16). Можно считать, что структура обратной шпинели образована уложенными друг на друга плотноупакованными плоскостями ионов O^{2-} . При этом возможны два типа позиций, в которых находятся катионы железа, как было показано на рис. 3.32. Первый из них — это упаковка с координационным числом 4 (упаковка по типу тетраэдра); при этом каждый ион железа окружен четырьмя ближайшими ионами кислорода. Во втором случае координационное число равно 6 (октаэдрическая структура). В обратной структуре шпинели половина трехвалентных ионов железа (Fe^{3+}) расположена в центрах октаэдров, а вторая половина — в центрах тетраэдров. Все двухвалентные ионы железа (Fe^{2+}) занимают центры октаэдров. Критическим фактором здесь является направление спиновых моментов ионов железа, как это показано на рис. 18.9 и в табл. 18.3. Спиновые моменты всех ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях направлены параллельно друг другу, но они направлены противоположно направлению спиновых моментов таких же ионов в тетраэдрических позициях, которые тоже все направлены параллельно друг другу. Этот результат обусловлен антипараллельным упорядочением магнитных моментов соседних ионов железа. Таким образом, спиновые моменты ионов Fe^{3+} компенсируют друг друга, и не дают вклада в суммарную намагниченность вещества.

Все магнитные моменты ионов Fe^{2+} ориентированы параллельно друг другу. Именно эти моменты обеспечивают суммарную намагниченность вещества (табл. 18.3). Поэтому намагниченность насыщения ферритмагнитного Fe_3O_4 может рассчитываться как произведение магнитных моментов каждого иона Fe^{2+} на концентрацию этих ионов. Это отвечает полностью одинаковой ориентации всех магнитных моментов ионов Fe^{2+} в Fe_3O_4 .

Таблица 18.3. Распределение спиновых магнитных моментов в ионах Fe^{2+} и Fe^{3+} в элементарной ячейке Fe_3O_4 ^a

Катион	Октаэдрическая позиция	Тетраэдрическая позиция	Полный магнитный момент
Fe^{3+}	↑↑↑↑ ↑↑↑↑	↓↓↓↓ ↓↓↓↓	Полная компенсация
Fe^{2+}	↑↑↑↑ ↑↑↑↑	—	↑↑↑↑ ↑↑↑↑

^a Каждая стрелка представляет ориентацию магнитных моментов одного из катионов.

Можно получить кубические ферриты иного композиционного состава путем введения ионов металлов, замещающих некоторые ионы в кристаллической структуре феррита. В химической структуре $M^{2+}O^{2-} - (Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$, под M^{2+} , кроме ионов железа Fe^{2+} , могут фигурировать другие двухвалентные ионы, такие как, например, Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} или Cu^{2+} . Каждый из них обладает суммарным спиновым моментом, отличным от 4. Значения полных спиновых моментов для ряда ионов приведены в табл. 18.4.

Таблица 18.4. Полные спиновые моменты для шести катионов

Катион	Суммарные спиновые моменты (в магнетонах Бора)
Fe^{3+}	5
Fe^{2+}	4
Mn^{2+}	5
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Cu^{2+}	1

Таким образом, варьируя химический состав, можно получать ферриты с различными магнитными свойствами. Например, никелевый феррит имеет формулу $NiFe_2O_4$. Можно также создавать ферриты, используя одновременно ионы нескольких двухвалентных металлов, такие как $(Mn,Mg)Fe_2O_4$, причем соотношение ионов Mn^{2+} и Mg^{2+} может варьироваться; такие соединения называют смешанными ферритами.

Существуют и другие, нежели кубические ферриты, керамические материалы, обладающие ферримагнитными свойствами. К их числу относятся гексагональные ферриты и гранаты. Известны гексагональные ферриты с кристаллической структурой, подобной обратным шпинелям, но не с кубической, а с гексагональной симметрией. Химическая формула этих соединений может быть представлена как $AB_{12}O_{19}$, где A — двухвалентный металл типа бария, свинца или стронция, B — трехвалентный металл, например, алюминий, галлий, хром или железо. Два наиболее известных примера гексагональных ферритов — это $PbFe_{12}O_{19}$ и $BaFe_{12}O_{19}$.

Гранаты имеют очень сложную кристаллическую структуру, которая может быть представлена общей формулой $M_3Fe_5O_{12}$, где M — это ионы редкоземельных элементов, таких как самарий, европий, гадолиний или иттрий. Наиболее известный минерал из этой группы — это иттриевый гранат состава $Y_3Fe_5O_{12}$, иногда обозначаемый как *YIG* (*Yttrium Iron Garnet*).

Намагниченность насыщения в ферримагнитных материалах не такая высокая, как в ферромагнетиках. Однако ферриты, поскольку они представляют собой керамические вещества, являются хорошими изоляторами для электрического тока. В некоторых практических приложениях, таких как высокочастотные трансформаторы, очень важна низкая электропроводность магнитного вещества.

Контрольный вопрос 18.1

Опишите основные общие черты и различия между ферромагнитными и ферримагнитными веществами.

Контрольный вопрос 18.2

В чем состоит различие между структурой шпинели и структурой обратной шпинели?

Подсказка: вы можете обратиться к материалам раздела 3.16.

Намагниченность насыщения ферромагнитного материала (Fe_3O_4)

Расчет числа магнетонов Бора для элементарной ячейки

ЗАДАЧА 18.2. Определение намагниченности насыщения для Fe_3O_4

Рассчитайте величину намагниченности насыщения для Fe_3O_4 , приняв, что каждая элементарная кубическая ячейка содержит 8 ионов Fe^{2+} и 16 ионов Fe^{3+} , а длина ребра ячейки равна 0,839 нм.

Решение

Задача решается таким же способом, что и задача 18.1, за исключением того, что в расчет входит элементарная ячейка, а не атом или ион.

Намагниченность насыщения равна произведению числа магнетонов Бора N' , приходящихся на $1 \text{ м}^3 \text{ Fe}_3\text{O}_4$, на величину самого магнетона Бора, т. е.

$$M_s = N' \mu_B, \quad (18.11)$$

где N' представляет собой число магнетонов Бора, приходящихся на элементарную ячейку n_B , поделенную на объем элементарной ячейки V_C :

$$N' = n_B / V_C. \quad (18.12)$$

Полная намагниченность обусловлена только ионами Fe^{2+} . В каждой ячейке содержится 8 ионов Fe^{2+} и на каждый из них приходится 4 магнетона Бора. Тогда $n_B = 32$.

Элементарная ячейка представляет собой куб, так что ее объем равен a^3 , где a — длина грани элементарной ячейки. Таким образом, имеем

$$M_s = \frac{n_B \mu_B}{a^3} = \frac{(32)(9,27 \cdot 10^{-24})}{0,839 \cdot 10^{-9}} = 5,0 \cdot 10^5 \text{ А/м}. \quad (18.13)$$

ЗАДАЧА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ 18.1. Проектирование магнитного материала на основе смешанного феррита

Спроектируйте кубический смешанный феррит с намагниченностью насыщения, равной $5,25 \cdot 10^5 \text{ А/м}$.

Решение

В соответствии с результатами решения задачи 18.2, намагниченность насыщения для Fe_3O_4 составляет $5 \cdot 10^5 \text{ А/м}$. Для того чтобы увеличить намагниченность насыщения, необходимо заменить некоторую часть ионов железа Fe^{2+} на другой двухвалентный металл с большим магнитным моментом, например на Mn^{2+} . Из табл. 18.4 следует, что на ион Mn^{2+} приходится 5 магнетонов Бора, в то время как на ион Fe^{2+} только 4 магнетона Бора.

Воспользуемся уравнением (18.13) для того, чтобы рассчитать необходимое число магнетонов Бора, приходящихся на элементарную ячейку (n_B), предположив, что введение ионов Mn^{2+} не изменит размеры элементарной ячейки ($a = 0,839 \text{ нм}$).

Тогда

$$\begin{aligned} n_B &= \frac{M_s a^3}{\mu_B} = \\ &= \frac{(5,25 \cdot 10^5)(0,839 \cdot 10^{-9})^3}{9,27 \cdot 10^{-24}} = 33,45 \text{ магнетон Бора/элементарная ячейка}. \end{aligned}$$

Если теперь выразить долю ионов Mn^{2+} , замещающих ионы Fe^{2+} через x , то доля оставшихся ионов составит $(1 - x)$. Полагая далее, что на каждую элементарную ячейку по-прежнему приходится 8 двухвалентных ионов, можно записать следующее уравнение:

$$8[5x + 4(1 - x)] = 33,45.$$

Отсюда находим, что $x = 0,181$. Таким образом, необходимо заместить 18,1 %ат. ионов Fe^{2+} в Fe_3O_4 на ионы Mn^{2+} , и это обеспечит повышение намагниченности насыщения до $5,25 \cdot 10^5 \text{ А/м}$.

18.6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Температура также влияет на магнитные свойства веществ. Следует напомнить, что повышение температуры приводит к возрастанию амплитуды тепловых колебаний атомов. Атомные магнитные моменты при этом могут свободно вращаться. Поэтому повышение температуры и увеличение интенсивности тепловых движений атомов приводит в каждый момент к случайной ориентации магнитных моментов, которые без этого могли бы ориентироваться параллельно друг другу.

В ферро-, антиферро- и ферримагнитных материалах тепловые колебания противодействуют силам взаимодействия между магнитными моментами соседних атомов, так что происходит частичное разупорядочение ориентации магнитных моментов, несмотря даже на возможное присутствие внешнего магнитного поля. В результате этого намагниченность насыщения ферро- и ферримагнетиков снижается.

Намагниченность насыщения максимальна при 0 К, когда тепловые колебания минимальны. По мере возрастания температуры намагниченность насыщения постепенно снижается, и при некоторой температуре, называемой **температурой Кюри** T_c , падает до нуля.

Температурные зависимости магнитных свойств железа и Fe_3O_4 представлены на рис. 18.10. При температуре T_c упорядоченность спинов полностью исчезает, так что при температуре выше T_c ферро- и ферримагнитные материалы становятся парамагнитными. Значение температуры Кюри различно для разных материалов. Так, для железа, кобальта, никеля и Fe_3O_4 она составляет, соответственно, 768, 1120, 335 и 585 °С.

Свойства антиферромагнитных материалов также зависят от температуры; антиферромагнитный порядок полностью исчезает при температуре, называемой **температурой Нееля**. Выше этой точки антиферромагнитные материалы также становятся парамагнитными.

температура Кюри

Контрольный вопрос 18.3

Объясните, почему, если много раз бросать постоянный магнит на пол, то он размагнитится.

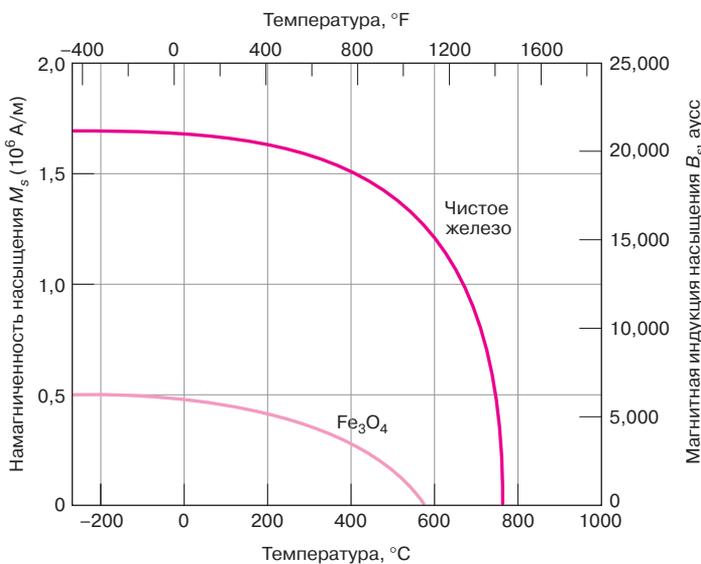


Рис. 18.10. Зависимости величины намагниченности насыщения железа и Fe_3O_4 от температуры. (Займствовано из *J. Smit and H.P.J. Wijn, Ferrites*, 1959). N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland.)

18.7. ДОМЕНЫ И ГИСТЕРЕЗИС

Любой ферро- или ферримагнитный материал в области температур ниже T_c состоит из небольших областей, в которых магнитные моменты атомов ориентированы в одном и том же направлении, как показано на рис. 18.11. Такая область называется доменом, и каждый из них намагничен до насыщения.

Соседние домены разделены границами, или доменными стенками, при пересечении которых направление ориентации магнитных моментов постепенно изменяется (рис. 18.12).

Обычно домены имеют микроскопические размеры. Даже в поликристаллических материалах в каждом микроскопическом кристалле, из которых он состоит, обычно содержится несколько доменов. Поэтому в макроскопическом объеме материала имеется большое число доменов, и все они могут иметь различную ориентацию намагниченности.

Величина поля M для образца в целом представляет собой векторную сумму намагниченностей всех доменов, причем вклад каждого домена определяется его объемной долей. Для ненамагнитных материалов средневзвешенный вектор, суммирующий вклады намагниченностей всех доменов, равен нулю.

Индукция B и напряженность H магнитного поля для ферро- и ферримагнетиков не пропорциональны друг другу. Если образец был изначально не намагничен, то зависимость B от H выглядит так, как показано на рис. 18.13. Кривая начинается в начале координат, и по мере возрастания H значения B увеличиваются вначале относительно медленно, затем более быстро, и в итоге достигается некоторый предел, после которого B остается постоянным и не зависящим от H . Это максимальное значение B представляет собой индукцию насыщения B_s , и ему соответствует намагниченность насыщения M_s , обсуждавшаяся выше.

Магнитная проницаемость μ , определяемая уравнением (18.2), представляет собой наклон зависимости B от H . Поэтому из рис. 18.13 следует, что магнитная проницаемость изменяется в зависимости от H . Начальный угол наклона зависимости B от H называется *начальной проницаемостью* μ , как это показано на рис. 18.13.

При приложении внешнего поля H домены изменяют свои размеры и форму вследствие перемещения их границ. Схематично доменная структура представлена на врезках на рис. 18.13 (обозначенных индексами от U до Z), относящихся к нескольким точкам на зависимости B от H . В начальный момент магнитные моменты доменов ориентированы статистически случайно,

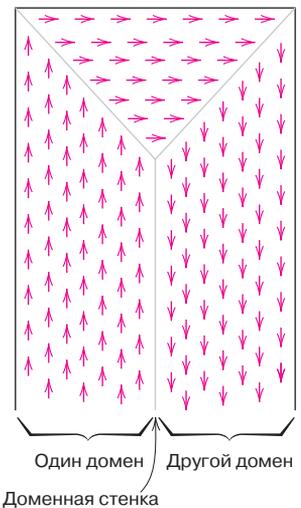


Рис. 18.11. Схема, представляющая домены в ферро- или ферримагнитном материале. Стрелки указывают направления атомных магнитных моментов. В пределах каждого домена все магнитные моменты ориентированы в одном направлении, но эти направления ориентации в разных доменах различны

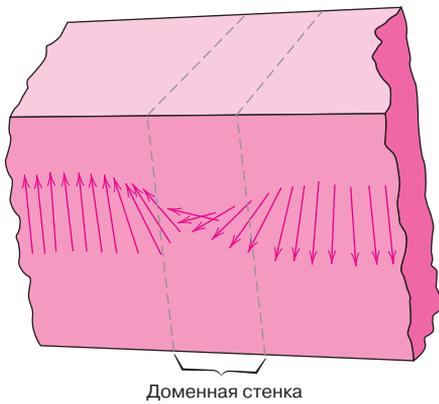


Рис. 18.12. Постепенное изменение направления ориентации магнитных моментов при пересечении стенки между соседними доменами. (Займствовано из *W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd edition, 1976, John Wiley & Sons.*)

так что суммарное поле B (или M) равно нулю (врезка U). По мере увеличения напряженности внешнего поля домены, ориентированные примерно в направлении поля, увеличиваются в объеме за счет уменьшения и исчезновения невыгодно ориентированных доменов (врезки от V до X). Этот процесс продолжается по мере увеличения H до тех пор, пока весь образец не превратится в единый домен, магнитный момент которого ориентирован примерно по направлению внешнего поля (врезка Y). Насыщение достигается, когда весь магнитный момент этого домена полностью ориентируется в направлении поля H (врезка Z).

Изменение доменной структуры монокристалла железа в зависимости от магнитного поля показано на фотографии, открывающей настоящую главу.

Если после достижения точки насыщения S на рис. 18.14 напряженность H начнет уменьшаться и затем поменяет знак, то кривая не будет повторять первоначальную зависимость B от H . В этом случае возникает эффект **гистерезиса**, состоящий в том, что изменение поля B будет запаздывать по сравнению с изменением поля H , т. е. уменьшаться с меньшей скоростью. При нулевом значении напряженности H (точка R на кривой) сохранится остаточное поле B , которое называется **остаточной магнитной индукцией** B_r , и материал в отсутствие внешнего поля H остается намагниченным.

гистерезис

остаточная намагниченность

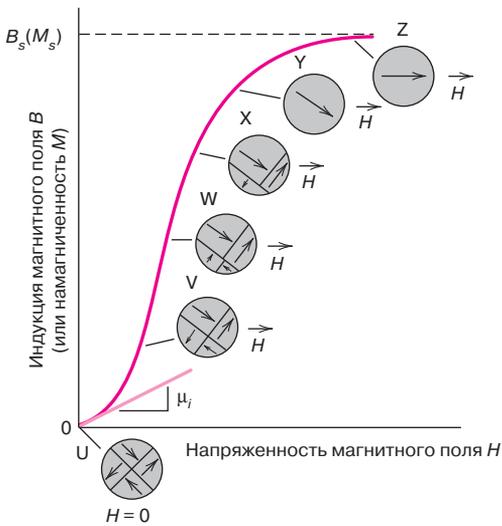
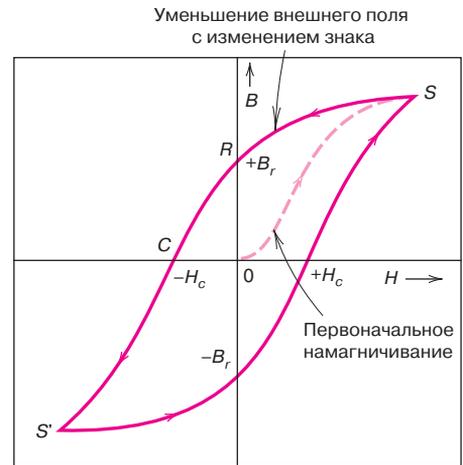


Рис. 18.13. Характер зависимости B от H для ферро- и ферримагнитных веществ, которые в начальном состоянии были не намагничены. На рисунке показано изменение доменной структуры по мере увеличения напряженности внешнего поля. Показаны также намагниченность насыщения M_s , отвечающая ей магнитная индукция B и начальная проницаемость μ_i . (Займствовано из *O.H. Wyatt and D. Dew-Hughes, Metals, Ceramics and Polymers, Cambridge University Press, 1974.*)

Рис. 18.14. Зависимость магнитной индукции B от напряженности внешнего поля H для ферромагнитного вещества, когда знак направления поля изменяется на обратный и насыщение достигается при обоих направлениях поля (в точках S и S'). Петля гистерезиса обозначена сплошной линией, а пунктирная показывает, каким образом происходило первоначальное намагничивание. На рисунке также показаны остаточная магнитная индукция B_r и коэрцитивная сила H_c .



Существование петли гистерезиса и сохранение постоянной намагниченности после снятия внешнего магнитного поля может быть объяснено движением доменных стенок. После изменения направления действия поля (по достижении точки насыщения S на рис. 18.14) начинается процесс обратного изменения структуры доменов. Во-первых, происходит поворот домена. Затем образуются домены, в которых магнитные моменты ориентируются по новому направлению действия внешнего поля. Они растут за счет уменьшения ранее существовавших доменов. Критическую роль здесь играет сопротивление движению доменных стенок, вызываемому воздействием изменяющегося поля. Именно этот фактор ответствен за запаздывание изменения B по отношению к H , т. е. возникновение гистерезиса. Когда внешнее поле уменьшается до нуля, в образце еще остается некоторая доля доменов, ориентированных в прежнем направлении. И именно это объясняет существование остаточной магнитной индукции B_r .

Для того чтобы уменьшить поле B в материале до нуля (точка C на рис. 18.14) необходимо приложить некоторое внешнее поле в противоположном (по отношению к первоначальному) направлении. Достижение значения $B = 0$ происходит при напряженности внешнего поля $-H_c$; напряженность H_c называют **коэрцитивной силой**. При продолжении возрастания напряженности внешнего поля в противоположном направлении вновь достигается точка насыщения S' , но с обратным знаком.

Повторное воспроизведение цикла изменения внешнего поля приводит к появлению симметричной гистерезисной петли с возвратом к первоначальной точке насыщения S . При этом также наблюдается остаточная намагниченность, но с другим знаком ($-B_r$) и положительная коэрцитивная сила ($+H_c$).

Зависимость B от H на рис. 18.14 представляет собой петлю гистерезиса, доведенную до точек насыщения. Конечно, вовсе не обязательно доводить изменение H до насыщения, прежде чем изменить направление действия поля. На рис. 18.15 показана петля гистерезиса NP для ситуации, не доведенной до точки насыщения. Можно изменить направление поля в любой точке вдоль гистерезисной кривой и получить новую петлю гистерезиса. Один пример такой петли, обозначенной LM , показан на рис. 18.15 для случая, когда напряженность H снижалась до нуля.

Один из методов размагничивания ферро- или ферриметаллика состоит в повторении циклов, в которых внешнее поле H меняет знак, постепенно уменьшаясь по величине.

Представляется весьма полезным сопоставить кривые гистерезиса для магнитных веществ различных типов — пара-, диа- и ферро- (ферри-) магнитного. Такое сопоставление представлено на рис. 18.16. Линейность зави-

коэрцитивная сила

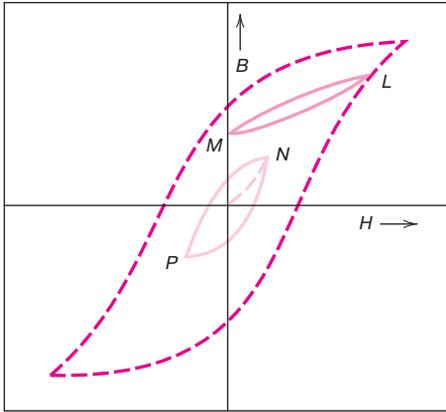


Рис. 18.15. Петля гистерезиса, не достигающая точки насыщения (кривая NP) в сопоставлении с полной петлей гистерезиса. Показана также зависимость B от H при уменьшении напряженности до нуля в некоторой точке на полной гистерезисной кривой до достижения насыщения (кривая LM)

симости B от H для парамагнитного и диамагнитного веществ видна на маленькой врезке в правом нижнем углу рисунка. Для ферро- (ферри-) магнитных веществ характерна сильная нелинейность этой зависимости. Для подтверждения того, что пара- и диамагнитные вещества могут рассматриваться как немагнитные, по вертикальным осям даны шкалы значений B при одной и той же напряженности внешнего поля H , равной 50 А/м. Для ферро- (ферри-) магнитных веществ характерны значения магнитной индукции порядка 1,5 Тесла, в то время как для пара- и диамагнитных материалов эта величина близка к $5 \cdot 10^{-5}$ Тесла.

Контрольный вопрос 18.4

Схематично представьте на одном графике зависимости B от H для ферромагнитного вещества а) при 0 К; б) при температуре, лежащей несколько ниже температуры Кюри; в) при температуре, несколько превышающей температуру Кюри. Кратко объясните причины различия этих кривых.

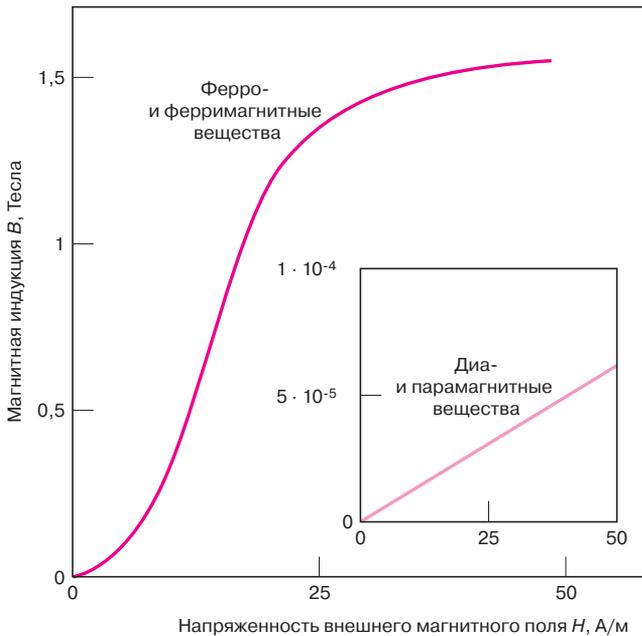


Рис. 18.16. Сопоставление зависимостей B от H для ферромагнитных/ферримагнитных веществ (основная часть рисунка) и диамагнитных/парамагнитных материалов (на врезке). Можно видеть, что в веществах, в которых наблюдаются только диамагнитные/парамагнитные явления, величина поля B исключительно мала, вследствие чего они обычно рассматриваются как немагнитные материалы

Контрольный вопрос 18.5

Схематично изобразите кривую гистерезиса для ферромагнитного материала, который постепенно размагничивается путем наложения переменного поля H , у которого изменяется знак и постепенно уменьшается амплитуда.

18.8. МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ

Обсуждавшиеся в предыдущем разделе кривые гистерезиса могут иметь различную форму, что определяется несколькими обстоятельствами: 1) является ли образец монокристаллом или поликристаллическим телом; 2) если это поликристаллическое вещество, то есть ли в нем преобладающая ориентация зерен; 3) присутствуют ли в образце поры или частички другой фазы; 4) какова роль остальных факторов — температуры и, в случае приложения механической нагрузки, характера механических напряжений.

Например, зависимость B (или M) от H для монокристалла ферромагнитного вещества получается различной при разном направлении приложенного поля H относительно направлений кристаллографических осей. Этот эффект показан на рис. 18.17 на примере монокристалла никеля (гранецентрированного) и железа (объемно центрированного) при приложении поля в кристаллографических направлениях $[100]$, $[110]$ и $[111]$.

Аналогичные по смыслу данные представлены на рис. 18.18 для кобальта (с гексагональной плотноупакованной решеткой), в направлениях $[0001]$ и $[10\bar{1}0]/[11\bar{2}0]$.

Зависимость магнитных свойств материала от кристаллографической ориентации называется *магнитной* (иногда магнитокристаллической) *анизотропией*.

В каждом из таких анизотропных материалов существует одно кристаллографическое направление, в котором намагничивание происходит наиболее легко, т. е. насыщение (или максимальная величина M) достигается при наименьшем значении напряженности внешнего поля H : это направление называется *осью легкого намагничивания*. Например, в никеле (рис. 18.17) это направление $[111]$, поскольку насыщение достигается в точке A , в то время как для направлений $[110]$ и $[100]$ соответствующий эффект достигается лишь в точках B и C . Соответственно, направления *осей легкого намагничивания* для железа и кобальта — это $[100]$ и $[0001]$, соответственно (рис. 18.17 и

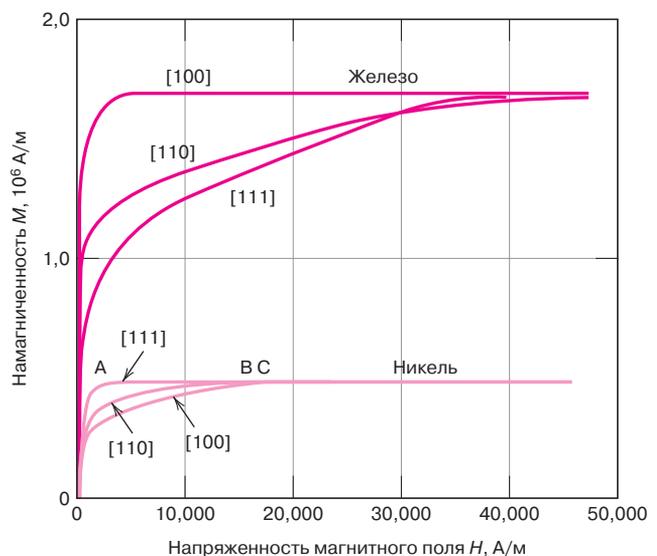


Рис. 18.17. Кривые намагничивания для монокристаллов железа и никеля. Для обоих веществ графики различны в зависимости от того, действовало ли внешнее поле в кристаллографическом направлении $[100]$, $[110]$ или $[111]$. (Займствовано из *R. Honda and S. Kaya «On the magnetization of Single Crystals of Iron», Sci. Rep. Tohoku Univ., 15, 721 (1926)* и из *S. Kaya «On the magnetization of Single Crystals of Nickel», Sci. Rep. Tohoku Univ., 17, 639 (1928).*)

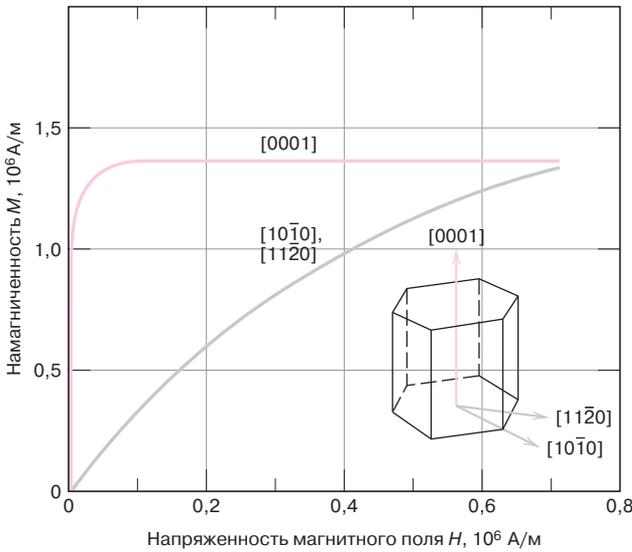


Рис. 18.18. Кривые намагничивания для монокристаллов кобальта. Кривые были получены при приложении магнитного поля в кристаллографических направлениях $[0001]$ и $[10\bar{1}0]/[11\bar{2}0]$. (Займствовано из *S. Kaya «On the Magnetization of Single Crystals of Cobalte», Sci. Rep. Toholu Univ., 17, 1157 (1928).*)

18.18). Напротив, *оси трудного намагничивания* — это те направления, в которых требуются наибольшие напряженности поля для достижения насыщения. Эти *оси* для никеля, железа и кобальта отвечают кристаллографическим направлениям $[100]$, $[111]$ и $[10\bar{1}0]/[11\bar{2}0]$ соответственно.

Как отмечалось в предыдущем разделе, врезки на рис. 18.13 показывают доменную структуру на различных участках зависимости B (или M) от H в процессе намагничивания ферромагнитного/ферримагнитного вещества. Стрелки на этих врезках показывают направления легкого намагничивания в доменах. Домены, направление легкого намагничивания в которых наиболее близко к направлению внешнего поля, увеличиваются в объеме за счет уменьшения объема остальных доменов (врезки от V до X). Намагничивание одного домена на врезке Y также соответствует направлению легкого намагничивания. Насыщение наступает тогда, когда вектор намагниченности в этом домене поворачивается от направления легкого намагничивания на направление внешнего поля (врезка Z).

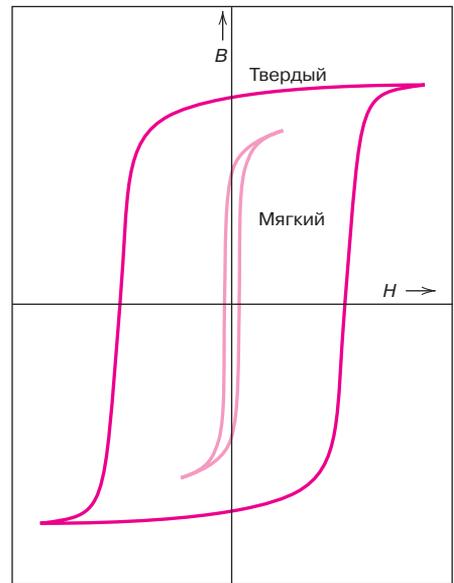
18.9. МАГНИТНО-МЯГКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Форма и размеры петли гистерезиса при намагничивании ферро- и ферримагнитных веществ представляют значительный практический интерес. Площадь петли характеризует потери магнитной энергии на единицу объема, происходящие в течение одного цикла процесса намагничивания–размагничивания. Эти потери энергии переходят в тепло, рассеиваемое в объеме магнитного материала и повышающее его температуру.

Гистерезисные потери служат основой для деления ферро- и ферримагнитных материалов на мягкие и твердые. **Магнитно-мягкие** материалы используются в устройствах, в которых происходят циклические изменения магнитного поля, так что потери энергии должны быть небольшими. Одними из хорошо известных устройств такого типа являются сердечники трансформаторов. Для материалов, используемых в таких устройствах, площадь гистерезисной петли должны быть маленькой, т. е. сама петля должна быть тонкой и узкой, как показано на рис. 18.19. Соответственно, магнитно-мягкие материалы должны характеризоваться высокой начальной проницаемостью и низкой коэрцитивной силой. Материалы, обладающие такими свойствами, должны достигать намагниченности насыщения при сравнительно низких напряженностях магнитного поля (т. е. они должны легко намагничиваться

**магнитно-мягкие
материалы**

Рис. 18.19. Схематичное изображение петли гистерезиса для магнитно-мягкого и магнитно-твердого материалов. (Займствовано из *K.M. Rolls, T.H. Courtney, and J. Wulff, Introduction to Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons, Использовано с разрешения John Wiley & Sons, Inc.*)



и размагничиваться), что обуславливает низкие потери энергии при гистерезисе.

Намагниченность (или магнитная индукция) насыщения определяется только химическим составом вещества. Например, в случае кубических ферритов замещение двухвалентных ионов металлов, таких как Ni^{2+} на Fe^{2+} в $FeO-Fe_2O_3$ приводит к изменению намагниченности насыщения. Однако восприимчивость и коэрцитивная сила (H_c), которые также влияют на форму петли гистерезиса, зависят не только от состава, но и от структурных особенностей материала. Например, низкие значения коэрцитивной силы определяются тем, что доменные стенки легко перемещаются в объеме материала при изменении направления и/или величины внешнего магнитного поля. Структурные дефекты, такие как включения частиц немагнитного вещества или поры в магнитном материале, препятствуют перемещению доменных стенок и тем самым повышают коэрцитивную силу. Соответственно, при создании магнитно-мягких материалов следует избегать появления таких структурных дефектов.

Еще одной важной характеристикой магнитно-мягких материалов является их электрическое сопротивление. Кроме описанных выше гистерезисных потерь магнитной энергии, дополнительным источником потерь служит электрический ток, возбуждающийся в материале вследствие изменения величины и направления внешнего магнитного поля. Это явление называется *вихревыми токами*.

Чрезвычайно желательно минимизировать эти потери энергии в магнитно-мягких материалах путем увеличения электрического сопротивления материала. Это достигается созданием ферромагнитных веществ на основе твердых растворов; примерами являются сплавы железа и кремния или железа и никеля. Для применений, в которых необходимо использовать магнитно-мягкие материалы, часто используют керамические ферриты, поскольку они сами по себе являются изоляторами для электрического тока. Однако возможности применения этих материалов ограничены из-за того, что они обладают сравнительно небольшой восприимчивостью.

Свойства ряда магнитно-мягких материалов приведены в табл. 18.5.

Гистерезисные характеристики магнитно-мягких материалов, используемые в некоторых областях применения, могут быть улучшены методами термической обработки материала при наложении магнитного поля. Такая

технология позволяет получать петли гистерезиса, имеющие форму прямоугольника, что желательно при таких применениях магнитных материалов, как создание магнитных усилителей или импульсных трансформаторов.

Магнитно-мягкие материалы также используются в генераторах, двигателях, динамо-машинах и реле в электрических цепях.

Таблица 18.5. Типичные свойства ряда магнитно-мягких материалов

Материал	Состав, %вес.	Начальное значение относительной проницаемости, μ_i	Плотность магнитного потока при насыщении, Тесла (Гаусс)	Гистерезисные потери за цикл, Дж/м ³ (эрг/см ³)	Удельное сопротивление, ρ , Ом/м
Технические железные слитки	99,95 Fe	150	2,14 (21 400)	270 (2700)	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Сплавы железа с кремнием (ориентированные)	97 Fe, 3 Si	1400	2,01 (20 100)	40 (400)	$4,7 \cdot 10^{-7}$
Пермаллой-45	55 Fe, 45 Ni	2500	1,60 (16 000)	120 (1200)	$4,5 \cdot 10^{-7}$
Супермаллой	79 Ni, 15 Fe, 5 Mo, 0,5 Mn	75 000	0,80 (8000)	—	$6,0 \cdot 10^{-7}$
<i>Ferroxcube A</i> (марганец-цинковый феррит)	48 MnFe ₂ O ₄ , 52 ZnFe ₂ O ₄	1400	0,33 (3300)	~40 (~400)	2000
<i>Ferroxcube B</i> (никель-цинковый феррит)	36 NiFe ₂ O ₄ , 64 ZnFe ₂ O ₄	650	0,36 (3600)	~35 (~350)	10^7

Источник: заимствовано из *Metals Handbook: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special Purpose Metals, Vol. 3, 9th edition, D. Benjamin (Senior Editor), American Society for Metals, 1980.*

18.10. МАГНИТОТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Магнитно-твердые материалы используются для создания постоянных магнитов, которые не должны поддаваться размагничиванию. Если описывать эти свойства, основываясь на анализе петли гистерезиса, то **магнитно-твердый материал** должен обладать высокой остаточной намагниченностью, большой коэрцитивной силой и большой магнитной индукцией насыщения. Гистерезисные петли для мягко- и твердо-магнитных материалов были сопоставлены на рис. 18.19.

Наиболее важная характеристика магнитного материала, определяющая возможные области его применения, — это коэрцитивная сила, а также то, что называют «энергетическим произведением» либо «энергией перемагничивания», а именно величина $(BH)_{\max}$. Этот параметр представляет собой площадь прямоугольника наибольших размеров, который может быть построен во втором квадранте петли гистерезиса. Этот параметр представлен на рис. 18.22. Он выражается в единицах Дж/м³ или МГЭ (МГаусс·Эрстед)¹. Величина «энергетического произведения» характеризует энергию, необходимую для размагничивания постоянного магнита; чем больше величина $(BH)_{\max}$, тем более твердым является материал по своим магнитным свойствам.

магнитно-твердые материалы

¹ МГЭ = 10⁶ Гаусс·Эрстед. При переводе из системы единиц СГС в СИ выполняется следующее соотношение: 1 МГаусс·Эрстед = 7,96 кДж/м³.

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Сплав железа с кремнием, используемый в сердечниках трансформаторов

Как отмечалось выше, сердечники трансформаторов должны изготавливаться из магнитно-мягких материалов, которые легко намагничиваются и размагничиваются (а также имеют сравнительно высокое электрическое сопротивление). Один из таких материалов, широко используемых в данном случае — это сплав железа с кремнием, описанный в табл. 18.5 (97 %вес. Fe и 3 %вес. Si). Монокристаллы этого сплава магнитно анизотропны, так же как и монокристаллы железа (рассмотренные выше). Следовательно, потери энергии в таких сплавах будут минимальными, если сердечники трансформаторов изготавливать из монокристаллов таким образом, чтобы направление легкой намагниченности (направление $[100]$, рис. 18.17) было ориентировано параллельно направлению магнитного поля. Такая конфигурация сердечника схематично представлена на рис. 18.20.

К сожалению, монокристаллы дороги, и поэтому их использование представляется экономически нецелесообразным. Более приемлемый вариант, реально используемый в промышленности, это изготовление сердечника из поликристаллических листов этого сплава, обладающих анизотропией магнитных свойств.

Обычно монокристаллические зерна в поликристаллическом материале ориентированы случайно, так что в целом он оказывается изотропным (раздел 3.19). Однако существует известный способ придания такому материалу анизотропных свойств — это пластические деформации, осуществляемые, например, путем прокатки (раздел 14.2, рис. 14.2, б). Именно методом прокатки по-

лучают листы, из которых собирают сердечники трансформаторов. Говоря о плоском листе после прокатки, его описывают как имеющий *прокатанную* (или *листовую*) *текстуру*. Это означает, что в зернах была создана предпочтительная кристаллографическая ориентация. Такой вид текстуры, созданной вследствие операции прокатки, характеризуется тем, что в большинстве зерен в листе конкретные кристаллографические плоскости (hkl) располагаются в плоскостях параллельно (или почти параллельно) по отношению к поверхности листа, и при этом направления $[uvw]$ в этих плоскостях лежат параллельно (или почти параллельно) направлению прокатки.

Таким образом, текстура, образующаяся при прокатке, в плоскости представляет собой комбинацию (hkl) $[uvw]$. Для сплавов с объемно-центрированной кубической кристаллической решеткой (а к их числу относится упомянутый выше сплав железа с кремнием), листовая текстура представляет собой $(110)[001]$, которая схематично показана на рис. 18.21.

Таким образом, сердечники трансформаторов, изготавливаемые из сплавов железа с кремнием, формируют таким образом, чтобы направление, в котором прокатывается лист (соответствующее направлению $[001]$ для большей части зерен) было ориентировано параллельно направлению приложения магнитного поля¹.

Магнитные характеристики этого сплава могут быть еще более улучшены в процессе многократных деформаций и отжига, которые приводят к получению более совершенной $(110)[001]$ текстуры.

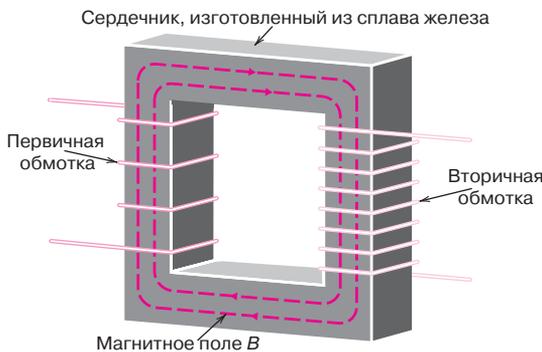


Рис. 18.20. Схема, показывающая расположение сердечника в трансформаторе, а также направление магнитного поля B



Рис. 18.21. Схема, представляющая собой листовую текстуру $(110)[001]$, образующуюся при прокате железа с объемно-центрированной кубической решеткой

¹ Для металлов и сплавов, обладающих объемно-центрированной кубической решеткой, направления $[100]$ и $[001]$ эквивалентны (раздел 3.14), так что они оба соответствуют направлению легкого намагничивания.

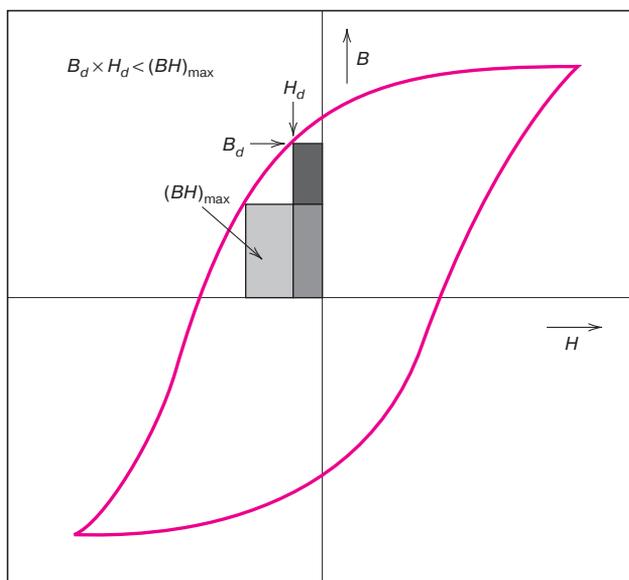


Рис. 18.22. Схематическое изображение кривой намагничивания с гистерезисом. В пределах второго квадранта изображены два прямоугольника, площадь которых представляет произведение B на H . Наибольший из них по площади обозначен как $(BH)_{\max}$. Эта площадь больше, чем площадь прямоугольника, определенная координатами $B_d - H_d$.

Вновь площадь петли гистерезиса характеризует способность границ доменов к перемещению. Создание препятствий движению доменных стенок приводит к возрастанию коэрцитивной силы и восприимчивости, так что для размагничивания требуется большая напряженность внешнего поля. Таким образом, эти характеристики взаимосвязаны с микроструктурой материала.

Контрольный вопрос 18.6

Существуют технологические методы (например, изменение микроструктуры, введение посторонних добавок в вещество), с помощью которых удается контролировать движение доменных стенок в ферро- и ферримагнитных материалах при изменении внешнего магнитного поля. Изобразите схематично типичную петлю гистерезиса — зависимость B от H — для ферромагнитного материала и покажите, какие произойдут с ней изменения, если создать дополнительные препятствия для движения доменных стенок.

Традиционные магнитно-твердые материалы

Существуют две группы магнитно-твердых материалов — традиционные и высокоэнергетические. Значения параметра $(BH)_{\max}$ для традиционных материалов лежат в пределах от 2 до 80 кДж/м³ (от 0,25 до 10 МГЭ). Такими магнитными характеристиками обладают магнитные стали, сплавы меди, никеля и железа («кунифе»), сплавы алюминия, никеля и кобальта («алнико»), а также гексагональные ферриты ($\text{BaO} - 6\text{Fe}_2\text{O}_3$).

В табл. 18.6 представлены некоторые основные свойства ряда магнитно-твердых материалов.

Магнитно-твердые стали обычно представляют собой сплавы железа с вольфрамом и/или хромом. При определенных условиях термической обработки эти два легирующие элемента взаимодействуют с содержащимся в стали углеродом, образуя микрочастицы карбидов. Такие частицы эффективно препятствуют перемещению доменных стенок.

В других металлических сплавах для получения магнитотвердого материала при надлежащей термической обработке образуются исключительно мелкие однодоменные и сильно намагниченные частицы железно-кобальтового сплава, распределенные в немагнитной матрице.

Таблица 18.6. Типичные свойства ряда магнитотвердых материалов

Материал	Состав, %вес.	Остаточная намагниченность B_r , Тесла (Гаусс)	Коэрцитивная сила H_c , А-виток/м (Эрстед)	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³ (МГЭ)	Температура Кюри, ТС, °С (°F)	Удельное сопротивление ρ , Ом·м
Вольфрамовая сталь	92,8 Fe, 6 W, 0,5 Cr, 0,7 C	0,95 (9500)	5900 (74)	2,6 (0,33)	760 (1400)	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Кунифе	20 Fe, 20 Ni, 60 Cu	0,54 (5400)	44 000 (550)	12 (1,5)	410 (770)	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Алнико-8, полученный спеканием	34% Fe, 7 Al, 15 Ni, 35 Co, 4 Cu, 5 Ti	0,76 (7600)	125 000 (1550)	36 (4,5)	860 (1580)	—
Феррит 3, полученный спеканием	BaO-6Fe ₂ O ₃	0,32 (3200)	240 000 (3000)	20 (2,5)	450 (840)	$\sim 10^4$
Соединения редкоземельных элементов с кобальтом	SmCo ₅	0,92 (9200)	72 000 (9000)	170 (21)	725 (1340)	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Соединение неодима, железа и бора, полученное спеканием	Nd ₂ Fe ₁₄ B	1,16 (11 600)	848 000 (10 600)	255 (32)	310 (590)	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Источник: заимствовано из *ASM Handbook, Vol. 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials*, 1990. *ASM International*. Воспроизведено с разрешения *ASM International, Materials Park, OH*

Высокоэнергетические магнитотвердые материалы

К числу высокоэнергетических магнитно-твердых материалов относятся соединения, у которых значение $(BH)_{\max}$ превышает 80 кДж/м³ (10 МГЭ). Эти материалы представляют собой недавно открытые интерметаллические соединения различного состава. Два из них, используемые в настоящее время в промышленности, это SmCo₅ и Nd₂Fe₁₄B. Их магнитные характеристики также приведены в табл. 18.6.

Магниты на основе самария-кобальта

Соединение SmCo₅ относится к группе веществ, в которых кобальт (или железо) образуют химические связи с легкими редкоземельными элементами. Ряд таких соединений обладает свойствами высокоэнергетического магнитотвердого материала, но в настоящее время лишь SmCo₅ нашел промышленное применение. Величина $(BH)_{\max}$ этого соединения лежит в пределах от 120 до 240 кДж/м³ (15–30 МГЭ), что значительно выше этого параметра для традиционных магнитно-твердых материалов (табл. 18.6). Кроме того, этот материал обладает сравнительно высокой коэрцитивной силой. Для изготовления магнитов из SmCo₅ используются методы порошковой металлургии.

Исходное сырье вначале дробится до состояния мелкодисперсного порошка, затем частички ориентируются под действием внешнего магнитного поля и прессуются, образуя изделия заданной конфигурации. Затем полученные изделия обжигают при повышенной температуре и подвергают дополнительной температурной обработке для улучшения магнитных свойств материала.

Магниты на основе сплавов неодима, железа и бора

Самарий представляет собой довольно редкий и дорогой материал, цена кобальта довольно неустойчива и его источники не вполне надежны. Поэтому альтернативой SmCo_5 может быть сплав состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, который может найти применение в самых разнообразных случаях, когда требуется магнитно-твердый материал. Коэрцитивная сила и энергетическое произведение этого материала близки к соответствующим характеристикам соединения самарий-кобальт (табл. 18.6).

Поведение этого материала при намагничивании–размагничивании зависит от подвижности доменных стенок, которая, в свою очередь, контролируется микроструктурой материала, а именно, размером, формой и ориентацией кристаллитов в зернах, а также природой и характером распределения примесей — частиц другой фазы.

Конечно, микроструктура зависит от технологии получения и обработки материала. Для изготовления изделий из $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ используют две различные технологии. Для получения магнитов применяют методы порошковой металлургии (спекание и обжиг) и быстрое отверждение (формование из расплава). Получение изделий из порошкообразного $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, по сути, происходит так же, как и при переработке SmCo_5 . При формовании из расплава сплав закаляют путем быстрого охлаждения расплава, так что материал получается в виде ленты либо в аморфном состоянии, либо в виде очень мелких зерен. Такой исходный материал превращают в мелкий порошок, прессуют, придавая ему требуемую форму и размеры, и затем подвергают термообработке.

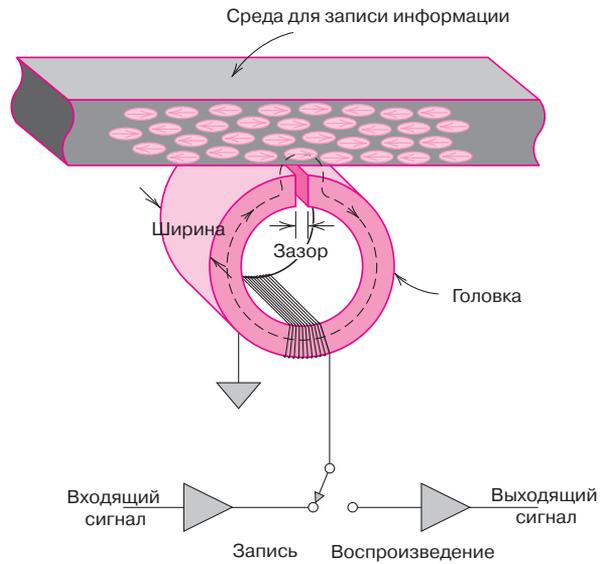
Метод быстрого охлаждения более удобен как реальный технологический процесс. Однако это непрерывный процесс, в то время как методы порошковой металлургии — дискретный процесс, что имеет свои внутренние недостатки.

Описанные высокоэнергетические магнитно-твердые материалы используются как основа для ряда технических приложений. Одно из них — это использование при создании электромоторов. Постоянные магниты намного превосходят электромагниты тем, что создаваемые ими магнитные поля не требуют затрат электроэнергии для поддержания. Кроме того, при их эксплуатации не выделяется тепло. Моторы, в которых применяют постоянные магниты, много меньше по размерам по сравнению с их электромагнитными конкурентами и широко применяются там, где требуются мощности, составляющие доли лошадиной силы. Известные применения таких моторов — это аккумуляторные дрели и шуруповерты, различные устройства, используемые в автомобилях (стартеры, обдув стекол, приводы стеклоочистителей и вентиляторов), в аудио- и видеомагнитофонах и в часах. Другие хорошо известные устройства, в которых используются постоянные магниты, это динамики в аудиосистемах, легкие наушники, усилители звука в устройствах для плохо слышащих людей, периферийные устройства компьютеров.

18.11. МАГНИТНАЯ ЗАПИСЬ

В течение последних лет магнитные материалы становятся все более значимыми в области информационных технологий для хранения записей. В настоящее время магнитные устройства стали универсальным способом для хранения информации в электронном виде. Это совершенно очевидно, если посмотреть на широкое распространение аудиозаписей, видеокассет, систем записи информации на дисках, кредитных карточек и многого другого. В то время как в компьютерах полупроводниковые элементы служат как первичные носители информации, магнитные диски играют роль вторичных носителей информации, поскольку они способны вместить огромные объемы информации при низкой цене. Звуковоспроизводящая и телевизионная тех-

Рис. 18.23. Схема, иллюстрирующая то, как информация сохраняется и воспроизводится при использовании магнитного носителя информации. (Из J.U. Lemke, *MRS Bulletin*, Vol. XV. №. 3, p. 31.)



ника в очень сильной степени зависит от магнитных лент и дисков для хранения и воспроизведения аудио- и видеозаписей.

Сущность дела состоит в том, что компьютерные биты, звук и изображения сохраняются в форме электрических сигналов, которые записываются в очень небольшом объеме магнитного носителя — ленты или диска. Запись и воспроизведение информации с ленты или диска осуществляется с помощью индуктивных записывающих/считывающих головок, которые в общих чертах состоят из катушки, намотанной на сердечник из магнитного материала, в котором сделан зазор. Данные вводятся (записываются) в форме электрического сигнала в катушку, которая создает магнитное поле в зазоре. Это поле, в свою очередь, намагничивает очень маленькую площадь на диске или ленте вблизи головки. После удаления поля намагничивание остается, и тем самым сохраняется запись. Основные элементы процесса записи информации показаны на рис. 18.23.

Та же самая головка может использоваться для воспроизведения («чтения») сохраненной информации. Напряжение в катушке создается, когда при прохождении ленты или диска мимо зазора в головке происходят изменения магнитного поля. Сигнал затем усиливается и преобразуется в исходную форму — звук или изображение. Этот процесс также представлен на рис. 18.23.

Недавно была предложена гибридная схема, которая состоит из индуктивной записывающей и магниторезистивной считывающей головки в одном блоке. В магниторезистивной головке электрическое сопротивление тонкой пленки, изготовленной из материала с высоким электрическим сопротивлением, изменяется в зависимости от изменений напряженности магнитного поля при прохождении ленты или диска под считывающей головкой. Более высокая чувствительность и большая скорость передачи данных делают магниторезистивную считывающую головку очень привлекательной для создания воспроизводящих устройств.

Существуют два принципиально различных типа магнитных носителей — *гранулярные* и *тонкопленочные* среды.

Гранулярные среды состоят из очень маленьких иглообразных (или игольчатых) частиц, обычно образованных ферритом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или CrO_2 . Эти частички налагаются и связываются с полимерной пленкой (магнитная лента), или с металлическим или полимерным дисками. В процессе производства носителя эти игольчатые частички ориентируются и располагаются

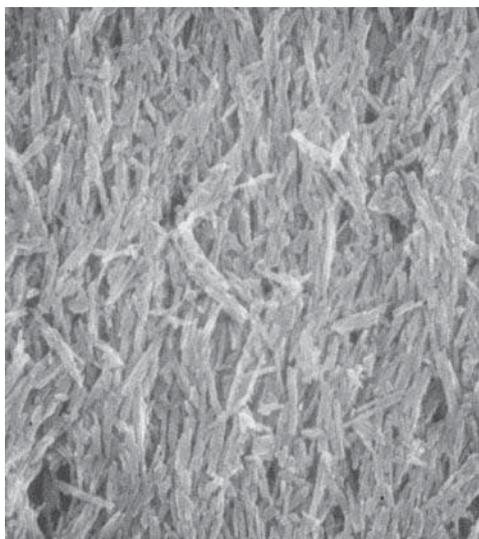


Рис. 18.24. Сканирующая электронная микрофотография микроструктуры магнитного диска для хранения информации. Игольчатые частички $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ погружены в эпоксифенольную смолу и ориентированы в направлении движения диска. (Фотография предоставлена *P. Rayner and N.L. Head, IBM Corporation.*)

своими длинными осями в направлении движения носителя относительно головки (рис. 18.23 и 18.24).

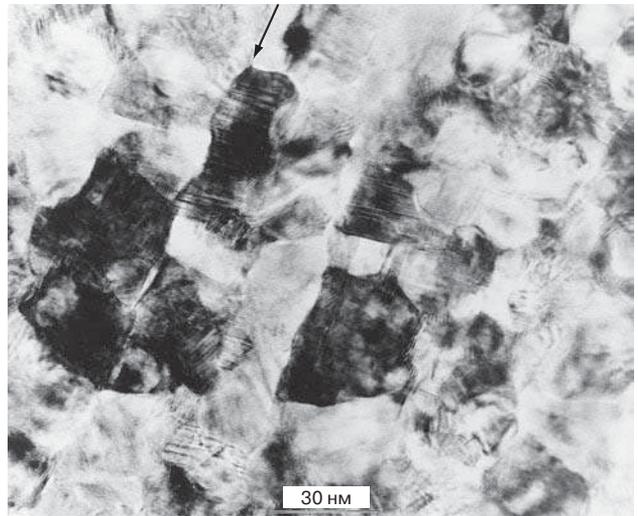
Каждая частичка является однодоменной, и при намагничивании магнитный момент может быть направлен только вдоль ее оси. Таким образом, возможны два магнитных состояния, одно соответствует магнитному насыщению в одном направлении, а другое — в противоположном направлении. Существование двух этих состояний делает возможным хранение информации в двоичном коде, как «1» и «0» соответственно. В одной из систем единице соответствует обращение направления магнитного поля при прохождении многочисленных игольчатых частичек под магнитной головкой от одной маленькой площади среды хранения информации к соседней. Отсутствие обращения направления поля соответствует нулю.

Хранение информации по методу тонкопленочной технологии является сравнительно новым способом, который может обеспечить более высокую плотность записи при меньшей цене. Этот метод реализован в жестких дисках и использует многослойную структуру. Средой, в которой хранится информация, является тонкая магнитная пленка (рис. 18.25). Эта пленка обычно состоит из сплава CoPtCr или CoCrTa , и толщина ее составляет от 10 до 50 нм. Подложка и покровный слой, между которыми располагается пленка, изготовлены из чистого хрома или сплава на основе хрома. Сама по себе эта тонкая пленка представляет собой поликристаллическое образование, в которой типичный средний размер зерен составляет от 10 до 30 нм. Каждое такое зерно в тонкой пленке является отдельным магнитным доменом, причем очень желательно, чтобы размеры и форма зерен были примерно одинаковыми. В магнитных дисках для хранения информации, в которых используются описанные выше пленки, кристаллографические направления и направления легкого намагничивания в каждом зерне ориентированы в направлении движения диска (или в противоположном направлении), как показано на рис. 18.25.

Механизм хранения информации в каждом из этих зерен, представляющих собой отдельные домены, тот же самый, что в случае использования игольчатых частиц, как это описано выше: возможны только два магнитных состояния, соответствующих намагничиванию домена в одном или в противоположном направлении.

Плотность записи информации на тонкой пленке выше, чем в гранулярной среде, потому что плотность упаковки доменов в тонкой пленке выше,

Рис. 18.25. *а* — электронная микрофотография, сделанная на просвет, на которой видна микроструктура кобальт–хром–платиновой тонкой пленки, используемой как магнитная среда для высокоплотной записи информации. Стрелка в верхней части рисунка показывает направление движения среды. Увеличение $\times 500\,000$; *б* — схема, показывающая структуру зерен, соответствующих верхней микрофотографии; стрелки в некоторых зернах указывают текстуру, т.е. направление легкого намагничивания. (Займствовано из *M.R. Kim, S. Guruswamy, and K.E. Johnson, J. Appl. Phys., Vol. 74, № 7, p. 4646, 1993*. Воспроизведено с разрешения.)



а)



б)

чем в отдельных частицах: эти частицы всегда отделены друг от друга некоторым бесполезным пространством.

В момент подготовки настоящей книги к печати плотность записи информации в гранулярной среде составляла величины порядка $1 \cdot 10^8$ бит/дюйм² ($1,5 \cdot 10^5$ бит/мм²). При использовании же тонкопленочного носителя плотность записи выше примерно на порядок: она достигает $\sim 5 \cdot 10^{10}$ бит/дюйм² ($8 \cdot 10^7$ бит/мм²).

Что касается магнитных свойств материалов, используемых в магнитных носителях информации, то желательно, чтобы петли гистерезиса рассматриваемых материалов были бы сравнительно широкими и имели форму прямоугольников. Такие характеристики обеспечивали бы длительное хранение информации, а обращение намагничивания происходило бы в узком диапазоне напряжений приложенного поля.

Для гранулярного магнитного носителя магнитная индукция насыщения обычно лежит в диапазоне от 0,4 до 0,6 Тесла (4000–6000 Гаусс). Для тонкопленочных носителей B_s лежит между 0,6 и 1,2 Тесла (6000–12 000 Гаусс). Типичные значения коэрцитивной силы обычно лежат в диапазоне от $1,5 \cdot 10^5$ до $2,5 \cdot 10^5$ А/м (от 2000 до 3000 Эрстед).

18.12. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Сверхпроводимость в своей основе — это явление, относящееся к электрическим свойствам вещества. Однако обсуждение этого феномена было отложено до настоящего момента, поскольку для понимания этого явления необходимо привлечение представлений о магнитных свойствах вещества. Кроме того, сверхпроводящие материалы используются, в основном, в устройствах, которые могут создавать мощные магнитные поля.

Для большинства чистых металлов характерно, что по мере понижения температуры и приближения к абсолютному нулю электрическое сопротивление постепенно уменьшается, стремясь к некоторым небольшим, но все же вполне измеримым значениям, характерным для каждого металла. Вместе с тем известны вещества, электрическое сопротивление которых при некоторой достаточно низкой температуре внезапно падает от некоторых конечных значений до нуля и продолжает оставаться нулевым при дальнейшем снижении температуры.

Материалы, для которых наблюдается такое поведение, называются *сверхпроводниками*, а температура, при которой достигается состояние **сверхпроводимости**, называется критической температурой T_c ¹.

Пример температурных зависимостей электрического сопротивления для сверхпроводящего и обычного вещества представлен на рис. 18.16. Значения критической температуры сверхпроводимости меняются от вещества к веществу, и для металлов и металлических сплавов обычно лежат в диапазоне от 1 до 20 К. Недавно было продемонстрировано, что для некоторых керамик сложного состава критическая температура сверхпроводимости может превышать 100 К.

При температурах, лежащих ниже критической температуры T_c сверхпроводящее состояние может быть разрушено при приложении достаточно большого магнитного поля, если его величина превышает некоторое критическое значение H_c , которое зависит от температуры: чем выше температура, тем ниже это критическое значение напряженности магнитного поля. То же самое можно сказать в отношении допустимой плотности сверхпроводящего тока: сверхпроводящее состояние существует при плотности тока ниже некоторого уровня J_c .

¹ Символ T_c , которым в научной литературе обозначается критическая температура наступления сверхпроводимости, также используется для температуры Кюри (раздел 18.6). Однако эти температуры относятся к совершенно различным явлениям, так что их вряд ли можно спутать. Тем не менее в настоящей книге температура Кюри обозначается как T_c , а критическая температура сверхпроводимости как T_c .

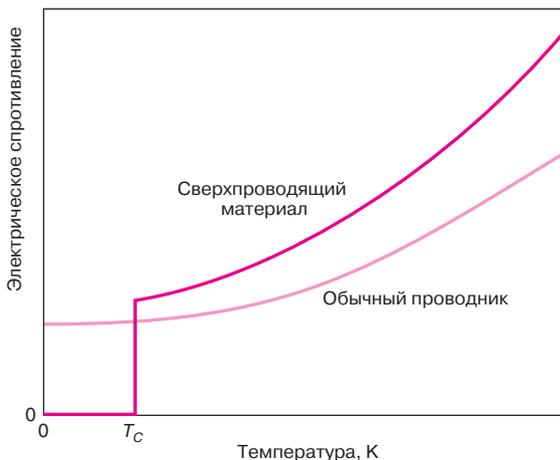
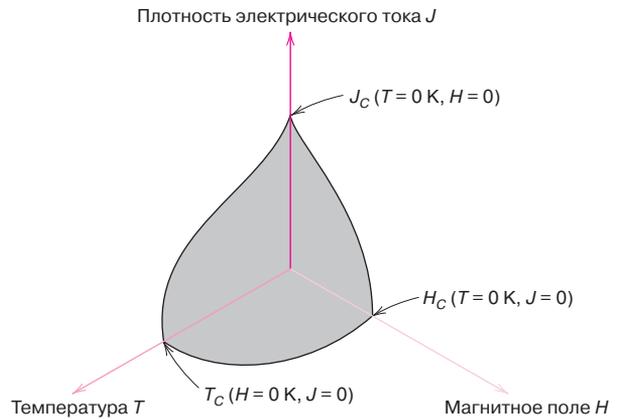


Рис. 18.26. Температурные зависимости электрического сопротивления для обычного проводника и сверхпроводящего материала вблизи абсолютного нуля

сверхпроводимость

Рис. 18.27. Область сверхпроводящего состояния (под изображенной поверхностью), ограниченная критическими значениями температуры, напряженности магнитного поля и плотности электрического тока (схема)



На рис. 18.27 представлена схема, показывающая границы сверхпроводящего состояния в координатах температура – напряженность магнитного поля – плотность тока. Показанная на этом рисунке поверхность отделяет сверхпроводящее состояние от состояния обычного проводника. Положение этой поверхности, конечно, зависит от конкретного вещества. В области температур, величин магнитных полей и плотности тока, лежащих под показанной поверхностью, вещество будет находиться в сверхпроводящем состоянии, выше этой поверхности – в обычном состоянии.

Феномен сверхпроводимости был вполне успешно объяснен теоретически. Существо дела состоит в том, что сверхпроводящее состояние возникает в результате взаимного притяжения пар проводящих электронов. Перемещение таких пар скоординировано таким образом, что рассеяние на тепловых вибрациях и посторонних включениях отсутствует. Поэтому сопротивление, которое пропорционально частоте случаев рассеяния электронов, равно нулю.

С точки зрения реакции на воздействие магнитных полей сверхпроводящие материалы можно разделить на две группы, обозначаемые как материалы I и II рода. Материалы I рода, когда они находятся в сверхпроводящем состоянии, полностью диамагнитны. Это означает, что все приложенные извне магнитные поля полностью вытесняются из объема вещества. Это явление называется *эффектом Мейсснера*. Его иллюстрирует рис. 18.28. При увеличении напряженности поля H материал продолжает оставаться диамагнитным вплоть до достижения критической напряженности поля H_c . По достижении этой точки материал возвращается в нормальное состояние, и магнитное поле свободно проникает в него. К этой группе материалов принадлежат некоторые металлы, в частности, алюминий, свинец и ртуть.

Сверхпроводники II рода тоже полностью диамагнитны при низкой напряженности поля, т. е. происходит полное вытеснение поля из тела. Однако переход из сверхпроводящего в обычное состояние происходит постепенно в

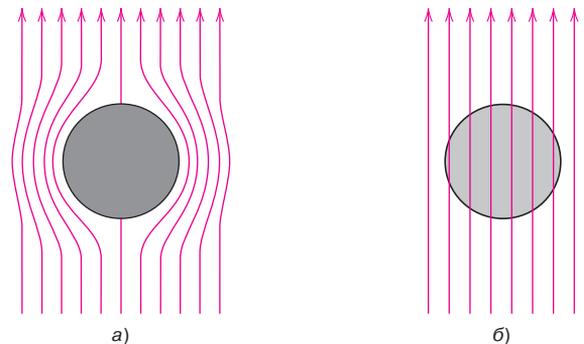


Рис. 18.28. Схема эффекта Мейсснера: *а* – пока материал находится в сверхпроводящем состоянии, образец (показан кружком) вытесняет магнитное поле (показанное стрелками); *б* – когда материал возвращается в нормальное состояние и становится обычным проводником, магнитное поле свободно проникает внутрь образца

интервале между нижней критической и верхней критической напряженностью магнитного поля, обозначаемых как H_{c1} и H_{c2} . При H_{c1} магнитное поле начинает проникать в материал, по мере увеличения напряженности поля проникновение магнитного поля в материал увеличивается, а при достижении H_{c2} становится полным. При напряженности поля между H_{c1} и H_{c2} материал находится в смешанном состоянии, т. е. в нем присутствуют как сверхпроводящие области, так и области с нормальной проводимостью.

С практической точки зрения сверхпроводники II рода важнее, чем I рода, поскольку критические значения температуры и напряженности магнитного поля в них обычно выше.

В настоящее время три сверхпроводника используются наиболее широко. Это сплав ниобия с цирконием (Nb-Zr), ниобия с титаном (Nb-Ti) и интерметаллическое соединение ниобия с оловом (Nb_3Sn).

В табл. 18.7 приведены характеристики — критические температуры и критические значения магнитной индукции — ряда сверхпроводников I и II рода.

Таблица 18.7. Критические значения температур и магнитных полей для ряда сверхпроводящих материалов

Материал	Критическая температура T_c , К	Критическая магнитная индукция B_c , Тесла ^a
<i>Химические элементы:</i>		
Вольфрам	0,02	0,0001
Титан	0,40	0,0056
Алюминий	1,18	0,0105
Олово	3,72	0,0305
Ртуть (α)	4,15	0,0411
Свинец	7,19	0,0803
<i>Соединения и сплавы:^b</i>		
Сплав Nb-Ti	10,2	12
Сплав Nb-Zr	10,8	11
$PbMo_6S_8$	14,0	45
V_3Ga	16,5	22
Nb_3Sn	18,3	22
Nb_3Al	18,9	32
Nb_3Ge	23,0	30
<i>Керамики:</i>		
$YBa_2Cu_3O_7$	92	—
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	—
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125	—
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	153	—

^a Критическое значение магнитной индукции $\mu_0 H_c$ приведено при 0 К; ^b Для сплавов и соединений за критическую величину магнитной индукции принималось значение $\mu_0 H_{c2}$ при 0 К.

Источник: заимствовано с разрешения из *Materials at Low Temperatures R. P. Reed and A. F. Clark (Editors), American Society for Metals. Metals Park, OH, 1983.*

В 1980-е гг. было получено новое семейство керамик. Обычно керамики являются электроизолирующими материалами. Однако оказалось, что керамики этого семейства переходят в состояние сверхпроводимости при необычно высоких температурах. Вначале исследования проводились на оксиде иттрия, бария и меди $YBa_2Cu_3O_7$, у которого критическая температура составила 92 К. Этот материал обладает сложной кристаллической структурой типа перовскита (см. раздел 3.6). Вновь синтезированные сверхпроводники обладают еще более высокой критической температурой. Некоторые из этих веществ и значения их критических температур приведены в табл. 18.7. Технологический потенциал этих материалов исключительно высок, поскольку их критические температуры лежат выше 77 К — температуры жидкого азо-

та, являющегося очень недорогим хладагентом по сравнению с жидким водородом или жидким гелием. Эти новые керамические материалы не лишены определенных недостатков, основным из которых остается их хрупкость. Это ограничивает возможности получения из них изделий практически полезной формы, например, проводов.

Феномен сверхпроводимости имеет многочисленные практические приложения. Так, сверхпроводящие магниты позволяют создавать мощные магнитные поля при низких затратах энергии, что оказалось удобным при проведении научных исследований и создании ряда приборов. Эти материалы нашли применение в медицине при создании ядерно-магнитно-резонансных сканирующих томографов для диагностики. Аномалии в тканях и органах обнаруживаются путем исследования изображений поперечных сечений исследуемого объекта. Распространение получил химический анализ тканей тела, основанный на использовании ядерно-магнитно-резонансной спектроскопии. Существуют и другие потенциальные возможности использования сверхпроводящих материалов: 1) передача электрической энергии с помощью сверхпроводящих материалов; потери энергии при этом будут исключительно малы, а оборудование может функционировать при низких напряжениях; 2) магниты для ускорителей частиц с высокой энергией; 3) высокоскоростные переключатели и устройства для передачи сигналов в компьютерах; 4) высокоскоростной бесконтактный транспорт, причем подвеска (левитация) передвигающихся вагонов обеспечивается отталкиванием магнитного поля от опоры.

Основная проблема при создании всех этих многообещающих устройств состоит, конечно, в трудностях, связанных с получением и поддержанием очень низких температур. Можно надеяться, однако, что эта проблема будет решена созданием новых поколений сверхпроводящих веществ с относительно высокой критической температурой.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Основные представления

Макроскопические магнитные свойства вещества обусловлены взаимодействием между внешним магнитным полем и магнитными моментами атомов, составляющих вещество. С каждым отдельным электроном связано существование орбитального и спинового магнитных моментов. Суммарный магнитный момент атома представляет собой сумму вкладов всех электронов, причем спиновые и орбитальные моменты разных электронов могут друг друга компенсировать.

Диамагнетизм и парамагнетизм

Эффект диамагнетизма обусловлен изменением орбитального движения электрона под воздействием внешнего магнитного поля. Этот эффект исключительно слабый, а возникающий магнитный момент направлен против приложенного поля. Все материалы обладают диамагнитными свойствами.

В парамагнитных материалах существуют постоянные атомные магнитные моменты, которые независимы друг от друга и ориентируются в направлении приложенного поля.

Поскольку намагничивание этих материалов слабое и сохраняется, пока действует внешнее поле, диамагнитные и парамагнитные вещества рассматриваются как практически немагнитные.

Ферромагнетизм

Большая и сохраняющаяся во времени намагниченность наблюдается для группы веществ, называемых ферромагнитными — железа, кобальта, никеля.

Происхождение атомных магнитных моментов связано со спинами, которые взаимодействуют между собой, и в результате магнитные моменты соседних атомов ориентируются параллельно друг другу.

Антиферромагнетизм и ферримагнетизм

Было установлено, что в некоторых ионных веществах возникает антипараллельное спаривание спиновых моментов соседних катионов. Те материалы, в которых полный суммарный спиновый момент равен нулю, называются антиферромагнитными. В ферримагнитных материалах намагниченность не равна нулю, поскольку встречно направленные магнитные моменты не полностью компенсируют друг друга. Намагниченность кубических ферритов создают двухвалентные ионы (например, Fe^{2+}), которые находятся в октаэдрическом окружении, а спиновые магнитные моменты в них ориентированы параллельно друг другу.

Влияние температуры на магнитные свойства

Усиливающиеся тепловые возбуждения при повышении температуры стремятся противодействовать параллельной ориентации моментов в ферромагнитных и ферримагнитных материалах. Соответственно, намагниченность насыщения уменьшается с ростом температуры, а при некоторой критической температуре, называемой температурой Кюри T_c , обращается в ноль. Выше T_c эти материалы становятся парамагнитными.

Домены и гистерезис

В области температур ниже температуры Кюри ферромагнитные и ферримагнитные материалы состоят из доменов — небольших областей, в которых все магнитные моменты параллельны друг другу. В пределах домена достигается намагниченность насыщения. Полная намагниченность материала представляет собой просто усредненную по объему векторную сумму намагниченностей всех доменов. При наложении внешнего магнитного поля домены, в которых вектор намагниченности ориентирован по направлению действия поля, увеличиваются в объеме за счет доменов с невыгодной ориентацией намагниченности.

При полном насыщении весь образец представляет собой один домен и вектор намагниченности параллелен направлению внешнего поля.

Изменение доменной структуры с уменьшением или изменением направления действия внешнего поля сопровождается движением доменных стенок. Следствием этого является гистерезис, т. е. запаздывание изменения поля B по отношению к изменению поля H , в также появление постоянной (остаточной) намагниченности, что обусловлено затрудненным перемещением доменных стенок.

Магнитная анизотропия

Зависимость M (или B) от H в ферромагнитных материалах анизотропна, т. е. зависит от направления приложения магнитного поля по отношению к ориентации кристаллографических осей. То кристаллографическое направление, в котором насыщение намагничивания достигается при наименьшем значении напряжения внешнего поля, называется направлением легкого намагничивания. Для железа, никеля и кобальта направления (оси) легкого намагничивания — это, соответственно, $[100]$, $[111]$ и $[0001]$.

Магнитномягкие материалы

Магнитотвердые материалы

В магнитномягких материалах движение стенок доменов при намагничивании и размагничивании происходит сравнительно легко. Поэтому для них

характерны узкие петли гистерезиса и низкие потери энергии. Движение доменных стенок в магнитотвердых материалах гораздо более затруднено. Это приводит к появлению широких петель гистерезиса, вследствие чего для размагничивания таких материалов требуются гораздо большие магнитные поля, а созданная намагниченность сохраняется гораздо более длительное время.

Магнитная запись

Запись информации на магнитных носителях может осуществляться при использовании как гранулярных, так и тонкопленочных магнитных материалов.

Сверхпроводимость

Явление сверхпроводимости наблюдается в ряде веществ, у которых при охлаждении почти до абсолютного нуля при некоторой температуре полностью исчезает электрическое сопротивление.

Сверхпроводящее состояние существует только до достижения критических значений температуры, напряженности внешнего магнитного поля и силы тока. В сверхпроводящих материалах I рода вытеснение магнитного поля из материала происходит полностью, если напряженность внешнего поля не превышает некоторого критического значения H_c . В материалах II рода проникновение магнитного поля в материал по мере повышения напряженности внешнего поля происходит постепенно.

Открыты новые керамические материалы оксидного типа с относительно высокой критической температурой, что позволяет использовать дешевый жидкий азот как хладагент для создания сверхпроводящего состояния.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Антиферромагнетизм	Остаточная намагниченность
Гистерезис	Напряженность магнитного поля
Диамагнетизм	Намагниченность насыщения
Домен	Парамагнетизм
Коэрцитивная сила	Магнитная проницаемость
Магнетон Бора	Плотность магнитного потока
Магнитная восприимчивость	Сверхпроводимость
Магнитная индукция	Температура Кюри
Магнитномягкие материалы	Ферромагнетизм
Магнитотвердые материалы	Ферриты (керамические)
Намагниченность	Ферромагнетизм

ЛИТЕРАТУРА

Bozorth, R.M., *Ferromagnetism*, Wiley-IEEE Press, New York/Piscataway, NJ, 1993.

Brockman, F.G., "Magnetic Ceramics — A Review and Status Report," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 47, No. 2, February 1968, pp. 186–194.

Chen, C.W., *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*, Dover Publications, New York, 1986.

Jiles, D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.

Keffer, F., "The Magnetic Properties of Materials," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3, September 1967, pp. 222–234.

Lee, E.W., *Magnetism, An Introductory Survey*, Dover Publications, New York, 1970.

Morrish, A.H., *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley-IEEE Press, New York/Piscataway, NJ, 2001.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Основные представления

18.1. Проволочная катушка длиной 0,25 м состоит из 400 витков. Через нее проходит ток силой 15 А.

а) Какова величина напряженности магнитного поля H ?

б) Рассчитайте магнитную индукцию B , если катушка находится в вакууме.

в) Рассчитайте магнитную индукцию в стержне из хрома, расположенного внутри катушки.

Значение восприимчивости для хрома найдите в табл. 18.2.

г) Рассчитайте величину намагниченности M .

18.2. а) Объясните, какие два источника магнитного момента существуют у электрона.

б) Все ли электроны обладают суммарным магнитным моментом? Почему, если да, и почему, если нет?

в) Все ли атомы обладают суммарным магнитным моментом? Почему, если да, и почему, если нет?

Диамагнетизм и парамагнетизм

Ферромагнетизм

18.3. Намагниченность в стержне, изготовленном из некоего металлического сплава, составляет $1,2 \cdot 10^6$ А/м при напряженности поля 200 А/м. Рассчитайте следующие параметры:

а) магнитную восприимчивость;

б) магнитную проницаемость;

в) величину магнитной индукции в стержне.

К какому типу(ам) магнитных материалов принадлежит данный сплав?

18.4. Подтвердите, что на каждый атом кобальта приходится 1,72 магнетона Бора, если намагниченность насыщения составляет $1,45 \cdot 10^6$ А/м, а кобальт образует гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку с атомным радиусом 0,1253 нм и отношением c/a равным 1,623.

18.5. Предположим, что существует некий гипотетический металл, обладающий ферромагнитными свойствами. Он характеризуется следующими параметрами: 1) простой кубической кристаллической структурой (рис. 3.42); 2) атомный радиус равен 0,125 нм; 3) магнитная индукция насыщения составляет 0,85 Тесла.

Определите число магнетонов Бора, входящих на каждый атом этого металла.

Антиферромагнетизм и ферримагнетизм

18.6. Оцените а) намагниченность насыщения и б) магнитную индукцию насыщения для кобаль-

тового феррита состава $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_8$, если длина ребра элементарной ячейки кристалла составляет 0,838 нм.

18.7. Химическая формула граната на основе самария и железа имеет вид: $(\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$. Она может быть записана следующим образом: $\text{Sm}_a^c\text{Fe}_2^d\text{Fe}_3^d\text{O}_{12}$, где индексы a , c и d указывают различные позиции, в которых расположены ионы в решетке. Спиновые магнитные моменты ионов Sm^{3+} и Fe^{3+} , расположенных в положениях a и c , ориентированы параллельно друг другу, а ионов Fe^{3+} , находящихся в положениях d , в противоположном направлении.

Рассчитайте число магнетонов Бора на каждый ион Sm^{3+} , приняв следующие допущения: 1) каждая элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; 2) элементарная ячейка представляет собой куб с длиной ребра 1,2529 нм; 3) намагниченность насыщения для этого материала составляет $1,35 \cdot 10^5$ А/м; (4) на каждый ион Fe^{3+} приходится 5 магнетонов Бора.

Домены и гистерезис

18.8. Кратко опишите явление магнитного гистерезиса. Почему это явление наблюдается в ферромагнитных и ферримагнитных материалах?

18.9. Для ферромагнитного материала найдено, что его остаточная магнитная индукция равна 1,0 Тесла, а коэрцитивная сила 15 000 А/м. Насыщение достигается при напряженности магнитного поля 25 000 А/м, при котором магнитная индукция составляет 1,25 Тесла. Используя эти данные, изобразите полную петлю гистерезиса для диапазона значений H от $-25\ 000$ до $+25\ 000$ А/м.

Обозначьте обе координатные оси и укажите шкалы.

18.10. При исследовании магнитных свойств простой углеродистой стали были получены следующие результаты:

H , А/м	B , Тесла	H , А/м	B , Тесла
0	0	80	0,90
15	0,007	100	1,14
30	0,033	150	1,34
50	0,10	200	1,41
60	0,30	300	1,48
70	0,63		

а) Постройте график зависимости B от H .

б) Каково значение начальной магнитной проницаемости и начальной относительной магнитной проницаемости?

в) Каково максимальное значение магнитной проницаемости?

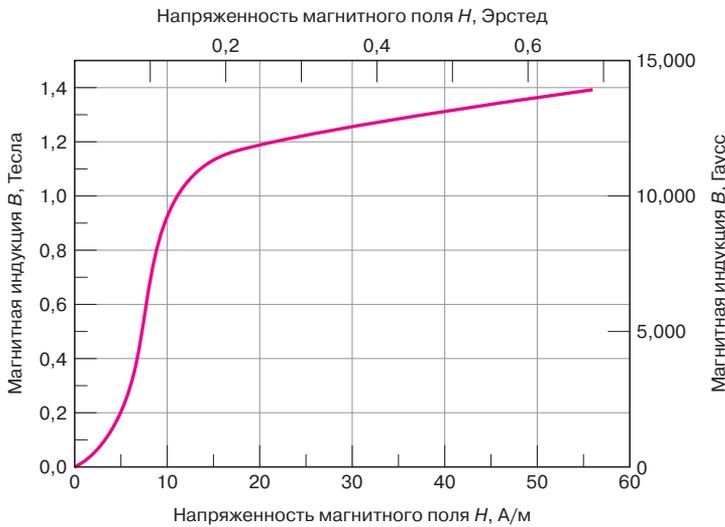


Рис. 18.29. Начальная намагниченность — зависимость B от H для сплава железа с кремнием

г) При каком значении напряженности поля H достигается максимальная магнитная проницаемость?

д) Какой величине магнитной восприимчивости соответствует максимальная магнитная проницаемость?

18.11. Магнитные свойства стержня, изготовленного из сплава железа с кремнием, характеризуются зависимостью B от H , показанной на рис. 18.29. Этот стержень вставлен в катушку длиной 0,40 м, состоящую из 50 витков. Через катушку проходит ток силой 0,1 А.

а) Каково поле B внутри стержня?

б) При этом магнитном поле:

1) чему равна магнитная проницаемость?

2) чему равна относительная магнитная проницаемость?

3) чему равна магнитная восприимчивость?

4) какова величина намагниченности?

Магнитная анизотропия

18.12. Энергия E_s (в расчете на единицу объема), необходимая для намагничивания ферромагнитного материала до насыщения, рассчитывается по следующей формуле:

$$E_s = \int_0^{M_s} \mu_0 H dM.$$

Это означает, что E_s равно произведению μ_0 на площадь под графиком зависимости M от H вплоть до точки насыщения по координате M . Например, на рис. 18.17 это площадь между вертикальной осью и кривой намагничивания до точки M_s .

Найдите величину E_s (в Дж/м³) для монокристалла железа в направлениях [100], [110] и [111].

Магнитно-мягкие материалы

Магнитно-твердые материалы

18.13. Предположим, что сплав железа с кремнием (97Fe, 3Si), данные для которого приведены в табл. 18.5, достиг точки насыщения при введении его в катушку, описанную в задаче 18.1. Рассчитайте намагниченность насыщения.

18.14. На рис. 18.30 представлена зависимость B от H для железо-никелевого сплава.

а) Какова величина магнитной индукции насыщения?

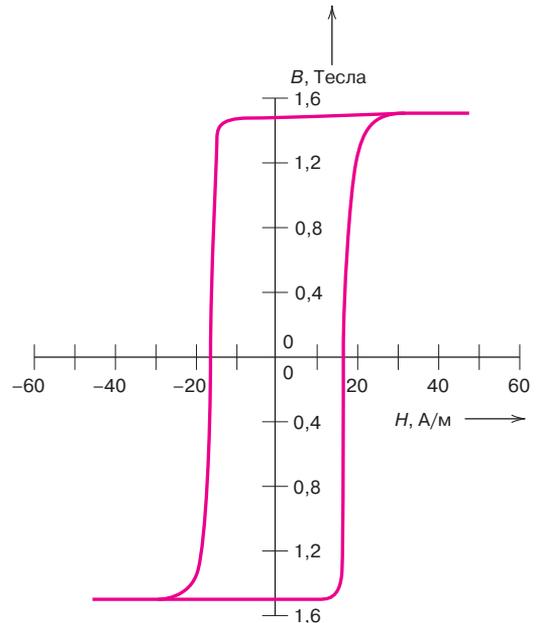


Рис. 18.30. Полная петля магнитного гистерезиса для железо-никелевого сплава

б) Какова намагниченность насыщения?

в) Какова остаточная намагниченность?

г) Какова величина коэрцитивной силы?

д) Исходя из данных, представленных в табл. 18.5 и 18.6, определите, относится ли данный сплав к мягким или твердым магнитным материалам.

Сверхпроводимость

18.15. Для сверхпроводящего материала при температуре T , лежащей ниже критической температуры T_c , температурная зависимость критической напряженности магнитного поля выражается следующим уравнением:

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right), \quad (18.14)$$

где $H_c(0)$ — значение критической напряженности магнитного поля при 0 К.

а) Используя данные, приведенные в табл. 18.7, рассчитайте величину критической напряженности магнитного поля для свинца при 2,5 и 5,0 К.

б) До какой температуры следует охладить свинец в магнитном поле напряженностью 15 000 А/м для того, чтобы он перешел в сверхпроводящее состояние?

18.16. Используя уравнение (18.14), определите какой из химических элементов из табл. 18.7 будет находиться в сверхпроводящем состоянии при температуре 2 К и напряженности магнитного поля 40 000 А/м.

18.17. Объясните, какое существует основное препятствие для широкого использования новых сверхпроводящих материалов, сохраняющих это состояние до сравнительно высоких температур.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Ферромагнетизм

18.ТР1. Железно-кобальтовый сплав должен обладать намагниченностью насыщения, равной $1,47 \cdot 10^6$ А/м. Определите состав этого сплава в весовых процентах содержащегося в нем железа.

Кобальт образует гексагональную плотноупакованную решетку с соотношением c/a равным 1,623. При расчетах примите, что объем элементарной ячейки проектируемого сплава такой же, как и чистого кобальта.

Глава 19. Оптические свойства



Преломление и дисперсия пучка белого света, проходящего через трехгранную стеклянную призму. Преломление происходит, когда направление распространения света изменяется на обеих границах призма–воздух (т. е. когда луч света входит и выходит из призмы). Хроматическая дисперсия состоит в том, что угол преломления зависит от длины волны, т. е. в разложении пучка белого цвета на составляющие его цвета. (*PhotoDisc/Getty Images*)

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ?

В ряде случаев важно знать, какой будет реакция материала, который подвергается воздействию электромагнитного излучения. Это можно сделать на основании изучения оптических свойств вещества и понимания механизмов, ответственных за их проявления. Например, в разделе 19.14 рассматриваются материалы для изготовления оптических волокон. При этом замечено, что характеристики оптических волокон улучшаются, если показатель преломления постепенно изменяется (так называемый «градиентный показатель преломления») от центра к наружной поверхности волокна. Это достигается введением некоторых добавок в контролируемой концентрации.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Сравните энергии фотонов, отвечающих различной частоте, если известна постоянная Планка.
2. Кратко опишите эффект электронной поляризации, возникающий вследствие взаимодействия атомов с электромагнитным излучением. Приведите два примера, показывающие последствия этого эффекта.
3. Кратко объясните, почему металлические материалы непрозрачны по отношению к видимому свету.
4. Дайте определение понятию «показатель преломления».
5. Опишите механизм поглощения фотонов для а) изоляторов и полупроводников высокой степени очистки; б) изоляторов и полупроводников, в которых содержатся электрически активные дефекты.
6. Для прозрачных диэлектрических материалов укажите три источника внутреннего рассеяния, которые могут приводить к тому, что материал становится полупрозрачным или совсем непрозрачным.
7. Кратко опишите конструкцию и принцип действия лазера на рубине и на полупроводнике.

19.1. ВВЕДЕНИЕ

Под «оптическими свойствами» имеется в виду реакция материала на воздействие на него электромагнитного излучения, и в частности, видимого света. В настоящей главе вначале обсуждаются некоторые основные концепции и принципы, относящиеся к природе электромагнитного излучения и возможным механизмам его взаимодействия с твердыми материалами. Далее рассматриваются оптические свойства металлических и неметаллических материалов с точки зрения показателей, характеризующих их способность к поглощению, отражению и пропусканию электромагнитных колебаний. В конце главы описаны явления люминесценции, фотопроводимости и усиления света путем вынужденной эмиссии излучения (лазеры), практическое использование этого явления, а также применение оптических волокон в средствах связи.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ

19.2. ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

В классическом понимании электромагнитное излучение рассматривается как распространение волн, состоящих из электрического и магнитного компонентов, которые перпендикулярны друг другу и направлению их распространения (рис. 19.1). Свет, тепло (излучаемая энергия), радары, радиоволны, рентгеновские лучи — все это различные формы электромагнитного излучения. Каждое из них характеризуется своей специфической для каждого из них длиной волны, а также методом их создания.

Спектр электромагнитного излучения лежит в очень широкой области — от γ -лучей (испускаемых радиоактивными материалами) с длиной волны от 10^{-12} м (10^{-3} нм), областей рентгеновских лучей, ультрафиолета, видимого света, инфракрасного излучения и вплоть до радиоволн с длиной волны порядка 10^3 м. Этот спектр в логарифмической шкале показан на рис. 19.2.

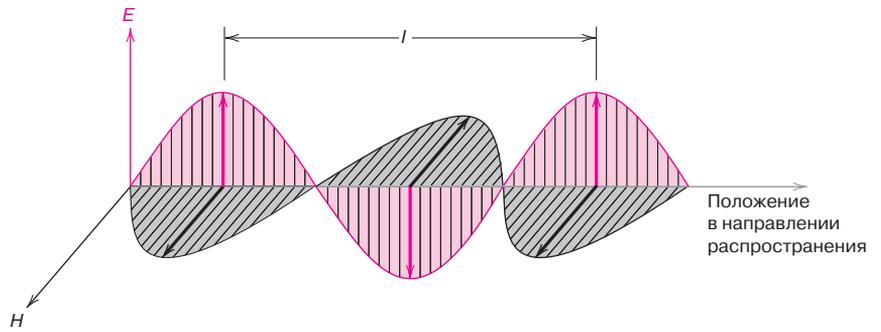


Рис. 19.1. Электромагнитные волны, состоящие из электрической E и магнитной H компонент. Длина волны λ

Длины волн в области видимой части спектра лежат в узком диапазоне — между $0,4 \text{ мкм}$ ($4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$) до $0,7 \text{ мкм}$ ($7 \cdot 10^{-7} \text{ м}$). Конкретный цвет зависит от длины волны. Например, излучение с длиной волны примерно $0,4 \text{ мкм}$ отвечает фиолетовому цвету, зеленому и красному цвету отвечают длины волн, равные $0,5$ и $0,65 \text{ мкм}$. Величины длин волн для разных цветов видимого света включены в рис. 19.2. Белый цвет представляет собой просто смесь различных цветов. Последующее обсуждение касается, прежде всего, области видимого света, т. е. той части спектра, которую видит глаз.

Все волны электромагнитного излучения распространяются в вакууме с одинаковой скоростью, а именно $3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ ($186\,000 \text{ миль/с}$). Эта скорость, c ,

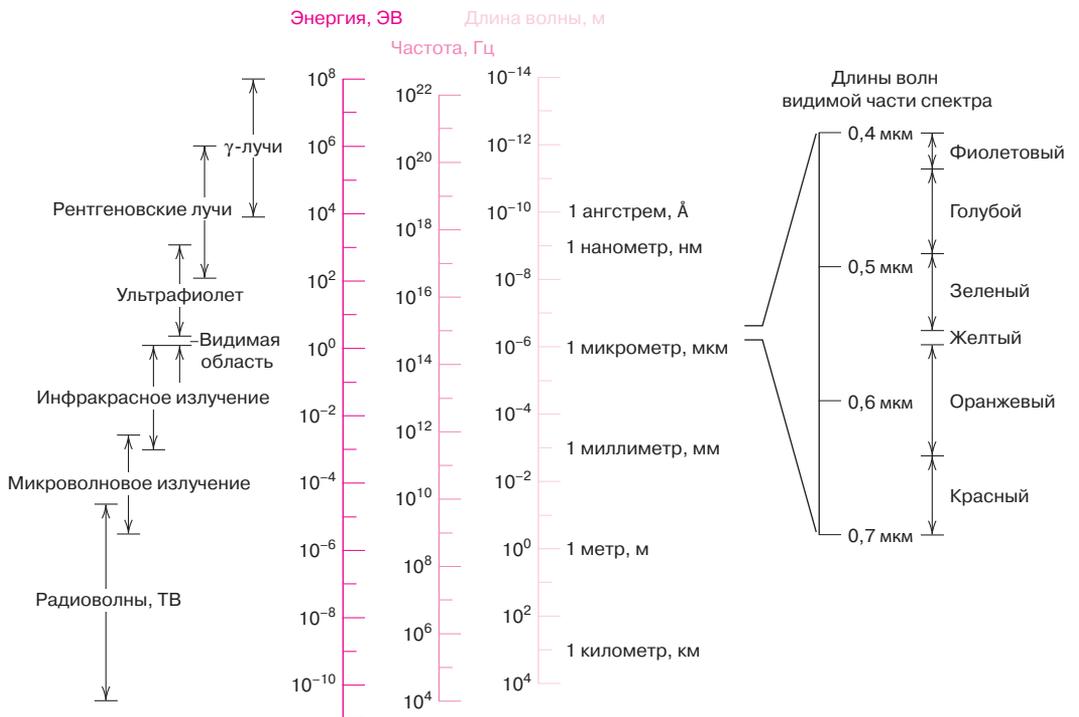


Рис. 19.2. Спектр электромагнитных колебаний. Показаны длины волн и цвета, отвечающие различным длинам волн, в видимом диапазоне (в русскоязычной литературе принято несколько иное обозначение цветов в видимой части спектра, а именно: фиолетовый, синий, голубой, зеленый, желтый, оранжевый, красный; в английском языке нет четкого деления цветов на голубой и синий. — Примеч. перев.)

связана с электрической емкостью вакуума ϵ_0 и магнитной проницаемостью вакуума μ_0 соотношением:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}. \quad (19.1)$$

Записанным соотношением устанавливается связь между электромагнитной константой c и электрической и магнитной характеристиками среды.

Частота электромагнитных колебаний ν и длина волны λ также связаны со скоростью распространения волн:

$$c = \lambda \nu \quad (19.2)$$

Частота колебаний выражается в Герцах (Гц); 1 Гц = 1 цикл/с. Диапазоны частот электромагнитных колебаний также показаны для спектра, приведенного на рис. 19.2.

Иногда удобнее рассматривать электромагнитное излучение с позиций квантово-механической теории. Согласно представлениям этой теории, излучение трактуется не столько как состоящее из волн разной длины, сколько как совокупность групп, или пакетов энергии, E , называемых **фотонами**. Энергия фотонов квантуется, т. е. может принимать только некоторые определенные значения, определяемые соотношением

$$E = h\nu = hc/\lambda, \quad (19.3)$$

где h — некоторая универсальная константа, называемая **постоянной Планка**. Она равна $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Значения энергии фотонов также приведены на рис. 19.2.

При рассмотрении взаимодействия электромагнитного излучения с веществом часто удобнее объяснять наблюдаемые явления, используя понятия о фотонах. Однако в некоторых случаях удобнее прибегать к волновому описанию происходящих событий.

Ниже будут использоваться оба подхода.

Контрольный вопрос 19.1

Кратко опишите аналогию и различие между фотонами и фононами
Подсказка: вы можете проконсультироваться с разделом 17.2

Контрольный вопрос 19.2

Электромагнитное излучение может трактоваться с позиций классической теории и квантово-механической теории. Кратко сопоставьте эти два подхода.

Зависимость скорости света в вакууме от электрической емкости и магнитной проницаемости

Соотношение между скоростью распространения, длиной волны и частотой для электромагнитного излучения

фотон

Зависимость энергии фотонов от частоты, скорости и длины волны

постоянная Планка

19.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА С ВЕЩЕСТВОМ

Когда свет переходит из одной среды в другую (например, из воздуха попадает в твердое вещество), происходят несколько событий. Часть излучения может пройти через эту среду, другая — поглотиться, и часть излучения может отразиться от границы между двумя средами. Интенсивность I_0 светового потока, падающего на границу раздела сред, должна быть равна сумме прошедшего, поглощенного и отраженного потоков (соответственно, I_T , I_A и I_R), так что

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (19.4)$$

Интенсивность излучения, выражаемая в Вт/м², представляет собой энергию, проходящую через единицу площади, перпендикулярную направлению распространения излучения, в единицу времени.

Интенсивность падающего света складывается из интенсивностей проходящего, поглощенного и отраженного потоков

Уравнение (19.4) может быть записано в альтернативной форме:

$$T + A + R = 1, \quad (10.5)$$

где T , A и R — относительная прозрачность (I_T/I_0), относительная поглощающая способность (I_A/I_0) и относительная отражающая способность (I_R/I_0) материала, или же доли падающего света, которые проходят через вещество, поглощаются им или отражаются от его поверхности. Сумма этих долей должна быть равна единице, поскольку энергия падающего света складывается из этих компонент.

прозрачные среды
полупрозрачные среды

непрозрачные среды

Материалы, которые пропускают свет и при этом доли поглощения и отражения невелики, называются **прозрачными**: через них можно смотреть. **Полупрозрачные** среды — это такие материалы, которые рассеивают проходящий свет, т. е. внутри среды лучи света рассеиваются до такой степени, что объекты при рассмотрении через такие среды видно неотчетливо. Материалы, через которые свет вообще не проходит, называются **непрозрачными**.

Объемные металлы непрозрачны во всем диапазоне видимого света, т. е. весь световой поток, попадающий на эти материалы, либо отражается, либо поглощается. Электроизолирующие материалы должны быть прозрачными. Некоторые полупроводниковые материалы могут быть прозрачными, другие — полупрозрачными.

19.4. АТОМНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Оптические явления, происходящие при попадании электромагнитного излучения на твердое вещество, обусловлены взаимодействием излучения с атомами, ионами и/или электронами. Два наиболее важных эффекта, связанных с такими взаимодействиями, — это электронная поляризация и переходы, обусловленные изменением энергии электронов.

Электронная поляризация

Одна из компонент электромагнитного излучения — это просто быстро меняющееся электрическое поле (рис. 19.1). В области видимого света это электрическое поле при прохождении через вещество взаимодействует с электронным облаком, окружающим каждый атом, таким образом, что происходит поляризация электронов, т. е. смещение электронного облака относительно атомного ядра при каждом изменении электрического поля, как это было показано на рис. 12.32, а. Это явление приводит к двум последствиям: 1) некоторая часть энергии излучения поглощается; 2) скорость распространения световых волн при прохождении через вещество замедляется. Второй из этих эффектов приводит к преломлению (рефракции), которое будет обсуждаться в разделе 19.5.

Энергетические переходы электронов

При переходе электронов с одного энергетического уровня на другой изменение энергии равно произведению постоянной Планка на частоту поглощенного (или испускаемого) фотона)

Поглощение и излучение электромагнитной энергии может приводить к переходу электронов из одного энергетического состояния в другое. В настоящем обсуждении ограничимся рассмотрением единичного атома, электронная диаграмма которого приведена на рис. 19.3.

Возбужденный электрон может перейти из состояния с энергией E_2 в вакантное состояние с более высокой энергией E_4 вследствие поглощения энергии фотона. Изменение энергии электрона ΔE следующим образом зависит от частоты излучения:

$$\Delta E = h\nu, \quad (19.6)$$

где, как и раньше, h — постоянная Планка.

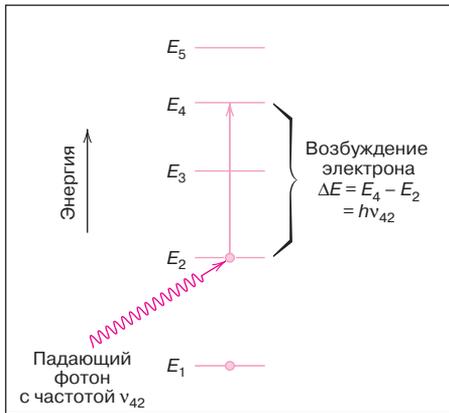


Рис. 19.3. Схема, иллюстрирующая поглощение фотона путем возбуждения электрона с переходом из одного энергетического состояния в другое для единичного атома

На настоящей стадии обсуждения важно понять следующие общие соображения. Во-первых, энергетические состояния атома дискретны, так что между различными энергетическими уровнями могут существовать только некоторые конкретные значения разности энергий ΔE , так что только те фотоны, которые имеют частоту, соответствующую разрешенным значениям ΔE , могут поглощаться, приводя к электронным переходам. При этом вся энергия фотонов целиком поглощается в каждом акте возбуждения электронов.

Во-вторых, возбужденный электрон не может оставаться в **возбужденном состоянии** неопределенно долго; через короткое время он падает обратно в свое **основное состояние**, на невозбужденный уровень, излучая электромагнитные колебания. При этом возможны несколько вариантов, которые будут рассмотрены ниже. Во всяком случае должен выполняться закон сохранения энергии для поглощенной и испускаемой компонентами энергии.

Как будет показано при последующем рассмотрении, оптические характеристики твердых материалов обусловлены поглощением и испусканием электромагнитной энергии. Это объясняется в терминах электронной структуры материала (возможные энергетические структуры были рассмотрены в разделе 12.5) и принципов, определяющих возможность энергетических переходов.

**возбужденное
состояние**
основное состояние

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим схему электронных уровней металлов, показанную на рис. 19.4, *a* и *б*. В обоих случаях более высокие энергетические уровни лишь частично заполнены электронами. Непрозрачность металлов объясняется тем, что частоты падающего излучения в оптической области спектра возбуждают электроны, лежащие выше уровня энергии Ферми, как это показано на рис. 19.4, *a*. Как следствие этого, в соответствии с уравнением (19.6), поступающая энергия полностью поглощается. Поглощение происходит в очень тонком поверхностном слое, обычно толщиной меньше чем 0,1 мкм. Поэтому видимый свет могут пропускать только очень тонкие металлические пленки, толщина которых не превышает 0,1 мкм.

Электромагнитное излучение при всех частотах видимого света поглощается металлами вследствие того, что в материале существуют вакантные места электронных состояний, позволяющие осуществиться электронным переходам, как это показано на рис. 19.4, *a*. В действительности, металлы непрозрачны во всем диапазоне электромагнитного излучения в области низких энергий спектра, начиная от радиоволн, области инфракрасного излучения, видимого света и вплоть до середины области ультрафиолетового

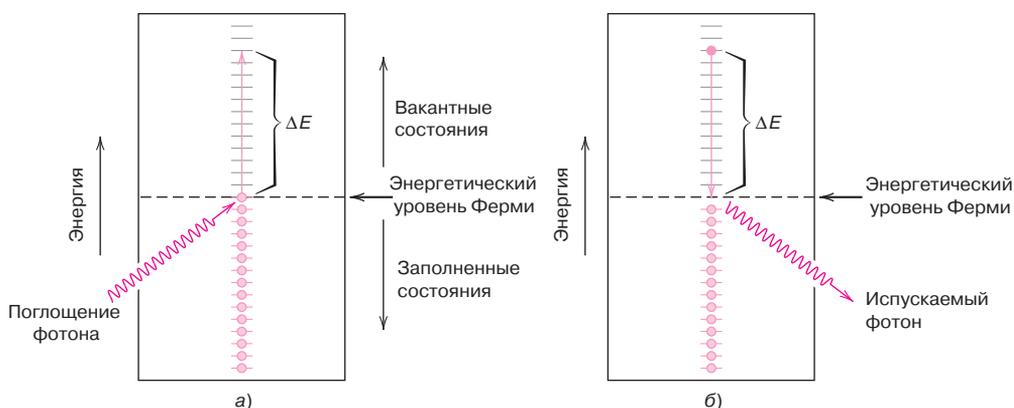


Рис. 19.4. *а* — схема, иллюстрирующая механизм поглощения фотонов металлами; согласно этой схеме электрон возбуждается и переходит в свободное более высокое энергетическое состояние. Изменение энергии электрона ΔE равно энергии фотона; *б* — обратная эмиссия фотонов света, обусловленная переходом электрона из более высокого в более низкое энергетическое состояние

излучения. В то же время металлы прозрачны для рентгеновского излучения и γ -лучей.

Значительная часть поглощенного излучения вновь испускается с поверхности в форме видимого света с той же длиной волны, что выглядит как отраженный свет. Электронные переходы, сопутствующие такой форме излучения, показаны на рис. 19.4, б. Отражательная способность большинства металлов лежит в диапазоне от 0,9 до 0,95. Некоторая небольшая часть поглощаемой энергии, связанная с электронными переходами, диссипирует, превращаясь в тепло.

Поскольку металлы непрозрачны и отражают большую часть падающего на них света, их воспринимаемая зрителем окраска зависит от распределения длин волн в той части электромагнитного излучения, которая отражается, а не поглощается. Светлая серебристая окраска при освещении белым светом указывает на то, что металл хорошо отражает свет во всем видимом диапазоне. Другими словами, состав отраженных от металла электромагнитных колебаний (выражаемых частотой и числом фотонов) примерно такой же, как и в падающем свете. Такой характер отражения наблюдается для серебра и алюминия. Медь и золото выглядят как красно-оранжевый и желтый металлы, поскольку часть энергии, несомой фотонами с короткими длинами волн, не возвращается в форме видимого света.

Контрольный вопрос 19.3

Почему металлы прозрачны по отношению к рентгеновскому излучению и γ -лучам?

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ

Благодаря структуре электронных уровней, неметаллические материалы могут быть прозрачны для видимого света. Поэтому при их рассмотрении, кроме отражения и поглощения, следует рассмотреть явления преломления и прохождения света через вещество.

19.5. ПРЕЛОМЛЕНИЕ (РЕФРАКЦИЯ)

Скорость света, проходящего через прозрачную среду, может уменьшаться по сравнению со скоростью света в вакууме, в результате чего световой луч

на поверхности изменяет направление своего распространения. Это явление называется **преломлением (рефракцией)**.

Показатель преломления (индекс рефракции) n материала определяется как отношение скорости света в вакууме c к скорости света в данной среде v :

$$n = c/v. \quad (19.7)$$

Величина n , или степень изменения направления распространения света, зависит от длины волны. Этот эффект является причиной хорошо знакомого явления дисперсии, или разделения белого света на составляющие его цветные компоненты с помощью стеклянной призмы. Каждый луч своего цвета при вхождении в призму и по выходе из нее преломляется по-разному, что и приводит к разделению цветов (см. фотографию, открывающую настоящую главу). Как объяснялось выше, оптический путь света определяется не только показателем преломления, но и тем, какая часть падающего света с разной длиной волны отражается от поверхности.

Аналогично тому, как в уравнении (19.1) выражалась скорость света в вакууме, может быть записано уравнение для скорости света в некоторой среде:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}}, \quad (19.8)$$

где ϵ и μ — емкость и проницаемость для данной среды.

Тогда из уравнения (19.7) получаем:

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r}, \quad (19.9)$$

где ϵ_r и μ_r — диэлектрическая постоянная и относительная магнитная восприимчивость.

Поскольку большинство веществ лишь слабо магнитны, $\mu_r \cong 1$ и

$$n \cong \sqrt{\epsilon_r}. \quad (19.10)$$

Таким образом, для прозрачных материалов существует связь между показателем преломления и диэлектрической постоянной. Как уже упоминалось, феномен преломления света обусловлен электронной поляризацией (раздел 19.4) при относительно высоких частотах видимого света. Поэтому из результатов измерения показателя преломления можно найти электронную компоненту диэлектрической постоянной (уравнение 19.10).

Поскольку торможение электромагнитного излучения в среде обусловлено электронной поляризацией, на величину этого эффекта оказывает существенное влияние размер соответствующих атомов или ионов. В общем случае, чем больше размер атома или иона, тем сильнее электронная поляризация, тем медленнее скорость распространения света и тем больше показатель преломления. Показатель преломления обычного силикатного стекла примерно равен 1,5. Добавление в стекло ионов бария или свинца (в форме BaO или PbO) приводит к заметному увеличению показателя преломления n . Например, в стекле с высоким содержанием свинца (до 90 %вес. PbO) показатель преломления достигает значений порядка 2,1.

Для кристаллических керамик с кубической структурой кристаллов, так же как и для стекол, показатель преломления не зависит от направления (т. е. эти материалы изотропны). Но кристаллы с некубическими элементарными ячейками анизотропны: показатель преломления принимает наибольшее значение в том направлении, в котором плотность ионов максимальна.

преломление (рефракция) показатель преломления (индекс рефракции)

Определение показателя преломления — отношение скоростей света в вакууме и в данной среде

Скорость света в различных средах, выраженная через электрическую емкость среды и магнитную проницаемость

Показатель преломления среды, выраженный через диэлектрическую постоянную среды и относительную магнитную проницаемость

Соотношение между показателем преломления и диэлектрической постоянной для немагнитных материалов

В табл. 19.1 приведены значения показателей преломления для ряда стекол, прозрачных керамик и полимеров. Для анизотропных кристаллических керамик приведены средние значения n .

Таблица 19.1. Показатели преломления ряда прозрачных материалов

Материал	Среднее значение показателя преломления
<i>Керамики:</i>	
Силикатное стекло	1,458
Боросиликатное стекло (<i>Pyrex</i>)	1,47
Натрий-силикатное стекло	1,51
Кварц (SiO_2)	1,55
Плотное оптическое стекло — флинт	1,65
Шпинель (MgAl_2O_4)	1,72
Периклас (MgO)	1,74
Корунд (Al_2O_3)	1,76
<i>Полимеры:</i>	
Политетрафторэтилен	1,35
Полиметилметакрилат	1,49
Полипропилен	1,49
Полиэтилен	1,51
Полистирол	1,60

Контрольный вопрос 19.4

Какой из перечисленных ниже оксидов при добавлении к плавленому кварцу (SiO_2) приведет к увеличению показателя преломления — Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , NiO ? Вы можете обратиться к табл. 3.4.

19.6. ОТРАЖЕНИЕ (РЕФРАКЦИЯ)

При прохождении света из одной среды в другую с иным показателем преломления часть светового потока рассеивается на поверхности между двумя средами, даже если обе среды прозрачные.

Показатель отражения R представляет собой отношение интенсивностей падающего отраженного света к падающему свету:

Определение показателя отражения как отношение интенсивностей отраженного и падающего света

$$R = I_R / I_0, \quad (19.11)$$

где I_0 и I_R — интенсивность падающего на поверхность света и интенсивность света, отраженного от этой поверхности.

Если световой поток падает нормально (перпендикулярно) к поверхности, то имеет место соотношение

Показатель отражения от поверхности, выраженный через показатели преломления

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2, \quad (19.12)$$

где n_1 и n_2 — показатели преломления обеих сред.

Если световой поток падает на поверхность под некоторым углом, то R зависит от угла падения. Если свет попадает на твердую поверхность s из вакуума или из воздуха, то выполняется соотношение

$$R = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right)^2, \quad (19.13)$$

поскольку показатель преломления воздуха очень близок к единице.

Таким образом, чем больше показатель преломления твердого тела, тем более интенсивное отражение имеет место. Для типичных силикатных стекол показатель отражения близок к 0,05. Поскольку показатель преломления твердых тел зависит от длины волны, и интенсивность отражения также зависит от длины волны.

Потери на отражение линз и других оптических устройств можно существенно уменьшить, если покрыть отражающую поверхность очень тонкой пленкой диэлектрического материала, такого, например, как фторид магния (MgF_2).

19.7. ПОГЛОЩЕНИЕ (АБСОРБЦИЯ)

Неметаллические материалы могут быть непрозрачными или прозрачными по отношению к видимому свету; часто они могут быть окрашены. В общем случае поглощение света материалами этой группы обусловлено двумя основными механизмами, которые также определяют прозрачность неметаллов. Один из них — это электронная поляризация (раздел 19.4) Поглощение по механизму электронной поляризации важно только на тех частотах, которые лежат в окрестности частот релаксационных колебаний соответствующих атомов. Другой механизм связан с переходами между уровнями валентных и проводящих электронов, которые определяются структурой электронных энергетических зон. Эта структура для полупроводников и изоляторов обсуждалась в разделе 12.5.

Абсорбция фотонов света может происходить путем возбуждения электронов из близлежащих валентных состояний, которые переходят через зазор и попадают в пустые состояния в проводящей зоне, как это показано на рис. 19.5, при этом в проводящей зоне создаются свободные электроны и дырки.

Энергия возбуждения ΔE связана с частотой фотонов согласно уравнению (19.6). Это возбуждение может привести к поглощению энергии, только если энергия фотона больше, чем ширина зазора между зонами E_g , что выражается соотношением:

$$h\nu > E_g. \quad (19.14)$$

Условие абсорбции фотонов в неметаллических материалах, выраженное через частоту излучения путем перехода электронов

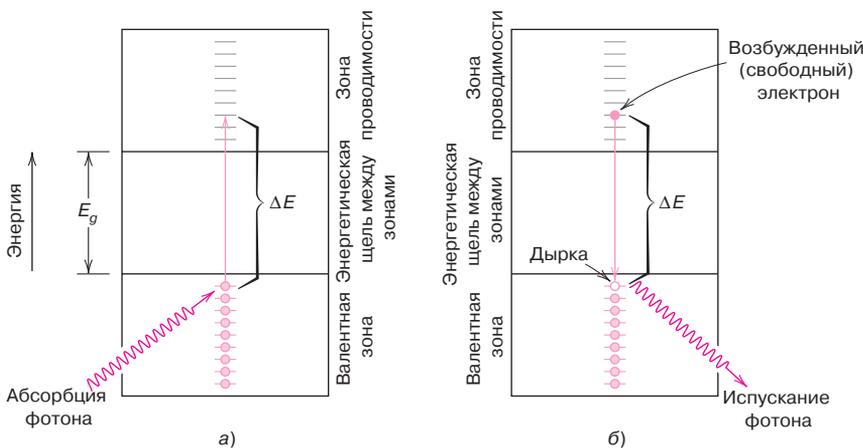


Рис. 19.5. *a* — механизм поглощения фотонов неметаллическими материалами, в которых электрон вследствие возбуждения проходит через энергетическую щель, оставляя за собой дырку, или вакансию. Поглощенная энергия ΔE должна быть обязательно больше, чем ширина зазора E_g ; *б* — испускание фотона света при проходе электрона через щель между зонами

Это соотношение можно также выразить через длину волны:

Условие абсорбции фотонов

$$hc/\lambda > E_g \quad (19.15)$$

в неметаллических материалах, выраженное через длину волны, путем перехода электронов

Максимальная ширина зазора между энергетическими зонами, при которой возможно поглощение света путем перехода электрона из валентной в проводящую зону

Минимальная длина видимого света $\lambda(\min)$ составляет примерно 0,4 мкм, и, поскольку $c = 3 \cdot 10^8$ м/с и $h = 4,13 \cdot 10^{-15}$ эВ·с, максимальная ширина энергетического зазора $E_g(\max)$, при которой еще возможно поглощение света вычисляется следующим образом:

$$E_g(\max) = \frac{h}{\lambda(\min)} = \frac{(4,13 \cdot 10^{-15})(3 \cdot 10^8)}{4 \cdot 10^{-7}} = 3,1 \text{ эВ} \quad (19.16a)$$

Таким образом, поглощение света неметаллическими материалами, у которых ширина зазора между валентной и проводящей зонами превышает 3,1 эВ, невозможно. Такие материалы, если они достаточно хорошо очищены от примесей, выглядят как прозрачные и бесцветные среды.

Максимальная длина видимого света $\lambda(\max)$ составляет примерно 0,7 мкм. Соответственно, можно оценить минимальную ширину зазора между зонами $E_g(\min)$, при которой будет происходить абсорбция видимого света:

$$E_g(\min) = \frac{h}{\lambda(\max)} = \frac{(4,13 \cdot 10^{-15})(3 \cdot 10^8)}{7 \cdot 10^{-7}} = 1,81 \text{ эВ} \quad (19.16b)$$

Минимальная ширина зазора между энергетическими зонами, при которой возможно поглощение света путем перехода электрона из валентной в проводящую зону

Полученный результат означает, что весь видимый свет абсорбируется путем переходов валентных электронов в зону проводимости в таких полупроводниковых материалах, в которых ширина энергетического зазора меньше 1,8 эВ, т. е. такие материалы непрозрачны. Только часть видимого света поглощается материалом, в котором ширина зазора лежит между 1,8 и 3,1 эВ. Такие материалы представляются окрашенными.

Любой неметаллический материал оказывается непрозрачным при некоторой длине волны света, которая зависит от величины E_g . Например, в алмазе ширина зазора составляет 5,6 эВ, и он непрозрачен по отношению к излучению с длинами волн меньше, чем 0,22 мкм.

Взаимодействие светового излучения может происходить с такими диэлектрическими твердыми материалами, в которых возможны электронные переходы, отличные от переходов из валентной в проводящую зону. Если в материале присутствуют посторонние включения или какие-либо электрически активные дефекты, они могут создавать новые электронные уровни, лежащие в энергетическом зазоре, такие как донорные и акцепторные уровни (раздел 12.11), за исключением того, что эти уровни не могут лежать вблизи центра зазора. Световое излучение с определенной длиной волны может эмитироваться вследствие электронных переходов, в которых участвуют эти уровни.

Например, на рис. 19.6, а показаны переходы между валентными и проводящими уровнями и добавлен один уровень, связанный с наличием постороннего включения. Электромагнитная энергия, абсорбируемая путем возбуждения электрона, должна тем или иным способом рассеяться. Это может осуществляться по различным механизмам.

Реакция, показывающая рекомбинацию электрона и дырки с выделением энергии

Так, одним из способов диссипации энергии является рекомбинация электрона и дырки с выделением энергии, как это показано на следующей схеме:



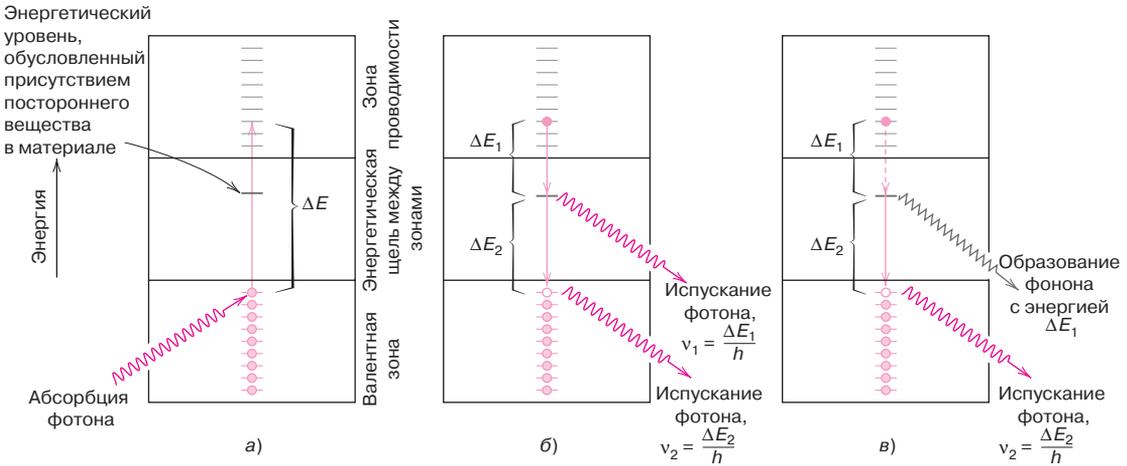


Рис. 19.6. а — поглощение фотона путем перехода из валентной в проводящую зону вследствие возбуждения электрона в материале, в котором отсутствуют посторонние примеси с уровнями, лежащими внутри запрещенной зоны; б — эмиссия двух фотонов, один из которых обусловлен падением электрона вначале на постороннее вещество, а второй в основное состояние; в — образование фотона и фона из возбужденного электрона, который падает вначале на постороннее вещество, а затем переходит в основное состояние

Этот механизм также схематично показан на рис. 19.5, б.

Кроме всего прочего, может осуществляться многоступенчатый механизм электронных переходов, в котором участвует уровень, привнесенный посторонним веществом, располагаемый в пределах энергетического зазора.

Другая возможность диссипации энергии показана на рис. 19.6, б: в этом случае выделяются два фотона: один эмитируется вследствие падения электрона из проводящей зоны на уровень, связанный с присутствием постороннего вещества, а другой обусловлен возвращением электрона в валентную зону. В альтернативном варианте (рис. 19.6, в) один из переходов представляет собой образование фотона, а другой — диссипацию в форме выделения тепла.

Интенсивность суммарного поглощения излучения зависит от природы среды, а также от расстояния, которое в ней проходит свет. Интенсивность части света, проходящего через среду, не поглощаясь в ней, I_T , непрерывно уменьшается с расстоянием x , которое свет проходит в этой среде. Соответствующая зависимость описывается формулой:

$$I_T = I_0 e^{-\beta x}. \quad (19.18)$$

Здесь I_0 — интенсивность неотраженной части излучения; β — коэффициент поглощения (выражаемый в мм^{-1}), который характерен для данного материала (при этом β зависит от длины волны и интенсивности падающего излучения). Расстояние x измеряется от поверхности среды, на которую падает свет. Материалы с высокими значениями коэффициента β рассматриваются как сильно поглощающие среды.

Интенсивность света, не поглощенного средой — зависимость от коэффициента абсорбции и расстояния, которое свет проходит к поглощающей среде

Контрольный вопрос 19.5

Прозрачны ли полупроводники кремний и германий по отношению к видимому свету? Почему, если да, или почему, если нет?

Подсказка: вы можете обратиться к табл. 12.3.

ЗАДАЧА 19.1. Расчет коэффициента поглощения стекла

Доля неотраженной части света, прошедшего через лист стекла толщиной 200 мм, составляет 0,98. Рассчитайте коэффициент поглощения.

Решение

Задача решается с использованием уравнения (19.18).

Преобразуем это уравнение к следующему виду:

$$I_T/I_0 = e^{-\beta x}$$

Далее, логарифмируя, получим:

$$\ln(I_T/I_0) = -\beta x.$$

Подставляя заданное значение $I_T/I_0 = 0,98$ и $x = 200$ мм, получаем значение β :

$$\beta = -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\frac{1}{200} \ln(0,98) = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^{-1}.$$

19.8. ПРОПУСКАНИЕ

При прохождении света через прозрачную среду явления абсорбции, рассеяния и пропускания накладываются друг на друга, как показано на рис. 19.7.

Световое излучение интенсивностью I_0 направляется на переднюю стенку объекта толщиной l ; коэффициент поглощения равен β . Интенсивность светового излучения, выходящего через заднюю стенку объема I_T , вычисляется как:

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\beta l} \quad (19.19)$$

где R — коэффициент отражения.

При формулировке этого соотношения принималось, что та же самая среда окружает объект как спереди, так и сзади.

Доказательство справедливости уравнения (19.19) остается для самостоятельной работы студента.

Как видно, доля света, прошедшего через прозрачный материал, зависит от потерь, вызванных абсорбцией и отражением. Как уже говорилось (уравнение 19.5), сумма относительных величин — коэффициентов отражения R , поглощения A и пропускания T , равна единице. Кроме того, каждая из этих величин R , A и T зависят от длины волны света. Это демонстрируется на рис. 19.8, где показана видимая часть спектра при прохождении света через зеленое стекло. Например, для лучей с длиной волны 0,4 мкм доли прошедшего, поглощенного и отраженного света составляют 0,90, 0,05 и 0,05, соответ-

Интенсивность излучения, прошедшего через образец толщиной l с учетом поглощения и отражения



Рис. 19.7. Прохождение света через прозрачную среду, при наличии отражения от передней и задней стенок и поглощения в объеме среды. (Заимствовано из R.M. Rose, L.A. Shepard, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials, Vol. IV, Electronic Properties*, 1966, John Wiley & Sons, New York.)

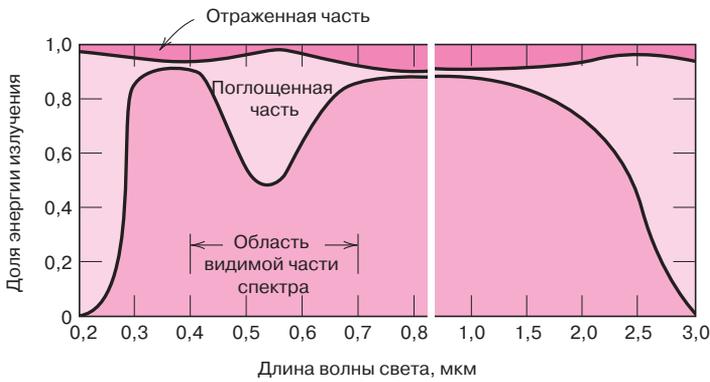


Рис. 19.8. Изменение долей прошедшего, поглощенного и отраженного светового потока в зависимости от длины волны при попадании светового потока на зеленое стекло. (Займствовано из W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, 1976, John Wiley & Sons, New York, Воспроизведено с разрешения John Wiley & Sons, Inc.)

ственно. Однако для лучей с длиной волны 0,55 мкм эти доли иные, а именно примерно 0,50, 0,48 и 0,02.

19.9. ЦВЕТ

Прозрачные материалы выглядят окрашенными в тот или иной цвет в силу того, что некоторая часть видимого спектра селективно поглощается в соответствующей среде. **Цвет** — это результат комбинации длин волн, прошедших через материал. Если среда равномерно поглощает излучение во всем спектре, то материал представляется бесцветным. Примеры таких бесцветных сред — неорганические стекла с высокой степенью очистки, чистые монокристаллы алмазов и сапфиров.

Обычно любое избирательное поглощение связано с возбуждением электронов. Примером такой ситуации могут быть полупроводники, у которых ширина зазора между зонами лежит в области энергий фотонов видимого света (от 1,8 до 3,1 эВ). Поэтому доля видимого света с энергией, превышающей E_g , селективно поглощается при переходах электронов из валентной в проводящую зону. Конечно, часть этой поглощенной энергии вновь испускается при падении электронов обратно на исходные более низкие энергетические уровни. При этом совсем не обязательно, чтобы эмиссия происходила на той же частоте, на которой происходило поглощение света. Таким образом, наблюдаемый цвет (окраска) зависит от распределения частот как в падающем излучении, так и в излучении, обусловленном эмиссией при обратных энергетических переходах.

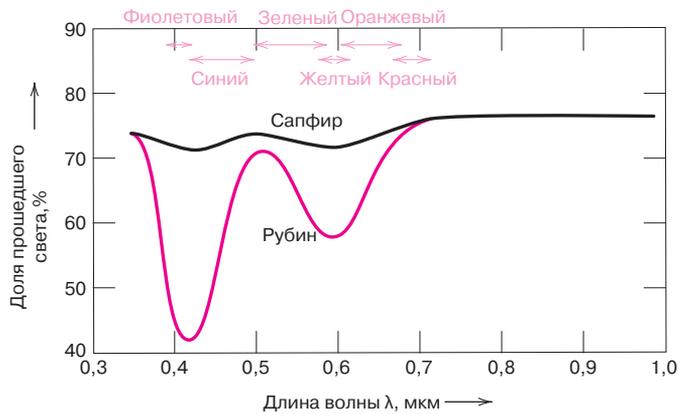
Так, например, в сульфиде кадмия (CdS) ширина запрещенной зоны составляет примерно 2,4 эВ. Поэтому он поглощает фотоны, энергия которых превышает 2,4 эВ, что соответствует синей и фиолетовой частям видимой части спектра: часть этой энергии вновь испускается материалом. Не поглощенная часть видимого спектра состоит из фотонов, энергия которых лежит в диапазоне от 1,8 до 2,4 эВ. Поэтому сульфид кадмия имеет желто-оранжевую окраску, поскольку именно из этих цветов состоит прошедшая через материал часть спектра.

В непроводящих керамиках те или иные включения также создают дополнительные энергетические уровни внутри запрещенной зоны, как это обсуждалось выше. Фотоны с энергиями меньшими, чем ширина этой зоны, могут эмитироваться как следствия процессов падения электронов на низшие энергетические уровни, связанные с наличием посторонних атомов или ионов. Это было продемонстрировано на рис. 19.6, б и в, и в этом случае цвет материала определяется распределением длин волн в прошедшей через материал части излучения.

В качестве примера можно привести монокристалл оксида алюминия высокой чистоты — сапфир. Рубин, который имеет яркую красную окраску —

цвет

Рис. 19.9. Распределение интенсивности проходящего света в зависимости от длин волн для сапфира (монокристаллов оксида алюминия) и рубина (оксида алюминия, содержащего некоторое количество оксида хрома). Сапфир — бесцветный минерал, в то время как рубин обладает красным цветом благодаря селективному поглощению в некотором диапазоне длин волн. (Займствовано из “*The Optical Properties of Materials*” by A. Javan, 1967. by Scientific American Inc. Все права сохранены.)



это тот же самый сапфир, в котором в качестве примеси от 0,5 до 2% оксида хрома (Cr_2O_3). Ионы хрома Cr^{3+} замещают ионы алюминия Al^{3+} в структуре кристалла, и при этом введенная примесь создает дополнительный энергетический уровень в широкой запрещенной зоне сапфира. Световое излучение поглощается вследствие перехода электронов из валентной в проводящую зону, но при этом часть энергии эмитируется в виде светового излучения на определенной длине волны вследствие переходов на дополнительный энергетический уровень, созданный примесью, и из этого уровня. Распределение длин волн в проходящем свете для сапфира и рубина представлено на рис. 19.9.

Прошедший через сапфир световой поток почти постоянен на всех длинах волн в видимой части спектра, что объясняет отсутствие какой-либо специфической окраски. Однако в случае рубина наблюдаются резко выраженные пики (или минимумы) поглощения — один в сине-фиолетовой части спектра (приблизительно при 0,4 мкм), другой — в желто-зеленой части спектра (около 0,6 мкм). Не поглощенная или прошедшая через материал часть спектра в сочетании со вновь эмитируемым излучением приводит к тому, что рубин приобретает глубокий красный цвет.

Неорганические стекла окрашиваются путем введения в них, когда они находятся в расплавленном состоянии, ионов редкоземельных элементов. В сочетании с другими ионами они дают следующие характерные цвета — с Cu^{2+} — сине-зеленый, с Cr^{3+} — зеленый, с Mn^{2+} — желтый и с Mn^{3+} — пурпурный. Такие окрашенные стекла используются в качестве глазури, декоративных покрытий и глянца на гончарных изделиях.

Контрольный вопрос 19.6

Сравните факторы, которые определяют окраску металлов и неметаллических прозрачных материалов.

19.10. ПРОЗРАЧНОСТЬ И НЕПРОЗРАЧНОСТЬ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Относительная степень прозрачности диэлектрических материалов, которые по своей природе должны были бы быть прозрачными, в значительной степени зависит от характеристик, определяющих внутреннее отражение и пропускание материала. Многие диэлектрики, которые должны быть прозрачными, становятся полупрозрачными или даже совсем непрозрачными вследствие эффектов внутреннего отражения и преломления. Проходящий световой поток отклоняется от направления своего распространения и рас-

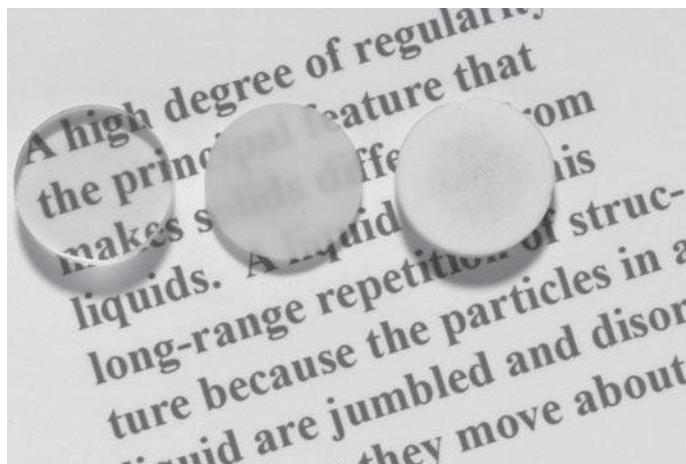


Рис. 19.10. Фотографии, иллюстрирующие различие прозрачности трех образцов, изготовленных из оксида алюминия. Слева направо располагаются: монокристаллический (полностью прозрачный), уплотненный поликристаллический (полупрозрачный) и пористый (совершенно непрозрачный) образцы. (Образцы приготовлены *P.A. Lessing*, фотографии сделаны *S. Tamer*.)

сеивается в результате многократного внутреннего отражения. Прозрачность полностью утрачивается тогда, когда внутреннее рассеяние оказывается столь интенсивным, что никакая часть падающего светового потока вообще не может достичь противоположной стенки образца.

Внутреннее рассеяние возникает в силу ряда причин. Так, в поликристаллических материалах коэффициент преломления обычно анизотропен, и вследствие этого такие материалы непрозрачны. На границах кристаллов происходит и отражение, и преломление, что приводит к рассеянию пучка падающего света. Это обусловлено небольшими изменениями показателя преломления между соседними зернами, поскольку они имеют различную кристаллографическую ориентацию.

Рассеяние света также происходит в двухфазных материалах, в которых одна фаза диспергирована в другую с образованием очень мелких частиц. При попадании на границу раздела фаз, обладающих различными показателями преломления, световое излучение рассеивается. Чем больше разница в показателях преломления, тем интенсивнее происходит рассеяние.

Стеклокерамика (раздел 13.5), состоящая как из кристаллической фазы, так и из остатков аморфного стекла, будет высоко прозрачной, если размер кристаллитов много меньше длины волны падающего света в оптической области, и если показатели преломления обеих фаз практически одинаковы (чего можно достичь, правильно подбирая состав материала).

Вследствие особенностей технологического процесса во многих керамических изделиях содержится большое количество мелких диспергированных пор. Эти поры также интенсивно рассеивают падающий свет.

На рис. 19.10 продемонстрировано различие прозрачности монокристалла, уплотненного поликристаллического материала и пористого (около 5% пор) образцов, изготовленных из оксида алюминия. В то время как монокристалл абсолютно прозрачен, поликристалл представляет собой полупрозрачный, а пористый образец — совершенно непрозрачный материал.

Прозрачность чистых (не содержащих добавок и примесей) полимеров определяется, прежде всего, их кристаллическостью. Рассеяние видимого света происходит на границах между кристаллическими и аморфными областями, что обусловлено различиями их показателей преломления. В высококристаллических полимерах рассеяние очень интенсивное, так что такие полимеры оказываются полупрозрачными, а в некоторых случаях и вовсе непрозрачными. Аморфные полимеры обладают высокой степенью прозрачности.

ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

19.22. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

люминесценция

Некоторые материалы способны поглощать энергию и затем эмитировать ее в форме видимого света. Это явление называется **люминесценцией**. Фотоны видимого света образуются вследствие электронных переходов в твердом теле. Энергия поглощается при переходе электронов в возбужденное состояние. Видимый свет эмитируется, когда электроны возвращаются в низкоэнергетические состояния при выполнении условия $1,8 \text{ эВ} < h\nu < 3,1 \text{ эВ}$. Поступление абсорбируемой энергии может происходить от источников высокоэнергетического электромагнитного излучения (что приводит к переходу электронов из валентного в проводящее состояние, как это показано на рис. 19.6, а), например, от ультрафиолетового излучения или иных источников — тепловой, механической или химической энергии.

флуоресценция
фосфоресценция

Эффекты, связанные с люминесценцией, классифицируются по времени задержки между поглощением энергии и эмиссией. Если это время составляет много меньше одной секунды, то тогда говорят о **флуоресценции**. При больших временах задержки наблюдаемое явление называют **фосфоресценцией**. Эти явления могут наблюдаться в ряде материалов. К их числу относятся сульфиды, оксиды, производные вольфрама и некоторые органические соединения.

Обычно явления такого типа не наблюдаются в чистых материалах, и для проявления люминесценции необходимо, чтобы в материале содержались посторонние включения в контролируемых количествах.

Известен ряд практических применений явления люминесценции. Так, флуоресцентные лампы представляют собой стеклянные корпуса, покрытые внутри специально приготовленными оксидами вольфрама или кремния. При разряде в атмосфере паров ртути возникает ультрафиолетовое излучение, которое приводит к флуоресценции покрытия, излучающего при этом белый свет. Изображение, видимое на телевизионном экране (экране катодной трубки) тоже представляет собой продукт люминесценции. С внутренней стороны экран покрыт материалом, который флуоресцирует при попадании на него пучка электронов, быстро перемещающегося по экрану. С помощью эффекта флуоресценции обнаруживаются рентгеновские и γ -лучи: некоторые производные фосфора испускают видимый свет или начинают светиться при попадании на них электромагнитного излучения, которое лежит за пределами видимого диапазона.

19.12. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

фотопроводимость

Электропроводность полупроводниковых материалов зависит от числа свободных электронов в зоне проводимости, а также от числа вакансий в валентной зоне (уравнение 12.13). Тепловая энергия, связанная с решеточными колебаниями, может привести электроны в возбужденное состояние, при котором образуются свободные электроны и дырки, как это описано в разделе 12.6. Дополнительным источником образующихся носителей зарядов могут быть электронные переходы, обусловленные поглощением фотонов при абсорбции света. Обусловленное этим явлением возрастание электропроводности материала называется **фотопроводимостью**. При облучении фотопроводящего материала светом его электропроводность увеличивается.

Это явление используется в оптических приборах для измерения интенсивности излучения. Измеряется фототок, и его величина служит ~~прямой~~ мерой интенсивности падающего светового потока, или скорости попадания фотонов светового луча на фотопроводящий материал. Естественно, что материал должен быть подобран таким образом, чтобы свет приводил в нем

ИНТЕРЕСНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Светодиоды

В разделе 12.15 обсуждались полупроводники, работающие на p - n переходах, а также возможности их применения в качестве диодов или выпрямителей тока¹. В некоторых ситуациях, когда к p - n переходу приложено достаточно большое прямое напряжение, может возникнуть видимое (или инфракрасное) излучение. Этот эффект преобразования электрической энергии в видимый свет называется **электролюминесценцией**, а устройства, в которых реализуется этот эффект, называют **светодиодами**. Приложение прямого напряжения приводит к концентрации электронов с n -стороны к месту контакта, где некоторые из них переходят (или «инжектируются») на p -сторону (рис. 19.11, а). Здесь электроны составляют наименьшую часть носителей, и в таком качестве они «рекомбинируют» или аннигилируют с дырками в области, примыкающей к месту контакта, в соответствии с уравнением (19.17),

где энергия имеет форму фотонов (рис. 19.11, б). Аналогичный процесс происходит на p -стороне, т. е. дырки перемещаются к месту контакта и рекомбинируют с электронами, которые на этой стороне составляют большую часть носителей.

Из-за особенностей зонной структуры полупроводники на основе химических элементов (кремния и германия) не годятся для создания светодиодов. Наиболее часто для этой цели используют полупроводники типа III-V, например, арсенид галлия (GaAs) или фосфат индия (InP), также сплавы на основе этих соединений состава $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, где x — небольшая величина, меньшая единицы.

Цвет эмитируемого излучения зависит от ширины запрещенной зоны в полупроводнике (которая обычно одна и та же для n - и p -сторон). Например, для системы GaAs-InP можно получить красное, оранжевое и желтое излучение, а при использовании полупроводниковых сплавов состава (Ga,In)N получают голубое и зеленое излучение. Таким образом, используя дополнительные цвета, можно получить весь спектр цветов.

Примером важных применений полупроводниковых светодиодов являются электронные часы, подсветка циферблатов, оптические мыши и сканеры. В пультах дистанционного управления телевизорами и DVD-плеерами также применяются светодиоды, эмитирующие излучение в инфракрасной области спектра. Кодированный луч этого излучения определяется приемником исполнительного устройства. Кроме всего прочего, в последнее время светодиоды начали использоваться как источники освещения. Они более эффективны с точки зрения потребления энергии по сравнению с лампами накаливания, выделяют мало тепла и обладают длительным сроком службы (поскольку в них отсутствуют детали, которые могли бы перегорать). Большинство новых контрольных сигнализаторов на транспорте в настоящее время изготавливаются на основе светодиодов, вместо традиционных ламп.

В разделе 12.17 отмечалось, что некоторые полимерные материалы могут быть полупроводниками (как n -, так и p -типа). Поэтому такие полимеры могут использоваться для изготовления светодиодов. Они могут быть двух типов: орга-

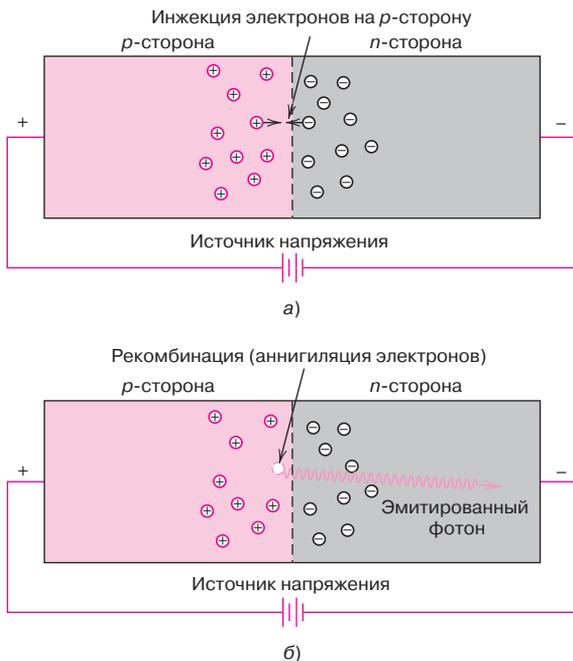


Рис. 19.11 Схема, иллюстрирующая работу полупроводника p - n типа при прямом приложении напряжения: а — инжекция электронов с n -стороны в p -сторону; б — эмиссия фотонов вследствие рекомбинации электрона с дыркой

¹ Схема, иллюстрирующая распределение электронов и дырок по обе стороны контакта при отсутствии электрического потенциала, а также при прямом и обратном приложенном напряжении была приведена на рис. 12.21. Кроме того, на рис. 12.22 была приведена вольтамперная характеристика p - n перехода.

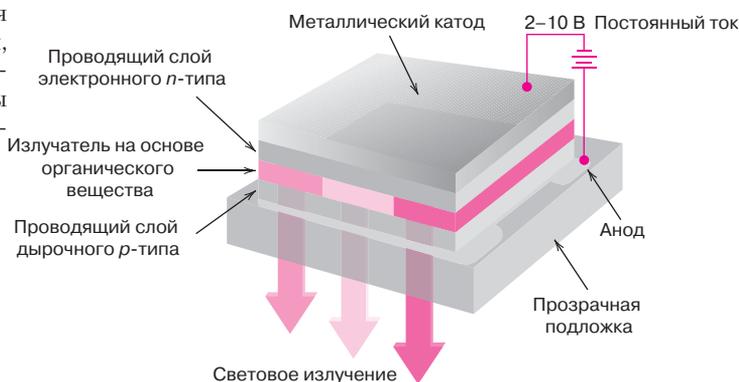
нические светодиоды¹ и светодиоды на основе высокомолекулярных соединений². Для создания таких устройств полимеры используются в виде тонких пленок, укладываемых в виде сэндвича между катодом и анодом. Для того чтобы свет мог выходить из этого устройства, одна из сторон сэндвича устанавливается на прозрачной основе.

На рис. 19.12 показан один из возможных примеров органического светодиода. Использование светодиодов описываемого типа позволяет получать широкую гамму цветов изучения, и, более того, одно устройство такого типа может эмитировать несколько цветов (что невозможно при использовании обычных полупроводниковых светодиодов), так что смешивая различные цвета, можно на выходе получать излучение белого цвета.

Хотя полупроводниковые светодиоды в настоящее время более долговечны, чем органические, последние обладают определенными преимуществами. Кроме того, они могут быть источниками различных цветов, они легче в производстве: их изготавливают по методу «печати», нанося на подложки с помощью струйного принтера. Они сравнительно недороги, могут иметь изгибаемые профили и располагаться таким образом, что с их помощью удастся формировать многоцветные картинки с высокой степенью разрешения.

В настоящее время на рынке появились дисплеи на основе органических светодиодов в цифровых камерах, мобильных телефонах и автомобильных аудиосистемах. К числу потенциальных областей применения относятся большие дисплеи в телевизорах, компьютерах и рекламных щитах. Можете ли вы представить себе монитор компьютера или экран телевизора, который сворачивается в трубку как проекционный экран, или же картину, которая формируется вокруг архитектурной колонны или на стене комнаты в виде постоянно изменяющихся обоев?

Рис. 19.12. Схема, показывающая компоненты и общую конфигурацию органического светодиода. (Воспроизведено с согласия *Silicon Chip magazine*.)



Фотография, на которой показан огромный светодиод, создающий изображение на углу Бродвея и 43-й улицы в Нью-Йорке (*Stephen Chemin/Getty Images news as Sports Service*).

¹ В англоязычной литературе для обозначения этих материалов используется аббревиатура OLED — *organic light-emitting diodes* — Примеч. перев.

² В англоязычной литературе для обозначения этих материалов используется аббревиатура PLED — *polymer light-emitting diodes* — Примеч. перев.

к электронным переходам. В качестве такого фотопроводящего материала обычно используют сульфид кадмия.

Солнечное излучение может быть непосредственно преобразовано в электрическую энергию в солнечных батареях, в которых используются полупроводники. Принцип действия этих устройств, в сущности, обратный схеме работы светодиодов. Используется $p-n$ ячейка, в которой электроны и дырки, возбужденные световым излучением, отводятся в различных направлениях, образуя часть внешней электрической цепи.

Контрольный вопрос 19.7

В полупроводнике на основе селенида цинка (ZnSe) ширина запрещенной зоны равна 2,58 эВ. Может ли этот полупроводник использоваться для создания светового излучения? Почему, если да, или почему, если нет?

19.13. ЛАЗЕРЫ

Во всех обсуждавшихся выше случаях электронные переходы, приводящие к излучению, происходили самопроизвольно. Это означает, что электроны падали из высшего энергетического состояния на нижний уровень без какого-либо внешнего побуждающего воздействия.

В обсуждавшихся выше случаях каждое событие перехода происходило независимо одного от другого и осуществлялось во времени статистически, что приводило к возникновению некогерентного излучения, т. е. световые волны не совпадали по фазе друг с другом. Идея лазера состоит в том, чтобы возбудить когерентное излучение, инициированное внешним источником. Само слово «лазер» — это акроним, означающий: «световое усиление путем стимулированной эмиссии, вызывающей излучение»¹.

Хотя существуют различные варианты лазеров, принцип их действия наглядно объясняется на примере твердотельного рубинового лазера. Рубин представляет собой монокристалл Al_2O_3 (сапфир), к которому добавлено порядка 0,05% ионов Cr^{3+} . Как было объяснено выше (раздел 19.9), именно эти ионы придают рубину характерную красную окраску. Более важно, что они могут находиться в энергетических состояниях, обеспечивающих возможность функционирования лазера.

Рубиновый лазер представляет собой стержень с плоскопараллельными хорошо отполированными концами. Оба конца стержня покрыты слоем серебра таким образом, чтобы один конец полностью отражал попадающие на него лучи, а другой был для них частично прозрачным.

Рубин освещается светом от ксеноновой лампы, работающей в режиме вспышек (рис. 19.13).

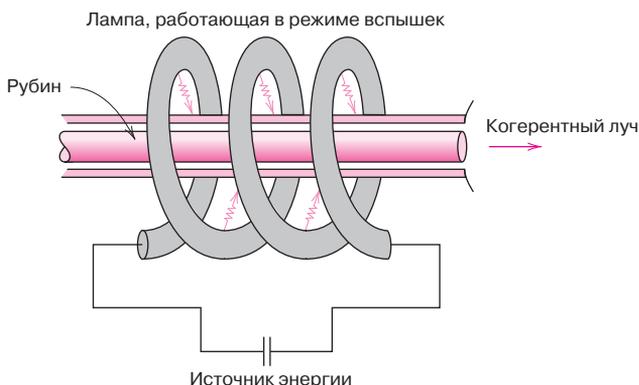
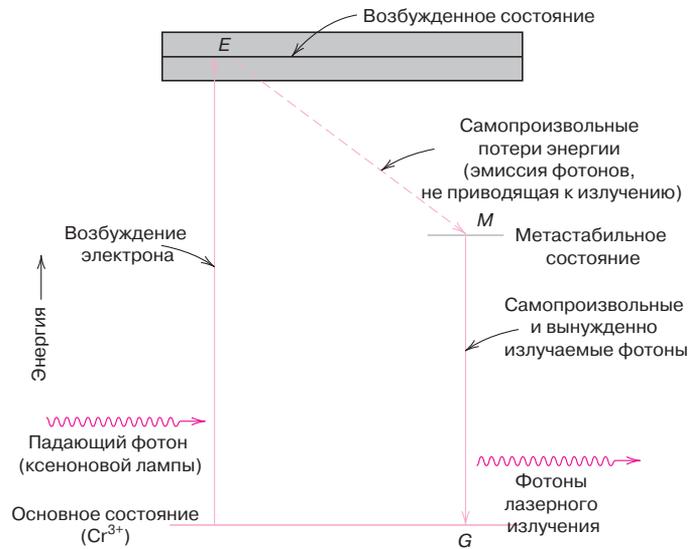


Рис. 19.13. Схема, иллюстрирующая работу рубинового лазера и ксеноновой лампы, работающей в режиме вспышек. (Займствовано из R.M. Rose, L.A. Shepard, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. IV, *Electronic Properties*, 1966, John Wiley & Sons, New York.)

¹ На английском языке: *laser* — «*light amplification by simulated emission of radiation*». — Примеч. перев.

Рис. 19.14. Диаграмма, иллюстрирующая работу рубинового лазера. Показано возбуждение электронов и два способа возвращения на низший энергетический уровень



Предполагается, что до момента вспышки все ионы Cr^{3+} находятся в основном состоянии, т. е. электроны занимали низшие энергетические уровни, как схематично показано на рис. 19.14.

Фотоны, исходящие от ксеноновой лампы с длиной волны 0,56 мкм, возбуждают электроны в ионах Cr^{3+} , переводя их на более высокие энергетические уровни. Эти электроны могут вернуться обратно в исходное энергетическое состояние двумя различными способами. Некоторая часть электронов падает непосредственно на низший энергетический уровень; при этом образуются фотоны, не связанные с лазерным излучением. Другая часть электронов попадает в промежуточное метастабильное состояние (путь EM на рис. 19.14), где они могут находиться до 3 мс (миллисекунд), прежде чем произойдет самопроизвольная эмиссия (путь MG). С точки зрения электронных состояний 3 мс — это довольно большое время, так что большое число метастабильных состояний может оказаться заселенными. Эту ситуацию иллюстрирует рис. 19.15, б.

Начальная самопроизвольная эмиссия фотонов, затрагивающая лишь малое число электронов, играет роль спускового крючка, который приводит в действие лавину электронов, остающихся в метастабильно состоянии (рис. 19.15, в). Что касается фотонов, распространяющихся вдоль оси рубинового стержня, то некоторые из них проходят через частично посеребренный конец стержня, другие попадают на полностью непрозрачный торец и отражаются от него. Фотоны, которые движутся не вдоль оси, просто теряются. Световой поток проходит по стержню вперед и назад, и его интенсивность возрастает по мере того, как усиливается стимулированная эмиссия. В конце концов, когерентный и коллимированный лазерный луч, обладающий высокой интенсивностью, в виде короткого импульса прорывается через частично посеребренный торец стержня (рис. 19.15, д). Длина волны этого монохроматического светового потока составляет 0,6943 мкм.

Для создания лазеров могут также использоваться полупроводниковые материалы типа арсенида галлия. Такие лазеры применяют в CD-плеерах и в современной технике телекоммуникации.

Важное требование к полупроводникам такого рода состоит в том, что длина волны λ , связанная с шириной запрещенной зоны E_g , должна соответствовать видимому свету. Из модифицированного уравнения (19.3), а именно

$$\lambda = hc/E_g \quad (19.20)$$

следует, что λ должна лежать в диапазоне от 0,4 до 0,7 мкм.

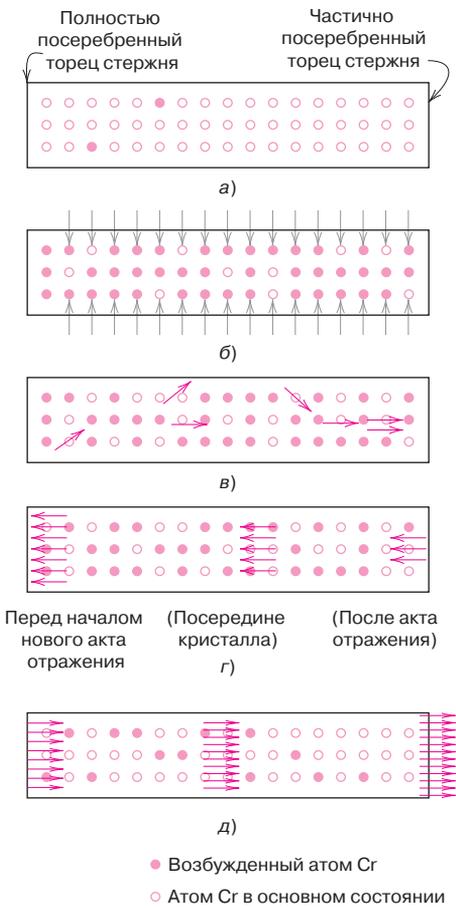


Рис. 19.15. Схема, иллюстрирующая стимулированную эмиссию и усиление светового потока рубинового лазера: *a* — ионы хрома до возбуждения; *b* — электроны в ряде ионов хрома возбуждились и перешли в более высокие энергетические состояния под воздействием вспышек ксеноновой лампы; *в* — эмиссия из метастабильного состояния инициируется (или побуждается) фотонами, которые эмитируются самопроизвольно; *г* — после отражения от посеребренного торца стержня фотоны продолжают стимулировать эмиссию по мере их перемещения к концу стержня; *д* — когерентный луч света высокой интенсивности выходит из частично посеребренного конца стержня. (Займствовано из R.M. Rose, L.A. Shepard, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. IV, *Electronic Properties*, 1966. John Wiley & Sons, New York.)

Напряжение, прикладываемое к материалу, возбуждает электроны, которые покидают валентную зону, проходят через зазор между зонами и попадают в зону проводимости, при этом в валентной зоне появляются дырки. Этот процесс представлен на рис. 19.16, *a*, на котором показана схема энергетических зон в полупроводниковом материале, а также дырки и возбужденные электроны. Небольшое число возбужденных электронов и дырок самопроизвольно рекомбинируют. В каждом акте рекомбинации образуется и эмитируется световой фотон, длина волны которого определяется уравнением (19.20) (рис. 19.16, *a*). Один такой фотон стимулирует рекомбинацию других пар возбужденный электрон – дырка. На рис. 19.16, *b–e* показан процесс образования дополнительных фотонов с той же самой длиной волны, причем все они находятся в фазе друг с другом и с исходным фотоном. Так возникает монохроматический когерентный лазерный луч света.

Как и в случае с рубиновым лазером, один конец полупроводникового лазера выполнен в виде полностью отражающего зеркала. При попадании на это зеркало поток полностью возвращается обратно в материал, что стимулирует дальнейшую рекомбинацию. Другой конец лазера выполнен полупрозрачным, так что часть светового потока выходит из лазера.

При использовании полупроводниковых лазеров удастся получить непрерывный луч света, поскольку к материалу прикладывается постоянное напряжение, которое является постоянным источником возбужденных электронов и дырок.

Полупроводниковые лазеры делаются из нескольких слоев полупроводящих материалов различного состава, которые в виде сэндвича помещаются

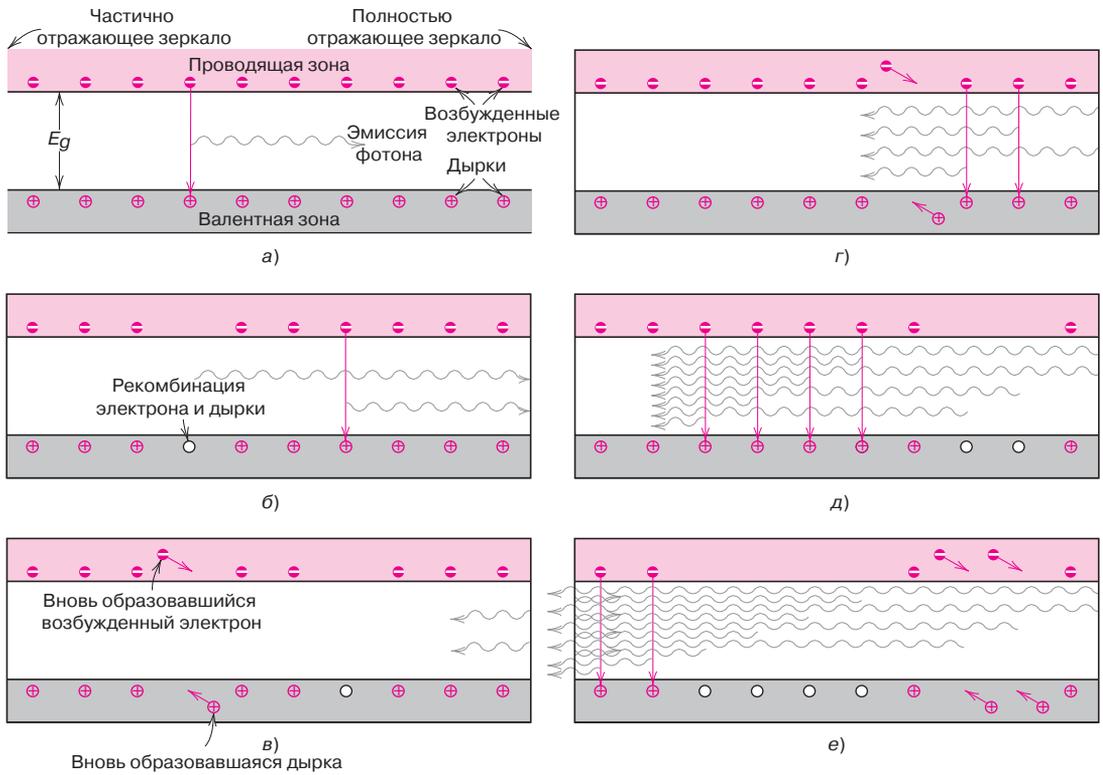


Рис. 19.16. Полупроводниковый лазер. Схема, иллюстрирующая стимулированную рекомбинацию возбужденных электронов в проводящей зоне с дырками в валентной зоне, которая приводит к возникновению лазерного пучка света; *a* — один возбужденный электрон рекомбинирует с дыркой; выделяющая при этом энергия приводит к появлению светового фотона; *b* — фотон, эмитированный по схеме (*a*), стимулирует рекомбинацию другого возбужденного фотона и дырки, что приводит к эмиссии другого светового фотона; *в* — два фотона, эмитированных по схемам (*a*) и (*b*), имеют одну и ту же длину волны и находятся в фазе друг с другом; они отражаются от зеркальной поверхности, находящейся в тыловой части полупроводникового лазера, при этом появляются новые возбужденные электроны и новые дырки, создаваемые током, проходящим через полупроводник; *г* и *д* — при прохождении через полупроводник стимулируется рекомбинация большего числа возбужденных электронов и дырок, что приводит к появлению дополнительных световых фотонов, становящихся частью монохроматического когерентного излучения лазера; *e* — некоторая часть световых фотонов лазера проходит через частично отражающее зеркало на конце полупроводникового лазера. (Займствовано из «Photonic Materials» by R.M. Rowell, 1986, Scientific American, Inc.)

между устройством для отвода тепла и металлическим проводником. Типичная схема такого лазера показана на рис. 19.17. Состав слоев подбирается таким образом, чтобы удержать как возбужденные электроны, так и дырки, а также лазерный луч в пределах центрального слоя арсенида галлия.

Ряд веществ, включая некоторые газы и стекла, могут использоваться для изготовления лазеров. В табл. 19.2 перечислены некоторые распространенные типы лазеров и приведены их характеристики.

Применение лазеров чрезвычайно разнообразно. Поскольку лазерный луч может быть сфокусирован так, чтобы создать локализованный нагрев, лазеры используют в некоторых хирургических процедурах, а также для резки, сварки и обработки металлов. Лазеры также используют как источники света в оптических системах связи. Поскольку лазерный луч обладает высокой степенью когерентности, он может быть использован для прецизионных измерений расстояния.

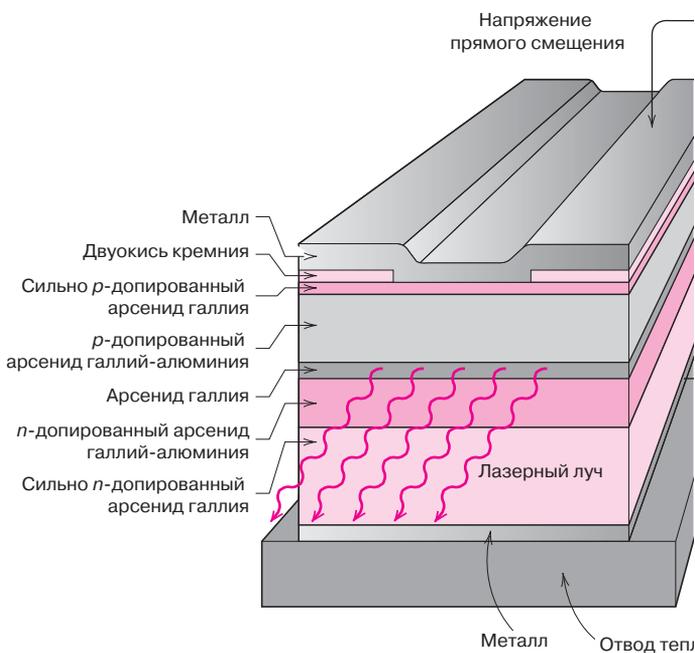


Рис. 19.17. Схема, показывающая поперечное сечение полупроводникового лазера из GaAs. Дырки, возбужденные электрон и лазерный луч ограничены слоем GaAs соседними *n*- и *p*-типа слоями GaAlAs

Таблица 19.2. Характеристики и области применения лазеров некоторых типов

Лазер	Тип	Длины волн, мкм	Максимальная мощность на выходе, Вт ^a	Области применения
He-Ne	Газ	0,6328; 1,15; 3,39	0,0005–0,05 (НР)	Связь в пределах видимости, запись и воспроизведение голограмм
CO ₂	Газ	9,6; 10,6	500–15 000 (НР)	Термическая обработка, сварка, резка, маркировка
Аргон	Ионы газа	0,488; 0,5145	0,005–20 (НР)	Хирургия, измерения расстояний, голография
HeCd	Пары металла	0,441; 0,325	0,05–0,1	Световые картины, спектроскопия
Краситель	Жидкий	0,38–1,0	0,01 (НР) 1·10 ⁶ (И)	Спектроскопия, обнаружение загрязнений
Рубин	Твердый	0,694	(И)	Импульсная голография, проколы
Nd-аломо-иттриевый гранат	Твердый	1,06	1000 (НР) 2·10 ⁸ (И)	Сварки, проколы, резка
Nd-стекло	Твердый	1,06	5·10 ¹⁴ (И)	Импульсная сварка, проколы
Диод	Полупроводник	0,33–40	0,6 (НР) 100 (И)	Считывание кодов, CD и DVD, оптические средства связи

^a Сокращение НР означает «в непрерывном режиме», И — «в импульсном режиме».

19.14. ОПТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА В СИСТЕМАХ СВЯЗИ

Недавно в развитии систем связи произошла революция, связанная с использованием технологии волоконной оптики. В настоящее время передача всей телекоммуникационной информации происходит через среду, но не через медные провода. Передача сигнала по металлическим проводам осуществляется электронным способом (т. е. посредством движения электронов), в то время как при использовании оптических волокон сигнал передается *фотонным* способом, т.е. основанным на фотонах электромагнитных колебаний или светового излучения. Использование оптических волокон повысило скорость передачи информации, ее плотность и расстояние, на которое передается сигнал: при этом снизился риск ошибок. Кроме того, при передаче сигнала по оптическим волокнам исключена электромагнитная интерференция.

Что касается скорости, то оптические волокна могут за одну секунду передать информацию, эквивалентную трем эпизодам из вашей любимой телевизионной программы. Если говорить на языке плотности передачи информации, то два маленьких оптических волокна могут одновременно передавать количество информации, эквивалентное 24 000 телефонных звонков. При этом для осуществления такой передачи потребовалось бы 30 000 кг меди, в то время как при использовании волоконной техники — 0,1 кг (1/4 фунта) материала, используемого для производства волокон.

Ниже будут рассмотрены в основном характеристики оптических волокон. Однако следует также вкратце остановиться на компонентах системы передачи и принципах ее действия. Схема, показывающая компоненты линии передачи, представлена на рис. 19.18.

Информация (т. е. разговор по телефону) должна, прежде всего, быть преобразована в биты, т. е. в единицы и нули. Это осуществляется с помощью входного кодирующего устройства. Затем электронный сигнал преобразуется в оптическую (фотонную) форму, для чего в системе используется входной преобразователь электрического сигнала в оптический сигнал (рис. 19.18). В качестве такого преобразователя обычно применяют полупроводниковый лазер, описанный в предыдущем разделе, который создает монохроматический когерентный луч света. Длина волны такого света, как правило, лежит в диапазоне от 0,78 до 1,6 мкм, что соответствует инфракрасной части электромагнитного спектра. Выход из лазерного преобразователя представляет собой импульсы света, где бинарная единица выглядит как импульс большой мощности (рис. 19.19, а), а ноль как импульс малой мощности (рис. 19.19, б).

Такой фотонный сигнал поступает в линию передачи и проходит по оптико-волоконному кабелю (иногда называемому «носителем волны») к другому концу, где информация принимается. При передаче на большие расстояния, возможно, по пути следования сигнала ввести в систему повторитель, т. е. устройство, которое усиливает и вновь воспроизводит сигнал.

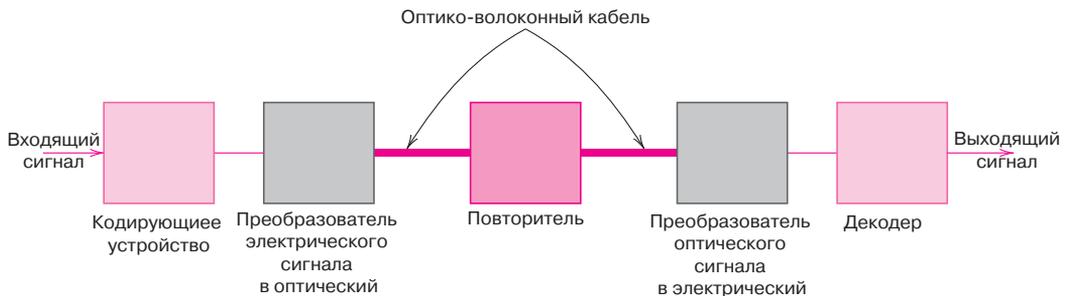


Рис. 19.18. Схема, показывающая основные компоненты системы передачи информации по оптическим волокнам

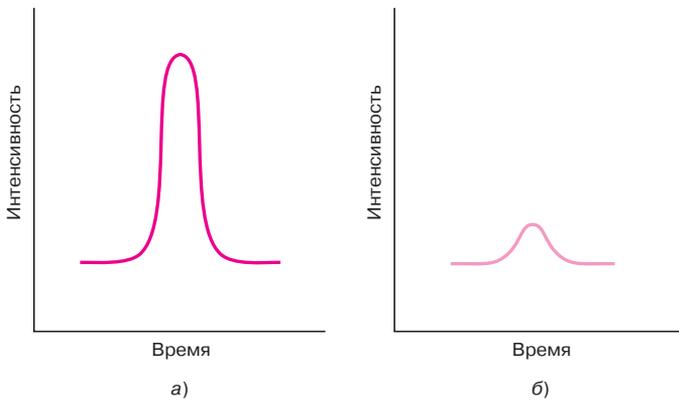


Рис. 19.19. Схема подачи цифрового сигнала в систему оптической связи: *a* — мощный импульс фотонов, соответствующий «единице» в бинарном формате; *б* — слабый импульс фотонов, соответствующий «нулю»

На заключительном этапе фотонный сигнал вновь преобразуется, на этот раз в электронный сигнал, и затем он декодируется, т. е. превращается из числовой формы в звук.

Сердцем такой системы связи является оптическое волокно. Оно должно передать световой импульс на большое расстояние без заметных потерь мощности (т. е. без затухания) и искажений.

Волокно состоит из сердечника, покрытия и оболочки. На рис. 19.20 показано поперечное сечение оптического волокна.

Сигнал проходит по сердечнику, а покрытие препятствует выходу световых лучей за его пределы. Оболочка предохраняет сердечник с покрытием от внешних повреждений, которые могут быть результатом трения или внешних нагрузок.

Для изготовления оптического волокна используют особо чистое силикатное стекло. Диаметр волокна обычно составляет от 5 до 100 мкм. Такие волокна практически не содержат дефектов и исключительно прочны. При изготовлении такие волокна испытывают по существующим стандартам на прочность.

Сохранение сигнала внутри оптического волокна достигается путем его полного внутреннего отражения от стенок. Это означает, что если луч света, проходящий по волокну, попадает на стенку под некоторым углом по отношению к оси волокна, то он полностью возвращается в сердечник волокна. Внутреннее отражение контролируется соотношением показателей преломления сердечника и покрытия. Для реализации этой схемы используют два подхода. Согласно первому из них (называемому ступенчатым изменением показателя преломления) покрытие подбирается таким образом, чтобы его показатель преломления был несколько ниже показателя преломления материала сердцевины. Этот подход к конструированию оптического волокна показан на рис. 19.21, *б* и *г*. При использовании такой схемы выходной сигнал оказывается несколько более широким, чем входной сигнал (рис. 19.21, *в* и *д*).



Рис. 19.20. Поперечное сечение оптического волокна

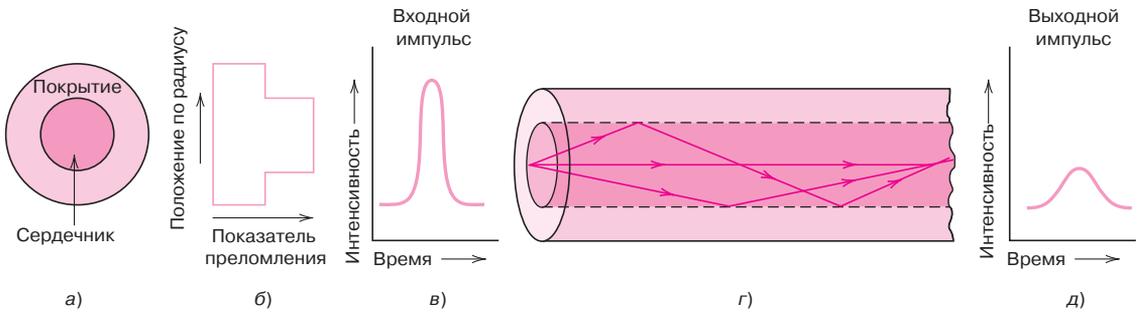


Рис. 19.21. Конструкция оптического волокна со ступенчатым изменением показателя преломления: *a* — поперечное сечение оптического волокна; *б* — изменение показателя преломления по радиусу волокна; *в* — входной импульс; *г* — внутреннее отражение лучей, проходящих по волокну; *д* — выходной сигнал. (Заимствовано из S.R. Nagel, *IEEE Communications Magazine*, Vol. 25, № 4, p. 34, 1987.)

Это явление нежелательно, поскольку ограничивает скорость передачи информации. Уширение сигнала происходит вследствие того, что хотя различные световые лучи входного импульса отправляются приблизительно в один и то же момент времени, они все же приходят на выход в несколько различных моменты, поскольку они проходят по различным траекториям и, следовательно, длины их пути различны.

Уширение сигнала в большинстве случаев исключается использованием иного подхода к конструированию волокна, а именно, применением схемы с плавным (градиентным) изменением показателя преломления. В такой схеме посторонние включения оксида бора (B_2O_3) или диоксида германия (GeO_2) вводятся в силикатное стекло таким образом, чтобы показатель преломления изменялся вдоль радиуса по параболическому закону (рис. 19.22, б). Вследствие этого, скорость распространения света в сердечнике зависит от радиуса, причем она выше на периферии, чем в центре сердечника. Соответственно, хотя длина пути на периферии больше, чем в центральной части волокна, скорость там выше из-за более низкого показателя преломления, и поэтому в итоге время прохождения световых лучей по всему сечению от входа до выхода из волокна оказывается приблизительно постоянным.

Исключительно чистое высококачественное волокно получается с использованием современной технологии в строго контролируемых условиях (что здесь обсуждаться не будет). Посторонние включения и другие дефекты, которые могут поглощать, рассеивать и тем самым ослаблять световой поток, должны быть полностью исключены на стадии изготовления волокон. Особенно вредное воздействие на качество оптических волокон оказывает

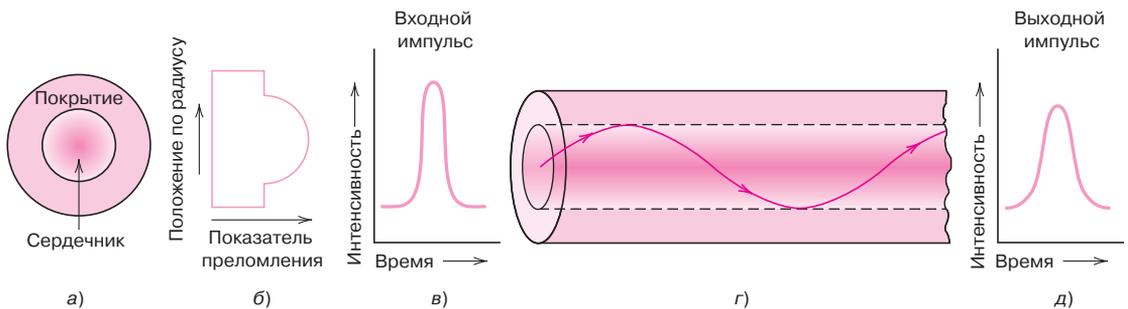


Рис. 19.22. Конструкция оптического волокна с градиентным изменением показателя преломления: *a* — поперечное сечение оптического волокна; *б* — изменение показателя преломления по радиусу волокна; *в* — входной импульс; *г* — внутреннее отражение лучей, проходящих по волокну; *д* — выходной сигнал. (Заимствовано из S.R. Nagel, *IEEE Communications Magazine*, Vol. 25, № 4, p. 34, 1987.)

присутствие меди, железа и ванадия. Их концентрация не должна превышать нескольких частиц на миллиард. Также исключительно низким должны быть концентрации воды и гидроксильных групп. Критичным также являются размеры поперечного сечения и соблюдение его формы. Допуск по радиусу составляет порядка 1 мкм на 1 км (0,6 миль) волокна. Кроме того, должны быть полностью исключены такие дефекты в стекле, как пузырьки. Поглощение света в стекле исключительно низкое. Например, потери мощности на длине оптического волокна в 16 км (10 миль) эквивалентно потерям интенсивности света при его прохождении через обычное оконное стекло толщиной 25 мм (1 дюйм).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Электромагнитное излучение

Взаимодействие света с твердыми телами

Оптические свойства твердых сред зависят от их взаимодействия с электромагнитным излучением в области спектра, отвечающего видимому свету. Возможные проявления такого взаимодействия — отражение, преломление, поглощение и прохождение света через среду.

Оптические свойства металлов

Металлы непрозрачны вследствие того, что поглощение и эмиссия света происходят в пределах очень тонкого поверхностного слоя. Поглощение осуществляется путем возбуждения электронов и их перехода из занятых в свободные энергетические уровни, лежащие выше уровня энергии Ферми. Эмиссия происходит вследствие возвращения электронов обратно на низшие энергетические уровни. Видимый цвет металла определяется конкретным составом спектра отраженного света.

Атомные и электронные взаимодействия

Преломление

Световые лучи в прозрачных материалах преломляются. Это означает, что скорость их распространения уменьшается и луч изменяет направление своего распространения на границе между двумя средами. Показатель преломления представляет собой отношение скоростей света в вакууме и в данной конкретной среде. Явление отражения является следствием электронной поляризации атомов и ионов, которая обусловлена электрической составляющей световой волны.

Отражение

Когда свет переходит из одной среды в другую с иным показателем преломления, часть светового потока отражается от границы между этими средами. Степень отражения зависит от показателей преломления обеих сред, а также от угла падения светового потока.

Поглощение

Неметаллические материалы могут быть сами по себе либо прозрачными, либо полупрозрачными. Отсутствие полной прозрачности обусловлено существованием в материале относительно узкой запрещенной зоны, так что поглощение энергии фотонов оказывается достаточным для перехода электрона из валентной в проводящую зону. В прозрачных материалах ширина зазора между зонами должна быть больше, чем 3 эВ.

Поглощение некоторой части падающего света даже в прозрачных средах обусловлено электронной поляризацией.

Цвет

В изоляторах с широкой запрещенной зоной, в которых содержится некоторое количество посторонних веществ, потеря энергии возбужденных электронов оказывается возможной вследствие эмиссии фотонов с энергией, меньшей, чем ширина зазора между зонами. Такие материалы кажутся окрашенными, а их цвет зависит от распределения длин волн в прошедшем через них световом потоке.

Прозрачность и непрозрачность изоляционных материалов

Обычно изоляционные материалы могут быть частично прозрачными или даже вовсе непрозрачными, если падающий на них поток света испытывает внутренне преломление и отражение в самой среде. Утрата прозрачности как результат внутреннего рассеяния может происходить 1) в поликристаллических материалах с анизотропным показателем преломления; 2) в двухфазных средах; 3) в материалах, содержащих мелкие поры и (4) в высоко кристаллических полимерах.

Люминесценция

Фотопроводимость

Лазеры

В настоящей главе обсуждались три важных оптических явления — люминесценция, фотопроводимость и усиление светового потока путем стимулированной эмиссии, вызывающей излучение (лазеры). При люминесценции энергия поглощается вследствие возбуждения электронов, которые затем отдают эту энергию в форме видимого света. Электропроводность некоторых полупроводников может быть увеличена путем фотоиницированных переходов электронов, что приводит к появлению дополнительных свободных электронов и дырок.

При стимулировании электронных переходов (в лазерах) возникает мощный когерентный световой поток.

Оптические волокна в системах связи

Настоящая глава завершается разделом, посвященным использованию оптических волокон в современных телекоммуникационных системах. Использование оптико-волоконных средств позволяет избежать интерференции и обеспечить высокоскоростную и интенсивную передачу информации.

ВАЖНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Возбужденное состояние

Лазер

Люминесценция

Непрозрачность

Основное состояние

Отражение

Поглощение (абсорбция)

Полупрозрачность

Постоянная Планка

Преломление (рефракция)

Прозрачность

Пропускание света

Светодиод

Флуоресценция

Фосфоресценция

Фотон

Фотопроводимость

Цвет

Электролюминесценция

ЛИТЕРАТУРА

Javan, A., "The Optical Properties of Materials," Scientific American, Vol. 217, No. 3, September 1967, pp. 238–248.

Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd edition, Wiley, New York, 1976, Chapter 13.

Ralls, K.M., T.H. Courtney, and J. Wulff, Introduction to Materials Science and Engineering, Wiley, New York, 1976, Chapter 27.

Rowell, J.M., "Photonic Materials," Scientific American, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 146–157.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Электромагнитное излучение

19.1. Видимый свет с длиной волны $5 \cdot 10^{-7}$ м имеет зеленую окраску. Рассчитайте отвечающую ему частоту и энергию фотонов.

Атомные и электронные взаимодействия

19.2. а) Кратко опишите явление электронной поляризации под воздействием электромагнитного излучения.

б) В чем состоят два последствия электронной поляризации в прозрачных средах?

Преломление

19.3. Как размер ионов влияет на величину электронной поляризации в ионных материалах?

19.4. Рассчитайте скорость распространения света в алмазе, у которого диэлектрическая постоянная ϵ_0 равна 5,5 (в области частот видимого света) и магнитная восприимчивость равна $-2,17 \cdot 10^{-5}$.

19.5. Используя данные табл. 19.1, оцените значения диэлектрической постоянной для силикатного стекла (плавленого кварца), натриевого силикатного стекла, политетрафторэтилена, полиэтилена и полистирола. Сопоставьте полученные вами результаты с данными, приведенными в табл. 12.5. Кратко объясните причины возможных расхождений полученных результатов с табличными данными.

Отражение

19.6. Желательно, чтобы отражение света, падающего нормально на поверхность прозрачной среды, было бы меньше 5%. Какие из перечисленных ниже материалов могли бы быть использованы для того, чтобы выполнить это требование: натриевое силикатное стекло, стекло *Pirex*, периклаз, шпинель, полистирол, полипропилен? Объясните ваш выбор.

19.7. Показатель преломления кварца анизотропен. Пусть видимый свет проходит от одного зерна к другому, имеющими различные направле-

ния кристаллографической ориентации при нормальном падении к границам зерен. Рассчитайте коэффициент отражения на границе зерен, если показатели преломления двух зерен в направлении распространения света составляют 1,544 и 1,553.

Поглощение

19.8. Кратко объясните, почему величина показателя поглощения (коэффициента β в уравнении (19.18)) зависит от длины волны излучения.

Пропускание

19.9. Коэффициент пропускания T прозрачного материала толщиной 15 мм по отношению к падающему нормально к поверхности излучению составляет 0,80. Показатель преломления материала равен 1,5. Рассчитайте, при какой толщине материала коэффициент пропускания уменьшится до 0,70. При этом необходимо учесть все возможные механизмы отражения.

Цвет

19.10. Кратко объясните, почему одни прозрачные материалы кажутся окрашенными, а другие бесцветными.

Прозрачность и непрозрачность изоляционных материалов

19.11. Кратко объясните, почему аморфные полимеры прозрачные, а кристаллические полимеры, в основном, непрозрачные или, в лучшем случае, полупрозрачные.

Фотопроводимость

Лазеры

19.12. Своими словами кратко объясните явление фотопроводимости.

19.13. Своими словами кратко объясните, как работает рубиновый лазер.

Оптические волокна в системах связи

19.14. В конце раздела 19.14 было замечено, что интенсивность поглощения света при прохождении через оптическое стеклянное волокно длиной 16 км эквивалентно потерям света, поглощае-

мого обычным оконным стеклом толщиной 25 мм. Используя эти данные, рассчитайте коэффициент поглощения β оптического волокна, если значение β для оконного стекла составляет 10^{-4} мм^{-1} .

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Атомные и электронные взаимодействия

19.ТР1. В полупроводниках на основе арсенида галлия (GaAs) и фосфида галлия (GaP) ширина запрещенной зоны при комнатной температуре составляет, соответственно, 1,42 и 2,25 эВ. Эти два соединения образуют при смешении твердые растворы при любых соотношениях компонентов. Известно, что ширина зазора между полосами

в сплаве линейно возрастает при увеличении содержания GaP (в мольных %).

Сплавы из указанных материалов используют для изготовления светодиодов, в которых световое излучение возникает в результате перехода валентных электронов в проводящее состояние. Определите состав сплава GaAs–GaP, который бы эмитировал излучение красного цвета (с длиной волны 0,68 мкм).

Глава 20. Проблемы экономики, охраны окружающей среды и социальные аспекты материаловедения



На фотографии показаны банки, изготовленные из алюминиевого сплава (слева) и стали (справа). На стальной банке видны следы интенсивной коррозии, вследствие чего изделие оказывается полностью разрушенным и не пригодным для повторного использования. Банка из алюминия, напротив, не разрушается и может быть переработана неоднократно, поскольку она лишь очень незначительно подвержена коррозии

ЗАЧЕМ ИЗУЧАТЬ ПРОБЛЕМЫ ЭКОНОМИКИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И СОЦИАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ?

Для инженера очень важно знать и понимать экономические аспекты своей деятельности, поскольку та компания или организация, на которую он (или она) работает, должна извлекать прибыль из выпускаемой ею продукции. Выбор материала и оценка технических особенностей его применения имеют экономические последствия как с точки зрения стоимости сырья, так и готовой продукции.

Не менее важно и понимание результатов деятельности инженера для охраны окружающей среды и их социальная значимость, поскольку чем дальше, тем больше возрастает потребление при-

родных ресурсов. Уровень загрязнения окружающей среды постоянно растет. Решения, принимаемые инженером относительно выбора материала, влияют на потребление сырья и энергии, на загрязнение воды и атмосферы, на здоровье людей, на глобальные изменения климата и, наконец, на возможности для потребителя либо повторно использовать, либо выбрасывать использованное изделие.

Качество жизни этого и будущих поколений зависит в определенной степени от того, как все выше перечисленное решается мировым сообществом инженеров.

Цели и задачи главы

Закончив изучение этой главы, вы должны суметь справиться со следующими задачами:

1. Опишите и кратко обсудите три основных фактора, определяющие стоимость продукции, на которые можно влиять в ходе принятия инженерных решений.
2. Схематически изобразите общий цикл использования материала, и кратко опишите существенные факторы, которые имеют отношение к каждой стадии этого цикла.
3. Перечислите два входных и пять выходных параметров, которые позволяют проанализировать и дать оценку предлагаемой технологической схеме.
4. Перечислите факторы, которые существенны для философии «зеленого дизайна» при проектировании изделия.
5. Обсудите обстоятельства, имеющие решающее значение для возможности или невозможности повторного использования изделий из (а) металлов, (б) стекла, (в) пластмасс и резины, (г) композиционных материалов.

20.1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих разделах мы рассматривали различные аспекты оценки материалов с точки зрения возможностей их технического применения, и формулировали критерии, которые определяют решение о выборе того или иного материала. Многие из этих критериев, влияющих на выбор материала, основаны на определении свойств или комбинации характеристик материала — механических, электрических, теплофизических, коррозионных и т. д. Поведение изделия в процессе его эксплуатации зависит от свойств материала, из которого сделано это изделие. Определенную роль в выборе материала играет также его технологичность, т. е. насколько просто из него можно изготовить то или иное изделие. Практически все разделы настоящей книги в той или иной степени касались всех этих свойств и технологии переработки материала.

В инженерной практике, однако, существуют и иные важные критерии, которые необходимо учитывать при создании продукции, востребованной на рынке. Некоторые из этих критериев по своей сути относятся к экономике и никак не связаны с наукой о материалах и инженерной практикой, но они крайне важны, если мы хотим, чтобы произведенный продукт был конкурентоспособен на рынке. Другие критерии, которые также должны учитываться, касаются охраны окружающей среды и социальных аспектов применения материалов. К их числу относятся проблемы загрязнений, выбросов, повторного использования изделий (рециклинга), токсичности и затрат энергии. В настоящей, заключительной главе книги предлагается краткое рассмотрение проблем экономики, охраны окружающей среды и социальных аспектов инженерной деятельности.

ПРОБЛЕМЫ ЭКОНОМИКИ

Совершенно очевидно, что инженерная практика основана на научных принципах, которые позволяют сконструировать деталь или конструкцию в целом, обеспечивающие достаточную надежность и удовлетворяющую поставленным требованиям. Другим критическим обстоятельством в инженерной деятельности является простое экономическое утверждение: компания или организация должна получить определенную прибыль от произведенного и проданного изделия. Как инженер, специалист должен создать совершенную конструкцию изделия. Однако как производитель, он должен предложить это изделие на продажу по цене, которая удовлетворит потребителя, и, кроме того, обеспечит компании приемлемую прибыль.

В сегодняшнем мире с его всемирным рынком экономист не должен думать только в терминах конечной цены изделия. Во многих странах существуют определенные ограничения, касающиеся как химической составляющей продукта (например, выделения CO_2), так и утилизации изделия после окончания срока его службы. Компании-производители должны быть уверены, что они учли множество таких факторов. Например, существуют отдельные случаи, когда устранение токсичных компонентов (которые подлежат государственному регулированию) в продукте позволяет создать и предложить дешевый технологический процесс.

Ниже важные экономические соображения, касающиеся инженерной практики при выборе материала, будут рассмотрены лишь вкратце. Для того чтобы понять отдельные детали инженерной экономики, студент может обратиться к ссылкам, имеющимся в конце настоящей главы.

Существуют три фактора, которые инженер может регулировать для того, чтобы влиять на стоимость конечного продукта: 1) конструкция детали, 2) выбор материала(ов) для ее изготовления, 3) выбор технологии для производства изделия. Эти факторы взаимосвязаны: конструкция может влиять на выбор материала, и оба этих фактора (конструкция изделия и материал), в свою очередь, влияют на выбор технологии производства изделия. Ниже будет кратко рассмотрена экономическая составляющая этих трех факторов.

20.2. КОНСТРУКЦИЯ ИЗДЕЛИЯ

Определенная доля стоимости изделия заложена в его конструкции. Под этим понимается размер, форма и конфигурация изделия, которые определяют поведение изделия в процессе его эксплуатации. Так, например, если изделие работает в условиях действия механических нагрузок, то необходимо проанализировать напряжения, возникающие в изделии. Требуется приготовить детальные чертежи изделия; для этого часто используют компьютеры, снабженные соответствующим специализированным программным обеспечением.

Часто бывает так, что отдельные детали являются составляющими частями сложного устройства или системы, состоящей из большого числа деталей (например, это может быть телевизор, автомобиль или DVD-плеер). Поэтому конструктор должен учесть вклад каждой детали в эффективную работу системы в целом.

Стоимость изделия примерно может быть приближенно оценена по конструктивным особенностям изделия, еще до того, как это изделие будет изготовлено. Поэтому выбор конструкции и соответствующего подходящего материала будут оказывать существенное влияние на стоимость конечного изделия.

Проектирование изделия — это многоступенчатый процесс, в котором приходится идти на различные компромиссы и удовлетворять противоречивым требованиям. Инженер должен отчетливо понимать, что оптимальная конструкция изделия может и не существовать из-за ограничений, налагаемых системой в целом.

20.3. МАТЕРИАЛЫ

Исходя из экономических соображений, мы должны выбрать материал или материалы, которые при удовлетворении требования желательной комбинации свойств обладают минимальной ценой при соблюдении условия пригодности для решения поставленной задачи. После того как была выбрана группа материалов, которые соответствуют ограничениям, налагаемым конструкцией, сопоставление различных кандидатов должно быть основано на их относительной стоимости при изготовлении данной детали. Обычно цена материалов объявляется в расчете на единицу массы.

Объем единичного изделия может быть рассчитан исходя из его размеров и геометрической формы; затем, используя данные по плотности материала, объем изделия пересчитывается в массу. При этом следует учесть, что в ходе технологического процесса формования изделия, возникают неизбежные потери, которые должны учитываться при определении его стоимости.

Текущие цены для большого числа инженерных материалов приведены в Приложении А.

20.4. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ

Как указывалось выше, выбор технологии изготовления изделия определяется как выбранным материалом, так и конструкцией изделия. Полный цикл технологического процесса обычно состоит из первичных и вторичных операций.

Первичные операции (такие как заливка, пластическое деформирование, прессование порошка, литье под давлением и т. д.) состоят в том, что сырье преобразуется в заготовку, близкую по форме к конечному изделию. При вторичных операциях (это может быть термическая обработка, сварка, шлифование, сверление, окраска, декорирование) заготовке придается конечная форма изделия.

Основными составляющими, определяющими стоимость процесса, являются капитальные вложения, изготовление инструмента, оплата труда, цена машинного времени и стоимость отходов. Конечно, при анализе стоимости важную роль играет производительность технологического процесса. Если на начальной стадии рассчитывается стоимость отдельных деталей, то при создании системы необходимо учитывать стоимость сборочных операций.

И наконец, в общую стоимость несомненно входят затраты на контроль, упаковку и транспортировку готовой продукции.

При определении конечной стоимости изделия также определенную роль играют и иные факторы, напрямую не связанные с конструкцией изделия, материалом или технологией формования. К числу таких факторов относятся пенсионные отчисления, оплата служб надзора и управления, затраты на исследования и развитие, страховые выплаты, налоги на собственность, арендная плата и т. п.

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И СОЦИАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА

Современные технологии и производство связанных с ними продуктов во многом влияют на наше общество, причем это влияние может быть и позитивным, и негативным. Это влияние складывается из экономики и из взаимодействия с окружающей средой, причем оно является интернациональным, поскольку: 1) ресурсы, требуемые современной технологией, часто приходят из других стран; 2) экономическое процветание, связанное с развитием технологии, носит глобальный характер; 3) влияние на окружающую среду может выходить далеко за рамки национальных границ отдельных стран.

В структуре технология — экономика — окружающая среда ключевую роль играет выбор материала. Материал, который входит в состав конечного продукта и затем превращается в отходы, проходит через несколько стадий, или фаз. Эти стадии представлены на рис. 20.1, который может быть назван «полным циклом жизни материала», или просто «материальным циклом». Здесь прослежен весь жизненный путь материала «от колыбели до могилы».

В левой крайней позиции показан этап получения сырьевых материалов из природных источников — извлекаемых из шахт, пробуренных скважин

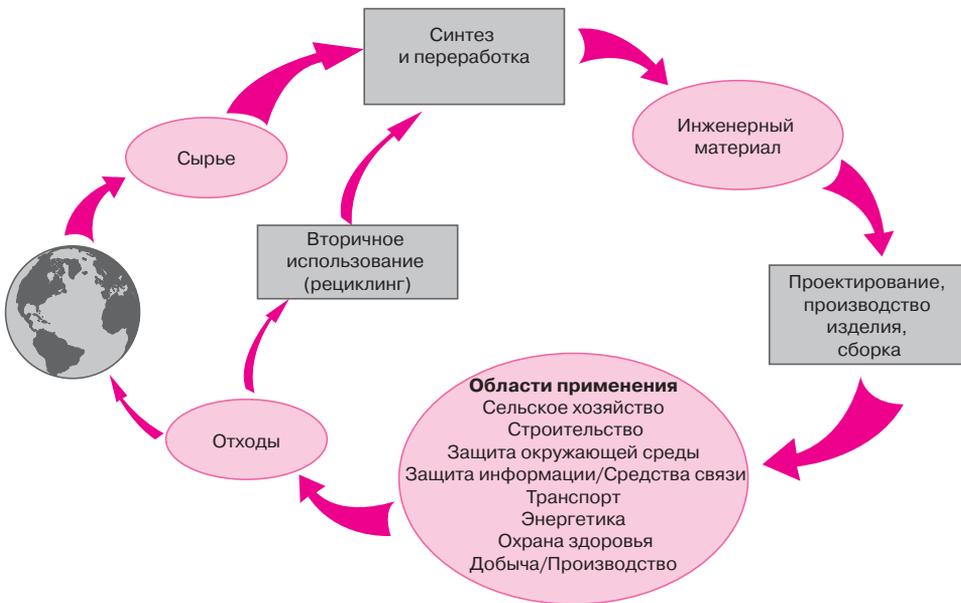


Рис. 20.1. Схема, представляющая полный цикл превращений материала. (Займствовано из *M. Cohen, Advanced Materials & Processes, Vol. 147, No 3, p. 70, 1995, ASM International.*)

или продуктов растениеводства. Эти сырьевые продукты очищаются, рафинируются и превращаются в то, что называется металлами, цементом, нефтью, каучуком и волокнами. В последующих процессах синтеза и переработки образуется то, что может быть названо «инженерными материалами», т. е. металлическими сплавами, порошкообразной керамикой, стеклом, пластмассой, композиционными материалами, полупроводниками и эластомерами. В дальнейшем этим инженерным материалам придается определенная форма, они обрабатываются и собираются в конструкции, т. е. получают конечные детали, приборы и устройства, предназначенные для потребителя. Эта стадия на рис. 20.1 обозначена как «Проектирование, производство изделия, сборка». Потребитель покупает эту продукцию и использует по назначению (на рис. 20.1 эта стадия обозначена как «Области применения») до тех пор, пока продукция не изнашивается, или не устаревает, т. е. приходит в негодность. Далее компоненты изделия могут быть либо использованы повторно, т. е. возвращены в материальный цикл, либо выброшены как отходы, которые обычно либо сжигаются, либо прессуются в твердые блоки и закапываются в землю, тем самым завершая их жизненный цикл.

Оценки показывают, что каждый год во всем мире из земли извлекается около 15 млрд т сырьевых материалов. Некоторая часть этого количества возобновляется, другая нет. Со временем становится все более ясно, что Земля в целом представляет собой замкнутую систему по отношению к основным компонентам, и ее ресурсы ограничены. Кроме того, по мере роста благосостояния общества и количества населения доступные ресурсы становятся все более труднодоступными, так что необходимо уделять повышенное внимание более эффективной утилизации этих ресурсов в отношении их материального цикла.

Следует также заметить, что для осуществления каждой стадии материального цикла требуются определенные затраты энергии. Оценки показывают, что в Соединенных Штатах примерно половина всех энергетических затрат связаны с промышленностью производства и переработки материалов.

Энергия сама по себе является ресурсом, который также потребляется, так что необходимо принимать меры для сохранения и более эффективного использования энергии в производстве, применении и переработке использованных материалов.

И наконец, необходимо помнить о сохранении естественной окружающей среды на всех стадиях материального цикла. Состояние окружающей нас воздушной атмосферы, воды и земли в большой степени зависит от того, насколько бережно мы проходим по всем стадиям материального цикла. Несомненно, что на стадии получения сырьевых материалов мы наносим определенные экологические повреждения и портим окружающую природу. На стадиях синтеза и переработки материалов могут выделяться загрязняющие агенты, которые попадают в воздух и воду. Кроме того, в технологическом процессе могут образовываться токсичные вещества, которые должны быть захоронены или обезврежены. Конечный продукт, будь то какое-либо устройство или прибор, должны быть спроектированы таким образом, чтобы в течение всего времени их эксплуатации вред для окружающей среды был бы минимальным. Более того, после завершения срока использования этого продукта должна быть обеспечена возможность рециклинга материалов, из которых изготовлены его компоненты или, по крайней мере, они должны быть захоронены без ущерба для окружающей среды (или должны разлагаться в естественных условиях).

Рециклинг использованных продуктов, вместо их захоронения, представляется гораздо более желательным по ряду причин. Прежде всего, повторное использование одних и тех же материалов исключает необходимость в извлечении из земли нового сырья, что позволит избежать экологического ущерба на стадии получения сырья. Во-вторых, энергетические затраты на очистку и повторную переработку ранее использовавшихся материалов, как правило, ниже, чем на производство новых сырьевых материалов. Так, например, на производство и очистку алюминия из руды требуется в 28 раз больше энергии, чем на получение алюминия из использованных алюминиевых банок для освежающих напитков. Наконец, при этом отпадает стадия захоронения отходов.

Таким образом, материальный цикл, показанный на рис. 20.1, в действительности система, в которой существует взаимодействие между материалами, энергией и окружающей средой. И кроме всего прочего, необходимо, чтобы инженер будущего, где бы он ни работал в мире, понимал взаимосвязи между различными стадиями материального цикла с тем, чтобы земные ресурсы расходовались эффективно, а влияние на экологию окружающего нас пространства было минимальным.

Во многих странах проблемы охраны окружающей среды решаются с помощью системы стандартов, которые устанавливаются регулирующими правительственными организациями (так, было устранено использование свинца в элементах электронного оборудования). На инженера, работающего в промышленности, возлагается обязанность находить реальные решения проблем, связанных с устранением существующего или потенциального ущерба для окружающей среды.

Внесение изменений в технологические процессы, обусловленные экологическими требованиями, влияет на стоимость продукции. Распространенное заблуждение состоит в предположении, что чем более экологически безопасен продукт или технологический процесс, тем он дороже. Инженеры, которые способны выйти за пределы узковедомственного подхода, могут создавать лучшие и более дешевые продукты и процессы с меньшей себестоимостью. И еще: необходимо понять, что мы понимаем, говоря о «цене» продукта. В этом отношении необходимо рассмотреть весь жизненный цикл материала и принять во внимание все сопутствующие факторы (включая проблемы захоронения отходов и охраны окружающей среды).

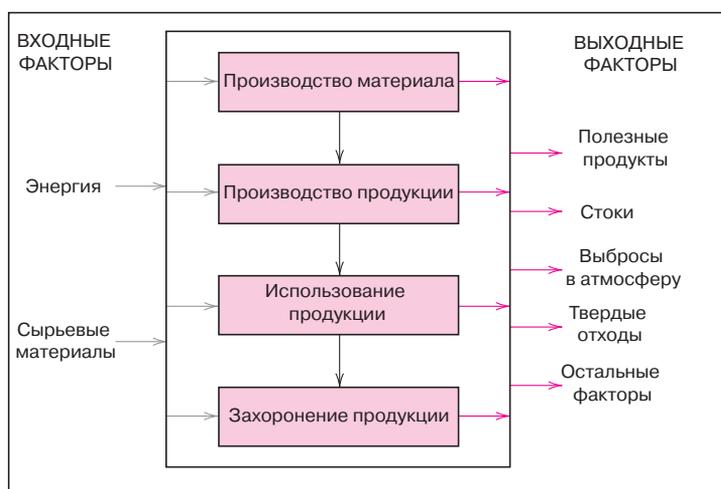


Рис. 20.2. Схема, представляющая перечень различных входных и выходных факторов для оценки материала в ходе всего его жизненного цикла. (Займствовано из *J.L. Sullivan and S.B. Young, Advanced Materials and Processes, Vol. 47, No.2, p. 38, 1995, ASM International.*)

Один из подходов, используемых в промышленности для улучшения характеристик продукции по отношению к окружающей среде, называется «анализ материального цикла/аттестация». При таком подходе оценка конструкции изделия включает рассмотрение влияния всех стадий жизненного цикла материала на окружающую среду — от получения исходного материала до производства изделия и затем до его захоронения или вторичной переработки. Иногда такой подход называют «зеленым проектированием» («*green design*»). Важной составляющей такого подхода является количественная оценка влияния различных входящих факторов (т. е. как материала, так и энергетических затрат), так и выходящих факторов (т. е. отходов) в каждом цикле жизни материала, на окружающую среду. Этот подход схематично представлен на рис. 20.2. Кроме того, такой подход подразумевает не только локальную, но и глобальную оценку влияния указанных факторов на окружающую среду с точки зрения экологии, здоровья человека и сохранение природных ресурсов.

20.5. О РОЛИ РЕЦИКЛИНГА В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ И ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ

Важными стадиями в жизненном цикле материала, в которых значительную роль играют проблемы материаловедения, являются рециклинг (т. е. повторное использование) или захоронение отходов. Возможности рециклинга необходимо оценивать уже тогда, когда рассматривается задача создания и синтеза нового материала. В процессе выбора материала оценка конечной стадии (возможности рециклинга или захоронения) представляет собой важный критерий для принятия решения. Этот раздел, завершающий настоящую главу, посвящен краткому рассмотрению некоторых аспектов проблемы рециклинга/захоронения.

С точки зрения охраны окружающей среды идеальными являются два варианта: либо материал может быть полностью использован повторно, либо он полностью разлагается (биоразлагается). Возможность полного рециклинга подразумевает, что материал, после того как он прошел весь свой жизненный цикл, будучи использован в одном изделии, может быть вновь переработан и затем войти в новый жизненный цикл в составе другого изделия, причем этот процесс может быть повторен неограниченное число раз. Под полным биоразложением имеется в виду то, что материал вследствие взаимодействия с окружающей средой (имеющимися в ней природными химическими веществами, микроорганизмами, кислородом, под воздействием

тепла, солнечного света и т. п.), полностью разрушает и превращается в то же самое исходное состояние, в котором он был до начала первичной переработки. Технические материалы в разной степени способны к рециклингу или биоразложению.

Металлы

Большинство металлических сплавов (т. е. сплавов, содержащих железо, медь и т. д.) в той или иной степени подвержены коррозии, т. е. биодеструкции. Однако некоторые металлы (например, ртуть, свинец) токсичны и при попадании на почву могут нанести вред здоровью. Большинство сплавов могут подвергаться вторичной переработке, хотя и не все сплавы и не все металлы могут быть использованы вновь. Следует также отметить, что качество сплавов при рециклинге ухудшается с каждым разом вторичной переработки.

Конструкция изделия должна быть такой, чтобы она позволяла разделение изделия на компоненты, сделанные из разных сплавов. После разделки изделия на части при рециклинге приходится решать проблемы разделения различных сплавов, составлявших изделие (например, сплавов на основе железа от алюминиевых сплавов). Для этой цели были разработаны различные оригинальные методики (например, магнитная сепарация или разделение в поле силы тяжести). Самостоятельную проблему составляет разделение разнородных материалов. При соединении однородных сплавов предпочтительным является метод сварки по сравнению с болтовым соединением. Нанесение на изделие различных поверхностных слоев теми или иными способами (покраска, анодирование, плакирование) создает дополнительные трудности и может привести к тому, что материал не может быть использован повторно. Эти примеры показывают, почему так важно рассматривать полный жизненный цикл продукта, начиная со стадии его проектирования.

Сплавы алюминия плохо поддаются коррозии, и поэтому не относятся к числу биоразлагаемых материалов. К счастью, они могут быть использованы повторно. Фактически сплавы на основе алюминия представляют собой важнейшие не содержащие железа металлы, которые используются в процессах рециклинга. Поскольку сплавы на основе алюминия не корродируют, они могут быть полностью утилизированы.

Основной источник алюминиевых сплавов, идущих на повторную переработку, — это банки для освежающих напитков и отходы при разборке автомобилей.

Следует также заметить, что существует довольно большое количество промышленно выпускаемых сплавов, которые в принципе допускают присутствие в них посторонних включений.

Стекло

Наиболее широко известным широкой публике керамическим материалом, потребляемым в огромных количествах, является стекло, из которого изготавливают различные емкости. Стекла — это весьма инертные материалы, и поэтому они не разлагаются в природе. Стекланный бой составляет значительную часть объемов городских контейнеров для мусора, и, соответственно, большую часть работы мусоросжигательных печей.

Следует заметить, что не существует серьезных экономических соображений для вторичной переработки стекол. Исходные материалы для их производства (песок, щелочь, известняк) недороги и легко доступны. Кроме того, при сборе стекланных отходов приходится их разделять по цвету (на прозрачные, желтые, зеленые и т. д.), по типу изделий (листы и емкости), по составу (обычные стекла, свинцовые стекла, боросиликатные стекла), что представляет собой трудоемкую и дорогостоящую процедуру. Поэтому стекланный бой не имеет значительной рыночной стоимости, что снижает

потребность во вторичной переработке стекол. Однако определенными преимуществами рециклинга стекол являются высокая производительность технологических процессов и уменьшение выброса загрязняющих веществ.

Пластмассы и резины

Одной из причин популярности полимеров (включая резины) в современной технике является их химическая и биологическая инертность. Обратная сторона этого состоит в том, что эти материалы долго сохраняются при захоронении отходов. Большинство полимеров не поддаются биодеструкции в земле. Основные источники полимерных отходов — это упаковка, автомобильные детали и шины, предметы домашнего обихода.

Синтезированы биоразлагаемые полимеры, но они сравнительно дороги. Некоторые полимеры хорошо горят и при этом не выделяют токсичных или загрязняющих веществ. Отходы таких полимеров могут сжигаться в мусоросжигательных печах.

Термопластичные полимеры, и в особенности такие как полиэтилентерефталат, полиэтилен и полипропилен, в наибольшей степени пригодны для вторичной переработки, поскольку изделия из них можно формовать, нагревая массу до текучего состояния. Однако при вторичном использовании отходов необходимо предварительно сортировать их по типу полимера и по цвету. В некоторых странах для идентификации упаковочных материалов используют коды — цифровую маркировку, например цифра «1» означает полиэтилентерефталат (ПЭТ).

В табл. 20.1 приведены кодовые номера некоторых полимеров. Там же указаны области применения исходных и вторичных полимеров. Рециклинг усложняется, если в полимере присутствует наполнитель (раздел 14.12), который вводился для модификации свойств базового полимера. Вторичные полимеры несколько дешевле по сравнению с первичными материалами, но их свойства и внешний вид ухудшаются при каждом последующем цикле переработки. Типичные области применения вторичных полимеров включают изготовление подошв обуви, рукояток инструментов и некоторых промышленных изделий типа поддонов.

Вторичная переработка термореактивных полимеров вызывает существенно большие трудности, поскольку эти материалы не могут переплавляться и формоваться заново в изделия вследствие того, что в них существует сетка поперечных связей. В некоторых случаях термореактивные пластики измельчаются и добавляются к свежему литьевому материалу до начала его переработки, т. е. рециклинг состоит в том, что эти материалы используют как наполнитель.

Хранение отходов или повторное использование резин представляет существенные проблемы. После вулканизации эластомеры представляют собой термореактивные материалы, что делает их рециклинг чрезвычайно затруднительным делом. Кроме того, в резинах обычно содержатся большие количества различных наполнителей.

Основной источник отходов резинотехнических материалов в Соединенных Штатах — это отработанные автомобильные шины. Они совершенно не склонны к биоразложению. Отходы шин в некоторых промышленных производствах используют как топливо (например, на цементных заводах), но в этом случае образуются грязные выбросы.

Вторичное использование резиновых шин связано с их разделением на составляющие элементы, после чего они используются для различных целей, например, для изготовления ограждений, половиков, матов, колесиков для конвейеров. Конечно, автомобильные шины могут быть восстановлены вулканизацией.

Одно из возможных применений изношенных автомобильных шин состоит в том, что их разрезают на мелкие кусочки, которые затем соединяются

Таблица 20.1. Обозначения (коды) полимеров, используемые для их идентификации при вторичной переработке, области применения некоторых распространенных исходных и вторичных материалов

Код	Полимер	Области применения первичного материала	Области применения вторичного материала
1	Полиэтилентерефталат (ПЭТ или ПЭТФ)	Пластиковая тара для напитков, стаканчики для полоскания рта, емкости для фасовки орехового масла и заправок для салата	Бутылки для моющих средств, ремни, волокнистый наполнитель для зимней обуви, кисти для краски, пушистый наружный слой на теннисных мячах, пленки, упаковка для яиц, ковровые покрытия
2	Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	Емкости для молока, воды, мешочки для бакалейных товаров, игрушки, бутылки для жидких моющих средств	Бутылки для безалкогольных напитков, горшки для цветов, дренажные трубы, знаки, сидения на стадионах, мусорные ящики, ограждения на дорогах, шесты для гольфа, бутылки для жидких моющих средств, игрушки
3	Поливинилхлорид или «винил» (ПВХ)	Прозрачная упаковка для пищевых продуктов, бутылки для шампуней	Покрытия для полов, трубы, рукава, половики
4	Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	Пакеты для хлеба, мешки для замороженных продуктов, мешочки для бакалейных товаров	Мешки для отходов, мешочки для бакалейных товаров и иного назначения
5	Полипропилен (ПП)	Бутылки для кетчупа, баночки для йогурта, тубы для маргарина, медицинские бутылочки	Контейнеры для красок, коробки для хранения видеокассет, подносы в закусочных быстрого питания, колеса газонокосилок, детали аккумуляторов в автомобилях
6	Полистирол (ПС)	Коробки для видеокассет, упаковка компакт-дисков, кофейные чашечки, ножи, ложки и вилки, подносы в кафетериях, подносы для укладки мяса в бакалейных магазинах, упаковка сэндвичей в предприятиях быстрого питания	Держатели тарелок, септические емкости и системы, настольные принадлежности, файлы, подносы в предприятиях общественного питания, цветочные горшки, ведра для мусора, видеокассеты

Источник: American Plastics Council.

с помощью адгезивов, образуя изделия требуемой формы. Такие изделия находят применение в областях, где не требуются особые свойства, например для изготовления матов и резиновых игрушек.

Наиболее очевидной альтернативой традиционным резинам являются термопластичные эластомеры (раздел 13.16), которые легко поддаются рециклингу. Поскольку эти материалы по своей природе являются термопластами, в них отсутствуют поперечные связи, они легко плавятся, что позволяет придать им требуемую форму. При этом затраты энергии на вторичную переработку термопластичных эластомеров ниже, чем при формовании изделий из терморезиновых резин, поскольку в этом случае отсутствует стадия вулканизации.

Композиционные материалы

Композиты в силу особенностей их строения, как многофазных материалов, особенно трудно поддаются рециклингу. Два или большее количество составляющих, совмещенных в композите, обычно образуют очень мелкие частички, что препятствует их разделению для осуществления рециклинга. Предложены некоторые технологические приемы, имеющие ограниченный успех, для рециклинга композитов с полимерной матрицей.

Первым этапом для обработки композитов и с термопластичной и с терморезактивной матрицей является разделение материала на мелкие кусочки или просто дробление. В некоторых случаях полученные мелкие частички используются как наполнитель, смешиваемый с полимером и, возможно, с другими наполнителями. Затем полученная новая композиция подвергается обычным процессам переработки, обычно в том или ином варианте литья под давлением, с получением конечных потребительских изделий.

В других вариантах рециклинга осуществляется разделение волокон и матрицы. В некоторых случаях матрица выжигается, в других — деполимеризуется до мономера. Конечно, в таких процессах, как следствие дробления материала, волокна получаются короткими. Кроме того, их механическая прочность снижается. Степень ухудшения механических свойств волокон зависит от особенностей используемого процесса рециклинга и типа волокон.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Проблемы экономики

Экономические аспекты технологических процессов очень важны при проектировании изделий и осуществлении технологических операций их получения. Для того чтобы минимизировать стоимость конечных продуктов, необходимо принимать во внимание конструкцию изделия, выбор материала и способ осуществления переработки. К числу других экономических факторов относятся стоимость остальных затрат, в том числе стоимость рабочей силы, отчисления на страхование, доля прибыли и т. д.

Охрана окружающей среды и социальные аспекты производства

Проблемы охраны окружающей среды и социальные аспекты производства составляют важную часть инженерной деятельности. В этом отношении необходимо проследить за всем жизненным циклом материала — от его создания и до захоронения после истечения срока службы. Полный цикл жизни материала складывается из добычи исходных компонентов, процессов синтеза и переработки, конструирования изделия и его производства, применения и стадии превращения изделия в отходы. Важными факторами здесь являются затраты материалы и энергии, влияние на окружающую среду. Земля — это замкнутая система, в которой материальные ресурсы конечны. Это в значительной степени верно и в отношении запасов энергии. К числу экологических проблем относятся ущерб, наносимый природе, загрязнение и захоронение отходов. Вовлечение использованных изделий во вторичную переработку (рециклинг) и проектирование по типу «зеленого дизайна» позволяют частично решить существующие экологические проблемы.

Рециклинг в материаловедении и технологии материалов

Проблемы рециклинга и захоронения отходов также относятся к задачам материаловедения и технологии материалов. В идеальном случае продукция должна быть полностью подвергнута рециклингу или, в крайнем случае, должна полностью биоразлагаться в природе. В настоящей главе рассмотрены возможности рециклинга или биоразложения металлических сплавов, стекол, полимеров и композитов.

ЛИТЕРАТУРА

Проблемы экономики

Park, C.S., *Fundamentals of Engineering Economics*, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 2004.

White, J.A., K.E. Case, D.B. Pratt, and M.H. Agee, *Principles of Engineering Economics Analysis*, 4th edition, Wiley, New York, 1998.

Социальные аспекты

Cohen, M., "Societal Issues in Materials Science and Technology," *Materials Research Society Bulletin*, September, 1994, pp. –.

Охрана окружающей среды

Ackerman, F., *Why Do We Recycle?: Markets, Values, and Public Policy*, Island Press, Washington, D.C., 1997.

Azapagic, A., A. Emsley, and I. Hamerton, *Polymers, the Environment and Sustainable Development*, John Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2003.

Landreth, R.E. and P.E. Rebers (Editors), *Municipal Solid Wastes – Problems and Solutions*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.

McDonough, W. and M. Braungart, *Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things*, North Point Press, New York, 2002.

Porter, R.C., *The Economics of Waste, Resources for the Future* Press, Washington, D.C., 2002.

Salvato, J.A., N.L. Nemerow, and F.J. Agardy, *Environmental Engineering*, 5th edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2003.

ЗАДАЧИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

20.ТР1. Для производства емкостей используют стекло, алюминий и различные типы полимерных материалов (см. фотографию, открывающую главу 1). Составьте список преимуществ и недостатков каждого из этих материалов, рассмотрев такие факторы, как стоимость, возможности вторичного применения, затраты энергии при производстве емкостей.

20.ТР2. Объясните, почему важно проанализировать весь цикл жизни данного материала, а не только стадию, связанную с его получением.

20.ТР3. Объясните, какую роль материаловедение играет в «зеленом дизайне» изделия.

20.ТР4. Предложите, какие еще могут быть применены меры для охраны окружающей среды, кроме просто рециклинга.

Приложение А. Международная система единиц (СИ)

В Международной системе единиц (СИ) существуют две категории единиц — базовые и производные. Базовые — это основные единицы, которые не сводятся к другим единицам. В табл. А.1 приведены базовые единицы, представляющие интерес для материаловедения и технологии.

Таблица А.1. Базовые единицы в системе СИ

Величина	Наименование	Обозначение
Длина	Метр	м
Масса	Килограмм	кг
Время	Секунда	с
Электрический ток	Ампер	А
Термодинамическая температура	Кельвин	К
Количество вещества	моль	мол

Производные единицы выражаются через базовые единицы, используя математические символы умножения и деления. Например, плотность в системе СИ выражается как килограмм в кубическом метре ($\text{кг}/\text{м}^3$). Единица силы — ньютон (Н) — эквивалентна $1\text{кг} \cdot \text{м}/\text{с}^2$. Ряд важных производных единиц приведен в табл. А.2.

Таблица А.2. Некоторые производные единицы в системе СИ

Величина	Наименование	Размерность	Специальное обозначение ^а
Площадь	квадратный метр	м^2	—
Объем	кубический метр	м^3	—
Скорость	метр в секунду	$\text{м}/\text{с}$	—
Плотность	килограмм в кубическом метре	$\text{кг}/\text{м}^3$	—
Концентрация	моль в кубическом метре	$\text{мол}/\text{м}^3$	—
Сила	Ньютон	$\text{кг} \cdot \text{м}/\text{с}^2$	Н
Энергия	Джоуль	$\text{кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2$; Н/м	Дж
Напряжение	Паскаль	$\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с}^2)$; Н/м ²	Па
Деформация	—	$\text{м}/\text{м}$	—
Мощность	Ватт	$\text{кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^3$; Дж/с	Вт
Скорость	Паскаль · секунда	$\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с})$	Па · с
Частота (в периодических явлениях)	Герц	с^{-1}	Гц
Электрический заряд	Кулон	$\text{А} \cdot \text{с}$	Кулон
Электрический потенциал	Вольт	$\text{кг}\text{м}^2/(\text{с}^2 \cdot \text{К})$	В
Емкость	Фарада	$\text{с}^2 \cdot \text{К}/\text{кг} \cdot \text{м}^2$	Ф
Электрическое сопротивление	Ом	$\text{кг} \cdot \text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{К}^2)$	Ом
Магнитный поток	Вебер	$\text{кг} \cdot \text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{К})$	Вб
Плотность магнитного потока	Тесла	$\text{кг}/(\text{с} \cdot \text{К})$; Вб/м ²	(Т)

^а Специальное обозначение плотности магнитного потока Т, принятое в системе единиц СИ, в настоящей книге не используется, а применяется полное наименование Тесла.

Иногда необходимо или просто удобно использовать величины, кратные базовым обозначениям в системе СИ, но умноженные или деленные на некоторое количество десятичных порядков. В этом случае используется одна приставка, обозначающая, на сколько надо умножить соответствующую единицу. Эти приставки и их принятые обозначения приведены в табл. А.3.

Таблица А.3. Приставки, используемые в системе СИ для обозначения того, на сколько надо умножать базовую единицу

Коэффициент, на который умножается базовая единица	Приставка	Обозначение
10^9	гига	Г
10^6	мега	М
10^3	кило	к
10^{-2}	санти ^а	с
10^{-3}	милли	м
10^{-6}	микро	мк (μ)
10^{-9}	нано	н
10^{-12}	пико	п

^а Следует избегать по мере возможности.

Приложение Б. Свойства основных технических материалов

В настоящем Приложении содержатся сведения о свойствах примерно 100 наиболее часто применяемых технических материалов. В каждой таблице содержатся данные, относящиеся к одному показателю свойств всех рассмотренных материалов. Кроме того, приводятся составы различных металлических сплавов (табл. Б.10). Приводимые данные собраны по группам материалов (а именно металлов и металлических сплавов, графита, керамик, полупроводников, полимеров, волокнистых материалов, композитов).

При рассмотрении таблиц следует учесть, что количественные характеристики даются либо в виде единственного общепринятого значения, либо в виде интервала значений. В некоторых случаях используется обозначение «min», которое указывает на то, что приводимое значение является минимально возможным.

Таблица Б.1. Значения плотности различных технических материалов при комнатной температуре

Материал	Плотность	
	г/см ³	фунт/дюйм ³
Металлы и металлические сплавы		
<i>Черные металлы и низколегированные сплавы</i>		
Сплав А36	7,85	0,283
Сплав 1020	7,85	0,283
Сплав 1040	7,85	0,283
Сплав 4140	7,85	0,283
Сплав 4340	7,85	0,283
<i>Нержавеющие стали</i>		
Нержавеющая сталь 304	8,00	0,289
Нержавеющая сталь 316	8,00	0,289
Нержавеющая сталь 405	7,80	0,282
Нержавеющая сталь 440А	7,80	0,282
Нержавеющая сталь 17-7PH	7,65	0,276
<i>Литевые чугуны</i>		
Серые чугуны		
• марка G1800	7,30	0,264
• марка G3000	7,30	0,264
• марка G4000	7,30	0,264
Ковкие чугуны		
• марка 60-40-18	7,10	0,256
• марка 80-55-06	7,10	0,256
• марка 120-90-02	7,10	0,256
<i>Алюминиевые сплавы</i>		
Сплав 1100	2,71	0,0978
Сплав 2024	2,77	0,100
Сплав 6061	2,70	0,0975
Сплав 7075	2,80	0,101
Сплав 356,0	2,69	0,0971

Таблица Б.1 (продолжение)

Материал	Плотность	
	г/см ³	фунт/дюйм ³
<i>Медные сплавы</i>		
C11000 (электролитическая медь)	8,89	0,321
C17200 (бериллий–медь)	8,25	0,298
C26000 (патронная латунь)	8,53	0,308
C36000 (латунь)	8,50	0,307
C71500 (медь–никель, 30%)	8,94	0,323
C93200 (подшипниковая бронза)	8,93	0,322
<i>Магниевые сплавы</i>		
Сплав AZ31B	1,77	0,0639
Сплав AZ91D	1,81	0,0653
<i>Сплавы на основе титана</i>		
Промышленный чистый титан (по ASTM, тип 1)	4,51	0,163
Сплав Ti–5Al–2,5Sn	4,48	0,162
Сплав Ti–6Al–4V	4,43	0,160
<i>Драгоценные металлы</i>		
Золото (технически чистое)	19,32	0,697
Платина (технически чистая)	21,45	0,774
Серебро (технически чистое)	10,49	0,379
<i>Тугоплавкие металлы</i>		
Молибден (технически чистый)	10,22	0,369
Тантал (технически чистый)	16,6	0,599
Вольфрам (технически чистый)	19,3	0,697
<i>Другие сплавы не на основе железа</i>		
Никель 200	8,89	0,321
Инконель 625	8,44	0,305
Монель 400	8,80	0,318
Сплав Хейнса 25	9,13	0,330
Инвар	8,05	0,291
Суперинвар	8,10	0,292
Ковар	8,36	0,302
Химически чистый свинец	11,34	0,409
Сурьмянистый свинец (6%)	10,88	0,393
Олово (технически чистое)	7,17	0,259
Припой свинец–олово (60Sn–40Pb)	8,52	0,308
Цинк (технически чистый)	7,14	0,258
Цирконий (реакторная марка 702)	6,51	0,235
Графит, керамики и полупроводниковые материалы		
Оксид алюминия		
• 99,9%	3,98	0,144
• 96,0%	3,72	0,134
• 90,0%	3,60	0,130
Цемент	2,4	0,087

Таблица Б.1 (продолжение)

Материал	Плотность	
	г/см ³	фунт/дюйм ³
Алмаз		
• природный	3,51	0,127
• синтетический	3,20–3,52	0,116–0,127
Арсенид галлия	5,32	0,192
Боросиликатное стекло (<i>Pirex</i>)	2,23	0,0805
Натриевое стекло	2,5	0,0903
Стеклокерамика (<i>Pyroceram</i>)	2,60	0,0939
Графит		
• экструдированный	1,71	0,0616
• изостатическая отливка	1,78	0,0643
Плавленый кварц	2,2	0,079
Кремний	2,33	0,0841
Карбид кремния		
• горячее прессование	3,3	0,119
• спеченный	3,2	0,116
Нитрид кремния		
• горячее прессование	3,3	0,119
• реакционный	2,7	0,0975
• спеченный	3,3	0,119
Оксид циркония, 3 %мол. Y_2O_3 , спеченный	6,0	0,217
Полимеры		
Эластомеры		
• бутадиен-акрилонитрильный	0,98	0,0354
• бутадиен-стирольный (SBR)	0,94	0,0339
• кремнийорганический	1,1–1,6	0,040–0,058
Эпоксидная смола	1,11–1,40	0,0401–0,0505
Полиамид 6,6	1,14	0,0412
Фенольная смола	1,28	0,0462
Полибутилентерефталат (ПБТ)	1,34	0,0484
Поликарбонат (ПК)	1,20	0,0433
Полиэфирная смола	1,04–1,46	0,038–0,053
Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК)	1,31	0,0473
Полиэтилен		
• низкой плотности (ПЭНП)	0,925	0,0334
• высокой плотности (ПЭВП)	0,959	0,0346
• сверхвысокомолекулярный	0,94	0,0339
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	1,35	0,0487
Полиметилметакрилат (ПММА)	1,19	0,0430
Полипропилен (ПП)	0,905	0,0327
Полистирол (ПС)	1,05	0,0379
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	2,17	0,0783
Поливинилхлорид (ПВХ)	1,30–1,58	0,047–0,057

Таблица Б.1 (окончание)

Материал	Плотность	
	г/см ³	фунт/дюйм ³
Волокна		
Арамид (<i>Kevlar</i> 49)	1,44	0,0520
Углерод (прекурсор — полиакрилонитрил)		
• стандартный модуль	1,78	0,0643
• промежуточное значение модуля	1,78	0,0643
• высокомодульный	1,81	0,0653
<i>E</i> -стекло	2,58	0,0931
Композиционные материалы		
Арамидные волокна — полиэфирная матрица ($V_f = 0,60$)	1,4	0,050
Высокомодульное углеродное волокно — полиэфирная матрица ($V_f = 0,60$)	1,7	0,061
Стеклопластик на основе эпоксидной матрицы, армированной <i>E</i> -стеклом ($V_f = 0,60$)	2,1	0,075
Дерево		
• лжетсуга тиссолистная (влажность 12%)	0,46–0,50	0,017–0,018
• дуб красный (влажность 12%)	0,61–0,67	0,022–0,024

Источники: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2, Engineering Materials Handbook, Volume 4; Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals, Vol. 2, 9th Edition; Advanced Materials & Processes, Vol. 144, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; Modern Plastics Encyclopedia '96, The McGraw-Hill Companies, New York, NY; R.F. Floral and S.T. Peters, "Composite Structures and Technologies", tutorial notes, 1989*, технические данные производителей.

Таблица Б.2. Значения модуля упругости различных технических материалов при комнатной температуре

Материал	Модуль упругости	
	ГПа	10 ⁶ psi
Металлы и металлические сплавы		
<i>Черные металлы и низколегированные сплавы</i>		
Сплав А36	207	30
Сплав 1020	207	30
Сплав 1040	207	30
Сплав 4140	207	30
Сплав 4340	207	30
Нержавеющие стали		
Нержавеющая сталь 304	193	28
Нержавеющая сталь 316	193	28
Нержавеющая сталь 405	200	29
Нержавеющая сталь 440А	200	29
Нержавеющая сталь 17-7PH	204	29,5
<i>Литейные чугуны</i>		
Серые чугуны		
• марка G1800	66–97 ^a	9,6–14 ^a
• марка G3000	90–113 ^a	13,0–16,4 ^a
• марка G4000	110–138 ^a	16–20 ^a

Таблица Б.2 (продолжение)

Материал	Модуль упругости	
	ГПа	10^6 psi
Ковкие чугуны		
• марка 60-40-18	169	24,5
• марка 80-55-06	168	24,4
• марка 120-90-02	164	23,8
<i>Алюминиевые сплавы</i>		
Сплав 1100	69	10
Сплав 2024	72,4	10,5
Сплав 6061	69	10
Сплав 7075	71	10,3
Сплав 356,0	72,4	10,5
<i>Медные сплавы</i>		
C11000 (электролитическая медь)	115	16,7
C17200 (бериллий–медь)	128	18,6
C26000 (патронная латунь)	110	16
C36000 (латунь)	97	14
C71500 (медь–никель, 30%)	150	21,8
493200 (подшипниковая бронза)	100	14,5
<i>Магниевые сплавы</i>		
Сплав AZ31B	45	6,5
Сплав AZ91D	45	6,5
<i>Сплавы на основе титана</i>		
Промышленный чистый титан (по ASTM, тип 1)	103	14,9
Сплав Ti–5Al–2,5Sn	110	16
Сплав Ti–6Al–4V	114	16,5
<i>Драгоценные металлы</i>		
Золото (технически чистое)	77	11,2
Платина (технически чистая)	171	24,8
Серебро (технически чистое)	74	10,7
<i>Тугоплавкие металлы</i>		
Молибден (технически чистый)	320	46,4
Тантал (технически чистый)	185	27
Вольфрам (технически чистый)	400	58
<i>Другие сплавы не на основе железа</i>		
Никель 200	204	29,6
Инконель 625	207	30
Монель 400	180	26
Сплав Хейнса 25	236	34,2
Инвар	141	20,5
Суперинвар	144	21
Ковар	207	30
Химически чистый свинец	13,5	2
Олово (технически чистое)	44,3	6,4
Припой свинец–олово (60Sn–40Pb)	30	4,4
Цинк (технически чистый)	104,5	15,2
Цирконий (реакторная марка 702)	99,3	14,4

Таблица Б.2 (продолжение)

Материал	Модуль упругости	
	ГПа	10 ⁶ psi
Графит, керамики и полупроводниковые материалы		
Оксид алюминия		
• 99,9%	380	55
• 96,0%	303	44
• 90,0%	275	40
Цемент	25,4–36,6 ^a	3,7–5,3 ^a
Алмаз		
• природный	700–1200	102–174
• синтетический	800–925	110–134
Арсенид галлия, монокристалл		
• в направлении <100>	85	12,3
• в направлении <110>	122	17,7
• в направлении <111>	142	20,6
Боросиликатное стекло (<i>Pirex</i>)	70	10,1
Натриевое стекло	69	10
Стеклокерамика (<i>Pyroceram</i>)	120	17,4
Графит		
• экструдированный	11	1,6
• изостатическая отливка	11,7	1,7
Плавленый кварц	73	10,6
Кремний, монокристалл		
• в направлении <100>	129	18,7
• в направлении <110>	168	24,4
• в направлении <111>	187	27,1
Карбид кремния		
• горячее прессование	207–483	30–70
• спеченный	207–483	30–70
Нитрид кремния		
• горячее прессование	304	44,1
• реакционный	304	44,1
• спеченный	304	44,1
Оксид циркония. 3% мол. Y ₂ O ₃ , спеченный	205	30
Полимеры		
Эластомеры		
• бутадиен-акрилонитрильный	0,0034 ^б	0,00049 ^б
• бутадиен-стирольный (БСК)	0,002–0,010 ^б	0,0003–0,0015 ^б
Эпоксидная смола	2,41	0,35
Полиамид 6,6	1,59–3,79	0,230–0,550
Фенольная смола	2,76–4,83	0,40–0,70
Полибутилтерефталат (ПБТ)	1,93–3,00	0,280–0,435
Поликарбонат (ПК)	2,38	0,345
Полиэфирная смола	2,06–4,41	0,30–0,64
Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК)	1,10	0,16
Полиэтилен		
• низкой плотности (ПЭНП)	0,172–0,282	0,025–0,041

Таблица Б.2 (окончание)

Материал	Модуль упругости	
	ГПа	10^6 psi
• высокой плотности (ПЭВП)	1,08	0,157
• сверхвысокомолекулярный	0,69	0,100
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	2,76–4,14	0,40–0,60
Полиметилметакрилат (ПММА)	2,24–3,24	0,325–0,470
Полипропилен (ПП)	1,14–1,55	0,165–0,225
Полистирол (ПС)	2,28–3,28	0,330–0,475
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	0,40–0,55	0,058–0,080
Поливинилхлорид (ПВХ)	2,41–4,14	0,35–0,60
Волокна		
Арамид (Кевлар 49)	131	19
Углерод (прекурсор – полиакрилонитрил)		
• стандартный модуль	230	33,4
• промежуточное значение модуля	285	41,3
• высокомодульный	400	58
E-стекло	72,5	10,5
Композиционные материалы		
Арамидные волокна – полиэфирная матрица ($V_f = 0,60$)		
• в продольном направлении	76	11
• в поперечном направлении	5,5	0,8
Высокомодульное углеродное волокно – полиэфирная матрица ($V_f = 0,60$)		
• в продольном направлении	220	32
• в поперечном направлении	6,9	1,0
Стеклопластик на основе эпоксидной матрицы, армированной E-стеклом ($V_f = 0,60$)		
• в продольном направлении	45	6,5
• в поперечном направлении	12	1,8
Дерево		
• лжетсуга тиссолистная (влажность 12%)		
параллельно волокнам	10,8–13,6 ^б	1,57–1,97 ^б
перпендикулярно волокнам	0,54–0,68 ^в	0,078–0,10 ^в
дуб красный (влажность 12%)		
параллельно волокнам	11,0–14,1 ^в	1,60–2,04 ^в
перпендикулярно волокнам	0,55–0,71 ^в	0,08–0,10 ^в

a – секущий модуль при напряжении, составляющем 25% от предела прочности; *б* – модуль при удлинении равном 100%; *в* – измерен при изгибе.

Источники: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2; Engineering Materials Handbook, Volume 4; Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals, Vol. 2, 9th Edition; Advanced Materials & Processes, Vol. 144, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; Modern Plastics Encyclopedia '96, The McGraw-Hill Companies, New York, NY; R.F. Floral and S.T. Peters, «Composite Structures and Technologies», tutorial notes, 1989; технические данные производителей.*

Таблица Б.3. Значения коэффициента Пуассона различных технических материалов при комнатной температуре

Материал	Коэффициент Пуассона	Материал	Коэффициент Пуассона
Металлы и металлические сплавы		Материал	
<i>Черные металлы и низколегированные сплавы</i>		Сплав Ti-5Al-2,5Sn	0,34
Сплав А36	0,30	Сплав Ti-6Al-4V	0,34
Сплав 1020	0,30	<i>Драгоценные металлы</i>	
Сплав 1040	0,30	Золото (технически чистое)	0,42
Сплав 4140	0,30	Платина (технически чистая)	0,39
Сплав 4340	0,30	Серебро (технически чистое)	0,37
<i>Нержавеющие стали</i>		<i>Тугоплавкие металлы</i>	
Нержавеющая сталь 304	0,30	Молибден (технически чистый)	0,32
Нержавеющая сталь 316	0,30	Тантал (технически чистый)	0,35
Нержавеющая сталь 405	0,30	Вольфрам (технически чистый)	0,28
Нержавеющая сталь 440А	0,30	<i>Другие сплавы не на основе железа</i>	
Нержавеющая сталь 17-7PH	0,30	Никель 200	0,31
<i>Литевые чугуны</i>		Инконель 625	0,31
Серые чугуны		Монель 400	0,32
• марка G1800	0,26	Химически чистый свинец	0,44
• марка G3000	0,26	Олово (технически чистое)	0,33
• марка G4000	0,26	Цинк (технически чистый)	0,25
Ковкие чугуны		Цирконий (реакторная марка 702)	0,35
• марка 60-40-18	0,29	Графит, керамики и полупроводниковые материалы	
• марка 80-55-06	0,31	Оксид алюминия	
• марка 120-90-02	0,28	• 99,9%	0,22
<i>Алюминиевые сплавы</i>		• 96,0%	0,21
Сплав 1100	0,33	• 90,0%	0,22
Сплав 2024	0,33	Цемент	0,20
Сплав 6061	0,33	Алмаз	
Сплав 7075	0,33	• природный	0,10–0,30
Сплав 356,0	0,33	• синтетический	0,20
<i>Медные сплавы</i>		Арсенид галлия	
C11000 (электролитическая медь)	0,33	• в направлении <100>	0,30
C17200 (бериллий–медь)	0,30	Боросиликатное стекло (<i>Pirex</i>)	0,20
C26000 (патронная латунь)	0,35	Натриевое стекло	0,23
C36000 (латунь)	0,34	Стеклокерамика (<i>Pyroceram</i>)	0,25
C71500 (медь–никель, 30%)	0,34	Плавленный кварц	0,17
C93200 (подшипниковая бронза)	0,34	Кремний	
<i>Магниевые сплавы</i>		• в направлении <100>	0,28
Сплав AZ31B	0,35	• в направлении <111>	0,36
Сплав AZ91D	0,34	Карбид кремния	
<i>Сплавы на основе титана</i>		• горячее прессование	0,17
Промышленный чистый титан (по ASTM, тип 1)	0,34	• спеченный	0,16

Таблица Б.3 (окончание)

Материал	Коэффициент Пуассона	Материал	Коэффициент Пуассона
Нитрид кремния		Полипропилен (ПП)	0,40
• горячее прессование	0,30	Полистирол (ПС)	0,33
• реакционный	0,22	Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	0,46
• спеченный	0,28	Поливинилхлорид (ПВХ)	0,38
Оксид циркония. 3 %мол. Y_2O_3 , спеченный	0,31	Волокна	
Полимеры		<i>E</i> -стекло	0,22
Полиамид 6,6	0,39	Композиционные материалы	
Поликарбонат (ПК)	0,36	Арамидные волокна – полиэфирная матрица ($V_f = 0,60$)	0,34
Полиэтилен		Высокомодульное углеродное волокно – полиэфирная матрица ($V_f = 0,60$)	0,25
• низкой плотности (ПЭНП)	0,33–0,40	Стеклопластик на основе эпоксидной матрицы, армированной <i>E</i> -стеклом ($V_f = 0,60$)	0,19
• высокой плотности (ПЭВП)	0,46		
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	0,33		
Полиметилметакрилат (ПММА)	0,37–0,44		

Источники: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2; Engineering Materials Handbook, Volumes 1 and 4; ASM International, Materials Park, OH; R.F. Floral and S.T. Peters, «Composite Structures and Technologies», tutorial notes, 1989;* технические данные производителей.

Таблица Б.4. Типичные значения предела текучести, предела прочности и удлинения при разрыве (пластичности) различных технических материалов при комнатной температуре

Материал	Предел текучести, МПа (<i>ksi</i>)	Предел прочности, МПа (<i>ksi</i>)	Удлинение при разрыве, %
Металлы и металлические сплавы			
<i>Черные металлы и низколегированные сплавы</i>			
Сплав А36			
• горячая прокатка	220–250 (32–36)	400–500 (58–72,5)	23
Сплав 1020			
• горячая прокатка	210 (30) min	380 (55) min	25 min
• холодная вытяжка	350 (51) min	420 (61) min	15 min
• отжиг (при 870 °С)	295 (42,8)	395 (57,3) min	36,5
• нормализация (при 925 °С)	345 (50,3)	440 (64)	38,5
Сплав 1040			
• горячая прокатка	290 (42) min	520 (76) min	18 min
• холодная вытяжка	490 (71) min	590 (85) min	12 min
• отжиг (при 785 °С)	355 (51,3)	520 (75,3)	30,2
• нормализация (при 900 °С)	375 (54,3)	590 (85)	28,0
Сплав 4140			
• отжиг (при 815 °С)	417 (60,5)	655 (95)	25,7
• нормализация (при 870 °С)	655 (95)	1020 (148)	17,7
• закалка в масле и отпуск (при 315 °С)	1570 (228)	1720 (250)	11,5
Сплав 4340			
• отжиг (при 810 °С)	472 (68,5)	745 (108)	22

Таблица Б.4 (продолжение)

Материал	Предел текучести, МПа (ksi)	Предел прочности, МПа (ksi)	Удлинение при разрыве, %
• нормализация (при 870 °С)	862 (125)	1280 (185,5)	12,2
• закалка в масле и отпуск (при 315 °С)	1620 (235)	1760 (255)	12
<i>Нержавеющие стали</i>			
Нержавеющая сталь 304			
• горячая обработка и отжиг	205 (30) min	515 (75) min	40 min
• деформирование на холоде (твердость 1/4)	515 (75) min	860 (125) min	10 min
Нержавеющая сталь 316			
• горячая обработка и отжиг	205 (30) min	515 (75) min	40 min
• деформирование на холоде и отжиг	310 (45) min	620 (90) min	30 min
Нержавеющая сталь 405			
• отжиг	170 (25)	415 (60)	20
Нержавеющая сталь 440A			
• отжиг	415 (60)	725 (105)	20
• отпуск (при 315 °С)	1650 (240)	1790 (260)	5
Нержавеющая сталь 17-7PH			
• холодная прокатка	1210 (175) min	1380 (200) min	1 min
• дисперсионное твердение (при 510 °С)	1310 (190) min	1450 (210) min	3,5 min
<i>Литейные чугуны</i>			
Серые чугуны			
• марка G1800 (отливка)	—	124 (18) min	—
• марка G3000 (отливка)	—	207 (30) min	—
• марка G4000 (отливка)	—	276 (40) min	—
Ковкие чугуны			
• марка 60-40-18 (отжиг)	276 (40) min	414 (60) min	18 min
• марка 80-55-06 (отливка)	379 (55) min	552 (80) min	6 min
• марка 120-90-02 (закалка в масле и отпуск)	621 (90) min	827 (120) min	2 min
<i>Алюминиевые сплавы</i>			
Сплав 1100			
• отжиг (O отпуск)	34 (5)	90 (13)	40
• деформационное упрочнение (H14 отпуск)	117 (17)	124 (18)	15
Сплав 2024			
• отжиг (O отпуск)	75 (11)	185 (27)	20
• термообработка и старение (T3 отпуск)	345 (50)	485 (70)	18
• термообработка и старение (T351 отпуск)	325 (47)	470 (68)	20
Сплав 6061			
• отжиг (O отпуск)	55 (8)	124 (18)	30
• термообработка и старение (T6 и T651 отпуск)	276 (40)	310 (45)	17

Таблица Б.4 (продолжение)

Материал	Предел текучести, МПа (<i>ksi</i>)	Предел прочности, МПа (<i>ksi</i>)	Удлинение при разрыве, %
Сплав 7075			
• отжиг (<i>O</i> отпуск)	103 (15)	228 (33)	17
• термообработка и старение (<i>T6</i> отпуск)	505 (73)	572 (83)	11
Сплав 356.0			
• отливка	124 (18)	164 (24)	6
• термообработка и старение (<i>T6</i> отпуск)	164 (24)	228 (33)	3,5
<i>Медные сплавы</i>			
С11000 (электролитическая медь)			
• горячая прокатка	69 (10)	220 (32)	45
• деформирование на холоде (<i>H04</i> отпуск)	310 (45)	345 (50)	12
С17200 (бериллий–медь)			
• термообработка раствора	195–380 (28–55)	415–540 (60–78)	35–60
• термообработка раствора, старение при 330 °С	965–1205 (140–175)	1140–1310 (165–190)	4–10
С26000 (патронная латунь)			
• отжиг	75–150 (11–22)	300–365 (43,5–53,0)	54–68
• деформирование на холоде (<i>H04</i> отпуск)	435 (63)	525 (76)	8
С36000 (латунь)			
• отжиг	125 (18)	340 (49)	53
• деформирование на холоде (<i>H02</i> отпуск)	310 (45)	400 (58)	25
С71500 (медь–никель, 30%)			
• горячая прокатка	140 (20)	380 (55)	45
• деформирование на холоде (<i>H80</i> отпуск)	545 (79)	580 (84)	3
С93200 (подшипниковая бронза)			
• литье в песчаную форму	125 (18)	240 (35)	20
<i>Магниевые сплавы</i>			
Сплав AZ31B			
• прокатка	220 (32)	290 (42)	15
• экструзия	200 (29)	262 (38)	15
Сплав AZ91D			
• отливка	97–150 (14–22)	165–230 (24–33)	3
<i>Сплавы на основе титана</i>			
Промышленный чистый титан (по ASTM, тип 1)			
• отожженный	170 (25) min	240 (35) min	24
Сплав Ti–5Al–2,5Sn			
• отожженный	760 (110) min	790 (115) min	16
Сплав Ti–6Al–4V			
• отожженный	830 (120) min	900 (130) min	14
• термообработка раствора и старение	1103 (160)	1172 (170)	10

Таблица Б.4 (продолжение)

Материал	Предел текучести, МПа (<i>ksi</i>)	Предел прочности, МПа (<i>ksi</i>)	Удлинение при разрыве, %
<i>Драгоценные металлы</i>			
Золото (технически чистое)			
• отжиг	Нуль	130 (19)	45
• деформирование на холоде (уменьшение сечения на 60%)	205 (30)	220 (32)	4
Платина (технически чистая)			
• отжиг	< 13,8 (2)	125–165 (18–24)	30–40
• деформирование на холоде (уменьшение сечения на 50%)	—	205–240 (30–35)	1–3
Серебро (технически чистое)			
• отжиг	—	170 (24,6)	44
• деформирование на холоде (уменьшение сечения на 50%)	—	296 (43)	3,5
<i>Тугоплавкие металлы</i>			
Молибден (технически чистый)	500 (72,5)	630 (91)	25
Тантал (технически чистый)	165 (24)	205 (30)	40
Вольфрам (технически чистый)	760 (110)	960 (139)	2
<i>Другие сплавы не на основе железа</i>			
Никель 200 (отожженный)	148 (21,5)	462 (67)	47
Инконель 625 (отожженный)	517 (75)	930 (135)	42,5
Монель 400 (отожженный)	240 (35)	550 (80)	40
Сплав Хейнса 25	445 (65)	970 (141)	62
Инвар (отожженный)	276 (40)	517 (75)	30
Суперинвар (отожженный)	276 (40)	483 (70)	30
Ковар (отожженный)	276 (40)	517 (75)	30
Химически чистый свинец	6–8 (0,9–1,2)	16–19 (2,3–2,7)	30–60
Сурьмянистый свинец (6%), отливка в холодную форму	—	47,2 (6,8)	24
Олово (технически чистое)	11 (1,6)	—	57
Припой			
• свинец-олово (60Sn–40Pb)	—	52,5 (7,6)	30–60
Цинк (технически чистый)			
• горячекатаный (анизотропный)	—	134–159 (19,4–23,0)	50–65
• холоднокатаный (анизотропный)	—	145–186 (21–27)	40–50
Цирконий (реакторная марка 702)			
• деформированный на холоде и отожженный	207 (30) min	379 (55) min	16 min
Графит, керамики и полупроводниковые материалы^a			
Оксид алюминия			
• 99,9%	—	282–551 (41–80)	—
• 96,0%	—	358 (52)	—
• 90,0%	—	337 (49)	—

Таблица Б.4 (продолжение)

Материал	Предел текучести, МПа (<i>ksi</i>)	Предел прочности, МПа (<i>ksi</i>)	Удлинение при разрыве, %
Цемент ^б	—	37,3–41,3 (5,4–6,0)	—
Алмаз			
• природный		1050 (152)	—
• синтетический		800–1400 (116–203)	—
Арсенид галлия			
• в направлении {100}, полированная поверхность	—	66 (9,6) ^в	—
• в направлении {100}, поверхность после резки	—	57 (8,3) ^в	—
Боросиликатное стекло (<i>Pirex</i>)	—	69 (10)	—
Натриевое стекло	—	69 (10)	—
Стеклокерамика (<i>Pyroceram</i>)	—	123–370 (18–54)	—
Графит			
• экструдированный	—	13,8–34,5 (2,0–5,0)	—
• изостатическая отливка	—	31–69 (4,5–10)	—
Плавленый кварц	—	104 (15)	—
Кремний			
• в направлении {100}, поверхность после резки	—	130 (18,9)	—
• в направлении {100}, лазерная обработка поверхности	—	81,8 (11,9)	—
Карбид кремния			
• горячее прессование	—	230–825 (33–120)	—
• спеченный	—	96–520 (14–75)	—
Нитрид кремния			
• горячее прессование	—	700–1000 (100–150)	—
• реакционный	—	250–345 (36–50)	—
• спеченный	—	414–650 (60–94)	—
Оксид циркония, 3 % мол. Y_2O_3 , спеченный		800–1500 (116–218)	—
Полимеры			
Эластомеры			
• бутадиен-акрилонитрильный	—	6,9–24,1 (1,0–3,5)	400–600
• бутадиен-стирольный (БСК)	—	12,4–20,7 (1,8–3,0)	450–500
• кремнийорганический	—	10,3 (1,5)	100–800
Эпоксидная смола	—	27,6–90,0 (4,0–13)	3–6
Полиамид 6.6			
• сухой, после литья	55,1–82,8 (8–12)	94,5 (13,7)	15–80
• относительная влажность 50%	44,8–58,6 (6,5–8,5)	75,9 (11)	150–300
Фенольная смола	—	34,5–62,1 (5,0–9,0)	1,5–2,0
Полибутилентерефталат (ПБТ)	56,6–60,0 (8,2–8,7)	56,6–60,0 (8,2–8,7)	50–300
Поликарбонат (ПК)	62,1 (9)	62,8–72,4 (9,1–10,5)	110–150
Полиэфирная смола	—	41,4–89,7 (6,0–13,0)	< 2,6
Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК)	91 (13,2)	70,3–103 (10,2–15,0)	30–150
Полиэтилен			
• низкой плотности (ПЭНП)	9,0–14,5 (1,3–2,1)	8,3–31,4 (1,2–4,55)	100–650

Таблица Б.4 (окончание)

Материал	Предел текучести, МПа (<i>ksi</i>)	Предел прочности, МПа (<i>ksi</i>)	Удлинение при разрыве, %
• высокой плотности (ПЭВП)	26,2–33,1 (3,8–4,8)	22,1–31,0 (3,2–4,5)	10–1200
• сверхвысокомолекулярный	21,4–27,6 (3,1–4,0)	38,6–48,3 (5,6–7,0)	350–525
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	59,3 (8,6)	48,3–72,4 (7,0–10,5)	30–300
Полиметилметакрилат (ПММА)	53,8–73,1 (7,8–10,6)	48,3–72,4 (7,0–10,5)	2,0–5,5
Полипропилен (ПП)	31,0–37,2 (4,5–5,4)	31,0–41,4 (4,5–6,0)	100–600
Полистирол (ПС)	25,0–69,0 (3,63–10,0)	35,9–51,7 (5,2–7,5)	1,2–2,5
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	13,8–15,2 (2,0–2,2)	20,7–34,5 (3,0–5,0)	200–400
Поливинилхлорид (ПВХ)	40,7–44,8 (5,9–6,5)	40,7–51,7 (5,9–7,5)	40–80
Волокна			
Арамид (Кевлар 49)	—	3600–4100 (525–600)	2,8
Углерод (прекурсор — полиакрилонитрил)			
• стандартный модуль (вдоль)	—	3800–4200 (550–610)	2,0
• промежуточное значение модуля (вдоль)	—	4650–6350 (675–920)	1,8
• высокомодульное (вдоль)	—	2500–4500 (360–650)	0,6
<i>E</i> -стекло	—	3450 (500)	4,3
Композиционные материалы			
Арамидные волокна — полиэфирная матрица ($V_f = 0,60$)			
• в продольном направлении	—	1380 (200)	1,8
• в поперечном направлении	—	30 (4,3)	0,5
Высокомодульное углеродное волокно — полиэфирная матрица ($V_f = 0,60$)			
• в продольном направлении	—	760 (110)	0,3
• в поперечном направлении	—	28 (4)	0,4
Стеклопластик на основе эпоксидной матрицы, армированной <i>E</i> -стеклом ($V_f = 0,60$)			
• в продольном направлении	—	1020 (150)	2,3
• в поперечном направлении	—	40 (5,8)	0,4
Дерево			
• лжетсуга тиссолистная (влажность 12%)			
параллельно волокнам	—	108 (15,6)	—
перпендикулярно волокнам	—	2,2 (0,35)	—
• дуб красный (влажность 12%)			
параллельно волокнам	—	112 (16,3)	—
перпендикулярно волокнам	—	7,2 (1,05)	—

a — предел прочности графита, керамик и полупроводников определяли при изгибе; *b* — прочность цемента определяли при сжатии; *v* — предел прочности при изгибе отвечал 50% вероятности разрушения.

Источник: ASM Handbooks, Volumes 1 and 2; Engineering Materials Handbook, Volumes 1 and 4; Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals, Vol. 2, 9th Edition; Advanced Materials & Processes, Vol. 144, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; Modern Plastics Encyclopedia '96, The McGraw-Hill Companies, New York, NY; R.F. Floral and S.T. Peters, «Composite Structures and Technologies», tutorial notes, 1989; технические данные производителей.

Таблица Б.5. Значения вязкости разрушения при плоскостных деформациях различных технических материалов при комнатной температуре

Материал	Вязкость разрушения		Прочность ^a , МПа
	МПа√м	ksi√дюйм	
Металлы и металлические сплавы			
<i>Черные металлы и низколегированные сплавы</i>			
Сплав 1040	54,0	49,0	260
Сплав 4140			
• отпуск при 370 °С	55–65	50–59	1375–1585
• отпуск при 482 °С	75–93	68,3–84,6	1100–1200
Сплав 4340			
• отпуск при 260 °С	50,0	45,8	1640
• отпуск при 425 °С	87,4	80,0	1420
<i>Нержавеющие стали</i>			
Нержавеющая сталь 17-7PH, дисперсионное твердение при 510 °С	76	69	1310
<i>Алюминиевые сплавы</i>			
Сплав 2024-T3	44	40	345
Сплав 7075-T651	24	22	495
<i>Магниевые сплавы</i>			
Сплав AZ31B экструзия	28,0	25,5	200
<i>Сплавы на основе титана</i>			
Сплав Ti–5Al–2,5Sn			
• охлажденный на воздухе	71,4	65,0	876
Сплав Ti–6Al–4V			
двухосно ориентированный	44 ⁻⁶⁶	40 ⁻⁶⁰	910
Графит, керамики и полупроводниковые материалы			
Оксид алюминия			
• 99,9%	4,2–5,9	3,8–5,4	282–551
• 96,0%	3,85–3,95	3,5–3,6	358
Цемент	0,2–1,4	0,18–1,27	–
Алмаз			
• природный	3,4	3,1	1050
• синтетический	6,0–10,7	5,5–9,7	800–1400
Арсенид галлия			
• в направлении {100}	0,43	0,39	66
• в направлении {110}	0,31	0,28	–
• в направлении {111}	0,45	0,41	–
Боросиликатное стекло (Pirex)	0,77	0,70	69
Натриевое стекло	0,75	0,68	69
Стеклокерамика (Pyroceram)	1,6–2,1	1,5–1,9	123–370

Таблица Б.5 (окончание)

Материал	Вязкость разрушения		Прочность ^a , МПа
	МПа√м	ksi√дюйм	
Плавленный кварц	0,79	0,72	104
Кремний			
• в направлении {100}	0,95	0,86	—
• в направлении {110}	0,90	0,82	—
• в направлении {111}	0,82	0,75	—
Карбид кремния			
• горячее прессование	4,8–6,1	4,4–5,6	230–825
• спеченный	4,8	4,4	96–520
Нитрид кремния			
• горячее прессование	4,1–6,0	3,7–5,5	700–1000
• реакционный	3,6	3,3	250–345
• спеченный	5,3	4,8	414–650
Оксид циркония.. 3 %мол. Y ₂ O ₃	7,0–12,0	6,4–10,9	800–1500
Полимеры			
Эпоксидная смола	0,6	0,55	—
Полиамид 6.6	2,5–3,0	2,3–2,7	44,8–58,6
Поликарбонат (ПК)	2,2	2,0	62,1
Полиэфирная смола	0,6	0,55	—
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	5,0	4,6	59,3
Полиметилметакрилат (ПММА)	0,7–1,6	0,6–1,5	53,8–73,1
Полипропилен (ПП)	3,0–4,5	2,7–4,1	31,0–37,2
Полистирол (ПС)	0,7–1,1	0,6–1,0	—
Поливинилхлорид (ПВХ)	2,0–4,0	1,8–3,6	40,7–44,8

a — для металлических сплавов и полимеров под прочностью понимается предел текучести; для керамических материалов — прочность определяется при изгибе.

Источники: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 19; Engineering Materials Handbook, Volumes 2 and 4; Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals, Vol. 2, 9th Edition; Advanced Materials & Processes, Vol. 137, No. 6, ASM International, Materials Park, OH.*

Таблица Б.6. Значения линейного коэффициента температурного расширения различных технических материалов при комнатной температуре

Материал	Коэффициент температурного расширения	
	10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹	10 ⁻⁶ (°F) ⁻¹
Металлы и металлические сплавы		
<i>Черные металлы и низколегированные сплавы</i>		
Сплав А36	11,7	6,5
Сплав 1020	11,7	6,5
Сплав 1040	11,3	6,3
Сплав 4140	12,3	6,8
Сплав 4340	12,3	6,8

Таблица Б.6 (продолжение)

Материал	Коэффициент температурного расширения	
	$10^{-6} (^\circ\text{C})^{-1}$	$10^{-6} (^\circ\text{F})^{-1}$
<i>Нержавеющие стали</i>		
Нержавеющая сталь 304	17,2	9,6
Нержавеющая сталь 316	16,0	8,9
Нержавеющая сталь 405	10,8	6,0
Нержавеющая сталь 440A	10,2	5,7
Нержавеющая сталь 17-7PH	11,0	6,1
<i>Литьевые чугуны</i>		
Серые чугуны		
• марка G1800	11,4	6,3
• марка G3000	11,4	6,3
• марка G4000	11,4	6,3
Ковкие чугуны		
• марка 60-40-18	11,2	6,2
• марка 80-55-06	10,6	5,9
<i>Алюминиевые сплавы</i>		
Сплав 1100	23,6	13,1
Сплав 2024	22,9	12,7
Сплав 6061	23,6	13,1
Сплав 7075	23,4	13,0
Сплав 356.0	21,5	11,9
<i>Медные сплавы</i>		
C11000 (электролитическая медь)	17,0	9,4
C17200 (бериллий-медь)	16,7	9,3
C26000 (патронная латунь)	19,9	11,1
C36000 (латунь)	20,5	11,4
C71500 (медь-никель, 30%)	16,2	9,0
C93200 (подшипниковая бронза)	18,0	10,0
<i>Магниевые сплавы</i>		
Сплав AZ31B	26,0	14,4
Сплав AZ91D	26,0	14,4
<i>Сплавы на основе титана</i>		
Промышленный чистый титан (по ASTM, тип 1)	8,6	4,8
Сплав Ti-5Al-2,5Sn	9,4	5,2
Сплав Ti-6Al-4V	8,6	4,8
<i>Драгоценные металлы</i>		
Золото (технически чистое)	14,2	7,9
Платина (технически чистая)	9,1	5,1
Серебро (технически чистое)	19,7	10,9
<i>Тугоплавкие металлы</i>		
Молибден (технически чистый)	4,9	2,7
Тантал (технически чистый)	6,5	3,6
Вольфрам (технически чистый)	4,5	2,5

Таблица Б.6 (продолжение)

Материал	Коэффициент температурного расширения	
	$10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$	$10^{-6} (\text{F})^{-1}$
<i>Другие сплавы не на основе железа</i>		
Никель 200	13,3	7,4
Инконель 625	12,8	7,1
Монель 400	13,9	7,7
Сплав Хейнса 25	12,3	6,8
Инвар	1,6	0,9
Суперинвар	0,72	0,40
Ковар	5,1	2,8
Химически чистый свинец	29,3	16,3
Сурьмянистый свинец (6%)	27,2	15,1
Олово (технически чистое)	23,8	13,2
Припой свинец–олово (60Sn–40Pb)	24,0	13,3
Цинк (технически чистый)	23,0–32,5	12,7–18,1
Цирконий (реакторная марка 702)	5,9	3,3
Графит, керамики и полупроводниковые материалы		
Оксид алюминия		
• 99,9%	7,4	4,1
• 96,0%	7,4	4,1
• 90,0%	7,0	3,9
Цемент	10,0–13,6	5,6–7,6
Алмаз природный	0,11–1,23	0,06–0,68
Арсенид галлия	5,9	3,3
Боросиликатное стекло (<i>Pirex</i>)	3,3	1,8
Натриевое стекло	9,0	5,0
Стеклокерамика (<i>Pyroceram</i>)	6,5	3,6
Графит		
• экструдированный	2,0–2,7	1,1–1,5
• изостатическая отливка	2,2–6,0	1,2–3,3
Плавленый кварц	0,4	0,22
Кремний	2,5	1,4
Карбид кремния		
• горячее прессование	4,6	2,6
• спеченный	4,1	2,3
Нитрид кремния		
• горячее прессование	2,7	1,5
• реакционный	3,1	1,7
• спеченный	3,1	1,7
Оксид циркония, 3 %мол. Y_2O_3 , спеченный	9,6	5,3
Полимеры		
Эластомеры		
• бутадиен-акрилонитрильный	235	130
• бутадиен-стирольный (БСК)	220	125
• кремнийорганический	270	150

Таблица Б.6 (продолжение)

Материал	Коэффициент температурного расширения	
	$10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$	$10^{-6} (\text{F})^{-1}$
Эпоксидная смола	81–117	45–65
Полиамид-66	144	80
Фенольная смола	122	68
Полибутилентерефталат (ПБТ)	108–171	60–95
Поликарбонат (ПК)	122	68
Полиэфирная смола	100–180	55–100
Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК)	72–85	40–47
Полиэтилен		
• низкой плотности (ПЭНП)	180–400	100–220
• высокой плотности (ПЭВП)	106–198	59–110
• ультравысокомолекулярный	234–360	130–200
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	117	65
Полиметилметакрилат (ПММА)	90–162	50–90
Полипропилен (ПП)	146–180	81–100
Полистирол (ПС)	90–150	50–83
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	126–216	70–120
Поливинилхлорид (ПВХ)	90–180	50–100
Волокна		
Арамид (Кевлар 49)		
• в продольном направлении	$-2,0$	$-1,1$
• в поперечном направлении	60	33
Углерод (прекурсор – полиакрилонитрил)		
• стандартный модуль		
в продольном направлении	$-0,6$	$-0,3$
в поперечном направлении	10	5,6
• промежуточное значение модуля		
в продольном направлении	$-0,6$	$-0,3$
• высокомодульное		
в продольном направлении	$-0,5$	$-0,28$
в поперечном направлении	7,0	3,9
<i>E</i> -стекло	5,0	2,8
Композиционные материалы		
Арамидные волокна – полиэфирная матрица ($V_f = 0,60$)		
• в продольном направлении	$-4,0$	$-2,2$
• в поперечном направлении	70	40
Высокомодульное углеродное волокно – полиэфирная матрица ($V_f = 0,60$)		
• в продольном направлении	$-0,5$	$-0,3$
• в поперечном направлении	32	18
Стеклопластик на основе эпоксидной матрицы, армированной <i>E</i> -стеклом ($V_f = 0,60$)		
• в продольном направлении	6,6	3,7

Таблица Б.6 (окончание)

Материал	Коэффициент температурного расширения	
	$10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$	$10^{-6} (^{\circ}\text{F})^{-1}$
• в поперечном направлении	30	16,7
Дерево		
• лжетсуга тиссолистная (влажность 12%)		
параллельно волокнам	3,8–5,1	2,2–2,8
в перпендикулярном направлении	25,4–33,8	14,1–18,8
• дуб красный (влажность 12%)		
параллельно волокнам	4,6–5,9	2,6–3,3
в перпендикулярном направлении	30,6–39,1	17,0–21,7

Источники: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2, Engineering Materials Handbook, Volumes 1 and 4; Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals, Vol. 2, 9th Edition; Advanced Materials & Processes, Vol. 146, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; Modern Plastics Encyclopedia '96, The McGraw-Hill Companies, New York, NY; R.F. Floral and S.T. Peters, «Composite Structures and Technologies», tutorial notes, 1989;* технические данные производителей

Таблица Б.7. Значения коэффициента теплопроводности различных технических материалов при комнатной температуре

Материал	Коэффициент теплопроводности	
	Вт/(м·К)	БТЕ/(фут·ч·°F)
Металлы и металлические сплавы		
<i>Черные металлы и низколегированные сплавы</i>		
Сплав А36	51,9	30
Сплав 1020	51,9	30
Сплав 1040	51,9	30
<i>Нержавеющие стали</i>		
Нержавеющая сталь 304 (отожженная)	16,2	9,4
Нержавеющая сталь 316 (отожженная)	15,9	9,2
Нержавеющая сталь 405 (отожженная)	27,0	15,6
Нержавеющая сталь 440А (отожженная)	24,2	14,0
Нержавеющая сталь 17-7РН (отожженная)	16,4	9,5
<i>Литевые чугуны</i>		
Серые чугуны		
• марка G1800	46,0	26,6
• марка G3000	46,0	26,6
• марка G4000	46,0	26,6
Ковкие чугуны		
марка 60-40-18	36,0	20,8
марка 80-55-06	36,0	20,8
марка 120-90-02	36,0	20,8
<i>Алюминиевые сплавы</i>		
Сплав 1100 (отожженный)	222	128
Сплав 2024 (отожженный)	190	110
Сплав 6061 (отожженный)	180	104

Таблица Б.7 (продолжение)

Материал	Коэффициент теплопроводности	
	Вт/(м·К)	БТЕ/(фут·ч·°F)
Сплав 7075	130	75
Сплав 356,0	151	87
<i>Медные сплавы</i>		
C11000 (электролитическая медь)	388	224
C17200 (бериллий–медь)	105–130	60–75
C26000 (патронная латунь)	120	70
C36000 (латунь)	115	67
C71500 (медь–никель, 30%)	29	16,8
C93200 (подшипниковая бронза)	59	34
<i>Магниевые сплавы</i>		
Сплав AZ31B	96 ^a	55 ^a
Сплав AZ91D	72 ^a	43 ^a
<i>Сплавы на основе титана</i>		
Промышленный чистый титан (по ASTM, тип 1)	16	9,2
Сплав Ti–5Al–2,5Sn	7,6	4,4
Сплав Ti–6Al–4V	6,7	3,9
<i>Драгоценные металлы</i>		
Золото (технически чистое)	315	182
Платина (технически чистая)	71 ^c	41 ^c
Серебро (технически чистое)	428	247
<i>Тугоплавкие металлы</i>		
Молибден (технически чистый)	142	82
Тантал (технически чистый)	54,4	31,4
Вольфрам (технически чистый)	155	89,4
<i>Остальные сплавы не на основе железа</i>		
Никель 200	70	40,5
Инконель 625	9,8	5,7
Монель 400	21,8	12,6
Сплав Хейнеса 25	9,8	5,7
Инвар	10	5,8
Суперинвар	10	5,8
Ковар	17	9,8
Химически чистый свинец	35	20,2
Сурьмянистый свинец (6%)	29	16,8
Олово (технически чистое)	60,7	35,1
Припой свинец-олово (60Sn–40Pb)	50	28,9
Цинк (технически чистый)	108	62
Цирконий (реакторная марка 702)	22	12,7
Графит, керамики и полупроводниковые материалы		
Оксид алюминия		
• 99,9%	39	22,5

Таблица Б.7 (продолжение)

Материал	Коэффициент теплопроводности	
	Вт/(м·К)	БТЕ/(фут·ч·°F)
• 96,0%	35	20
• 90,0%	16	9,2
Цемент	1,25–1,75	0,72–1,0
Алмаз		
• природный	1450–4650	840–2700
• синтетический	3150	1820
Арсенид галлия	45,5	26,3
Боросиликатное стекло (<i>Pirex</i>)	1,4	0,81
Натриевое стекло	1,7	1,0
Стеклокерамика (<i>Pyroceram</i>)	3,3	1,9
Графит		
• экструдированный	130–190	75–110
• изостатическая отливка	104–130	60–75
Плавленый кварц	1,4	0,81
Кремний	141	82
Карбид кремния		
• горячее прессование	80	46,2
• спеченный	71	41
Нитрид кремния		
• горячее прессование	29	17
• реакционный	10	6
• спеченный	33	19,1
Оксид циркония, 3 %мол. Y_2O_3	2,0–3,3	1,2–1,9
Полимеры		
Эластомеры		
• бутадиен-акрилонитрильный	0,25	0,14
• бутадиен-стирольный (БСК)	0,25	0,14
• кремнийорганический	0,23	0,13
Эпоксидная смола	0,19	0,11
Полиамид 6,6	0,24	0,14
Фенольная смола	0,15	0,087
Полибутилентерефталат (ПБТ)	0,18–0,29	0,10–0,17
Поликарбонат (ПК)	0,20	0,12
Полиэфирная смола	0,17	0,10
Полиэтилен		
• низкой плотности (ПЭНП)	0,33	0,19
• высокой плотности (ПЭВП)	0,48	0,28
• сверхвысокомолекулярный	0,33	0,19
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	0,15	0,087
Полиметилметакрилат (ПММА)	0,17–0,25	0,10–0,15
Полипропилен (ПП)	0,12	0,069
Полистирол (ПС)	0,13	0,075
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	0,25	0,14
Полivinилхлорид (ПВХ)	0,15–0,21	0,08–0,12

Таблица Б.7 (окончание)

Материал	Коэффициент теплопроводности	
	Вт/(м·К)	БТЕ/(фут·ч·°F)
Волокна		
Углерод (прекурсор — полиакрилонитрил)		
• стандартный модуль	11	6,4
• промежуточное значение модуля	15	8,7
• высокомодульный	70	40
E-стекло	1,3	0,75
Композиционные материалы		
Дерево		
• лжетсуга тиссолистная (влажность 12%) перпендикулярно волокнам	0,14	0,08
• дуб красный (влажность 12%) перпендикулярно волокнам	0,18	0,11

a — при 100 °С; *b* — при 0 °С.

Источники: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2; Engineering Materials Handbook, Volumes 1 and 4; Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals, Vol. 2, 9th Edition; Advanced Materials & Processes, Vol. 146, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; Modern Plastics Encyclopedia '96, and Modern Plastics Encyclopedia 1977–1978 The McGraw-Hill Companies, New York, NY*; технические данные производителей

Таблица Б.8. Значения удельной теплоемкости различных технических материалов при комнатной температуре

Материал	Удельная теплоемкость	
	Дж/(кг·К)	10 ⁻² БТЕ/(фунт·°F)
Металлы и металлические сплавы		
<i>Черные металлы и низколегированные сплавы</i>		
Сплав А36	486 ^a	11,6 ^a
Сплав 1020	486 ^a	11,6 ^a
Сплав 1040	486 ^a	11,6 ^a
<i>Нержавеющие стали</i>		
Нержавеющая сталь 304	500	12,0
Нержавеющая сталь 316	502	12,1
Нержавеющая сталь 405	460	11,0
Нержавеющая сталь 440А	460	11,0
Нержавеющая сталь 17-7РН	460	11,0
<i>Литейные чугуны</i>		
Серые чугуны		
• марка G1800	544	13
• марка G3000	544	13
• марка G4000	544	13
Ковкие чугуны		
• марка 60-40-18	544	13
• марка 80-55-06	544	13
• марка 120-90-02	544	13

Таблица Б.8 (продолжение)

Материал	Удельная теплоемкость	
	Дж/(кг·К)	10 ⁻² БТЕ/(фунт·°F)
<i>Алюминиевые сплавы</i>		
Сплав 1100	904	21,6
Сплав 2024	875	20,9
Сплав 6061	896	21,4
Сплав 7075	960 ^б	23,0 ^б
Сплав 356,0	963 ^б	23,0 ^б
<i>Медные сплавы</i>		
C11000 (электролитическая медь)	385	9,2
C17200 (бериллий–медь)	420	10,0
C26000 (патронная латунь)	375	9,0
C36000 (латунь)	380	9,1
C71500 (медь–никель, 30%)	380	9,1
C93200 (подшипниковая бронза)	376	9,0
<i>Магниевые сплавы</i>		
Сплав AZ31B	1024	24,5
Сплав AZ91D	1050	25,1
<i>Сплавы на основе титана</i>		
Промышленный чистый титан (по ASTM, тип 1)	528 ^в	12,6 ^в
Сплав Ti–5Al–2,5Sn	470 ^в	11,2 ^в
Сплав Ti–6Al–4V	610 ^в	14,6 ^в
<i>Драгоценные металлы</i>		
Золото (технически чистое)	128	3,1
Платина (технически чистая)	132 ^г	3,2 ^г
Серебро (технически чистое)	235	5,6
<i>Тугоплавкие металлы</i>		
Молибден (технически чистый)	276	6,6
Тантал (технически чистый)	139	3,3
Вольфрам (технически чистый)	138	3,3
<i>Другие сплавы не на основе железа</i>		
Никель 200	456	10,9
Инконель 625	410	9,8
Монель 400	427	10,2
Сплав Хейнса 25	377	9,0
Инвар	500	12,0
Суперинвар	500	12,0
Ковар	460	11,0
Химически чистый свинец	129	3,1
Сурьмянистый свинец (6%)	135	3,2
Олово (технически чистое)	222	5,3
Припой свинец–олово (60Sn–40Pb)	150	3,6
Цинк (технически чистый)	395	9,4
Цирконий (реакторная марка 702)	285	6,8

Таблица Б.8 (продолжение)

Материал	Удельная теплоемкость	
	Дж/(кг·К)	10 ⁻² БТЕ/(фунт·°F)
Графит, керамики и полупроводниковые материалы		
Оксид алюминия		
• 99,9%	775	18,5
• 96,0%	775	18,5
• 90,0%	775	18,5
Цемент	850–1150	20,3–27,5
Алмаз (природный)	520	12,4
Арсенид галлия	350	8,4
Боросиликатное стекло (<i>Pirex</i>)	850	20,3
Натриевое стекло	840	20,0
Стеклокерамика (<i>Pyroceram</i>)	975	23,3
Графит		
• экструдированный	830	19,8
• изостатическая отливка	830	19,8
Плавленый кварц	740	17,7
Кремний	700	16,7
Карбид кремния		
• горячее прессование	670	16,0
• спеченный	590	14,1
Нитрид кремния		
• горячее прессование	750	17,9
• реакционный	870	20,7
• спеченный	1100	26,3
Оксид циркония, 3 %мол. Y ₂ O ₃	481	11,5
Полимеры		
Эпоксидная смола	1050	25
Полиамид-66	1670	40
Фенольная смола	1590–1760	38–42
Полибутилентерефталат (ПБТ)	1170–2300	28–55
Поликарбонат (ПК)	840	20
Полиэфирная смола	710–920	17–22
Полиэтилен		
• низкой плотности (ПЭНП)	2300	55
• высокой плотности (ПЭВП)	1850	44,2
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	1170	28
Полиметилметакрилат (ПММА)	1460	35
Полипропилен (ПП)	1925	46
Полистирол (ПС)	1170	28
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	1050	25
Поливинилхлорид (ПВХ)	1050–1460	25–35
Волокно^a		
Арамид (Кевлар 49)	1300	31
Е-стекло	810	19,3

Таблица Б.8 (окончание)

Материал	Удельная теплоемкость	
	Дж/(кг·К)	10 ⁻² БТЕ/(фунт·°F)
Композиционные материалы		
Дерево		
• лжетсуга тиссолистная (влажность 12%)	2900	69,3
• дуб красный (влажность 12%)	2900	69,3

a – в области температур между 50 °С и 100 °С; *b* – при 100 °С; *v* – при 50 °С; *z* – при 0 °С.

Источники: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2; Engineering Materials Handbook, Volumes 1, 2 and 4; Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals, Vol. 2, 9th Edition; Advanced Materials & Processes, Vol. 146, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; Modern Plastics Encyclopedia 1977–1978 The McGraw-Hill Companies, New York, NY*; технические данные производителей.

Таблица Б.9. Значения удельной электропроводности различных технических материалов при комнатной температуре

Материал	Удельная электропроводность, Ом·м
Металлы и металлические сплавы	
<i>Черные металлы и низколегированные сплавы</i>	
Сплав А36 ^a	1,60 · 10 ⁻⁷
Сплав 1020 (отожженный)	1,60 · 10 ⁻⁷
Сплав 1040 (отожженный)	1,60 · 10 ⁻⁷
Сплав 4140 (закаленный и отпущенный)	2,20 · 10 ⁻⁷
Сплав 4340 (закаленный и отпущенный)	2,48 · 10 ⁻⁷
<i>Нержавеющие стали</i>	
Нержавеющая сталь 304 (отожженная)	7,2 · 10 ⁻⁷
Нержавеющая сталь 316 (отожженная)	7,4 · 10 ⁻⁷
Нержавеющая сталь 405 (отожженная)	6,0 · 10 ⁻⁷
Нержавеющая сталь 440А (отожженная)	6,0 · 10 ⁻⁷
Нержавеющая сталь 17-7РН (отожженная)	8,3 · 10 ⁻⁷
<i>Литейные чугуны</i>	
Серые чугуны	
• марка G1800	15,0 · 10 ⁻⁷
• марка G3000	9,5 · 10 ⁻⁷
• марка G4000	8,5 · 10 ⁻⁷
Ковкие чугуны	
• марка 60-40-18	5,5 · 10 ⁻⁷
• марка 80-55-06	6,2 · 10 ⁻⁷
• марка 120-90-02	6,2 · 10 ⁻⁷
<i>Алюминиевые сплавы</i>	
Сплав 1100 (отожженный)	2,9 · 10 ⁻⁸
Сплав 2024 (отожженный)	3,4 · 10 ⁻⁸
Сплав 6061 (отожженный)	3,7 · 10 ⁻⁸
Сплав 7075 (термообработка T6)	5,22 · 10 ⁻⁸
Сплав 356,0 (термообработка T6)	4,42 · 10 ⁻⁸

Таблица Б.9 (продолжение)

Материал	Удельная электропроводность, Ом · м
<i>Медные сплавы</i>	
C11000 (электролитическая медь)	$1,72 \cdot 10^{-8}$
C17200 (бериллий–медь)	$5,5 \cdot 10^{-8} - 1,15 \cdot 10^{-7}$
C26000 (патронная латунь)	$6,2 \cdot 10^{-8}$
C36000 (латунь)	$6,6 \cdot 10^{-8}$
C71500 (медь–никель, 30%)	$37,5 \cdot 10^{-8}$
C93200 (подшипниковая бронза)	$14,4 \cdot 10^{-8}$
<i>Магниевые сплавы</i>	
Сплав AZ31B	$9,2 \cdot 10^{-8}$
Сплав AZ91D	$17,0 \cdot 10^{-8}$
<i>Сплавы на основе титана</i>	
Промышленный чистый титан (по ASTM, тип 1)	$4,2 \cdot 10^{-7} - 5,2 \cdot 10^{-7}$
Сплав Ti–5Al–2,5Sn	$15,7 \cdot 10^{-7}$
Сплав Ti–6Al–4V	$17,1 \cdot 10^{-7}$
<i>Драгоценные металлы</i>	
Золото (технически чистое)	$2,35 \cdot 10^{-8}$
Платина (технически чистая)	$10,60 \cdot 10^{-8}$
Серебро (технически чистое)	$1,47 \cdot 10^{-8}$
<i>Тугоплавкие металлы</i>	
Молибден (технически чистый)	$5,2 \cdot 10^{-8}$
Тантал (технически чистый)	$13,5 \cdot 10^{-8}$
Вольфрам (технически чистый)	$5,3 \cdot 10^{-8}$
<i>Другие сплавы не на основе железа</i>	
Никель 200	$0,95 \cdot 10^{-7}$
Инконель 625	$12,90 \cdot 10^{-7}$
Монель 400	$5,47 \cdot 10^{-7}$
Сплав Хейнса 25	$8,9 \cdot 10^{-7}$
Инвар	$8,2 \cdot 10^{-7}$
Суперинвар	$8,0 \cdot 10^{-7}$
Ковар	$4,9 \cdot 10^{-7}$
Химически чистый свинец	$2,06 \cdot 10^{-7}$
Сурьмянистый свинец (6%)	$2,53 \cdot 10^{-7}$
Олово (технически чистое)	$1,11 \cdot 10^{-7}$
Припой свинец-олово (60Sn–40Pb)	$1,50 \cdot 10^{-7}$
Цинк (технически чистый)	$62,0 \cdot 10^{-7}$
Цирконий (реакторная марка 702)	$3,97 \cdot 10^{-7}$
Графит, керамики и полупроводниковые материалы	
Оксид алюминия	
• 99,9%	$>10^{13}$
• 96,0%	$>10^{12}$
• 90,0%	$>10^{12}$
Цемент	10^9
Алмаз	
• природный	$10 - 10^{14}$

Таблица Б.9 (продолжение)

Материал	Удельная электропроводность, Ом · м
• синтетический	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Арсенид галлия (собственная)	10^6
Боросиликатное стекло (<i>Pirex</i>)	$\approx 10^{13}$
Натриевое стекло	$10^{10} - 10^{11}$
Стеклокерамика (<i>Pyroceram</i>)	$2 \cdot 10^{14}$
Графит	
• экструдированный (в направлении ориентации зерен)	$7 \cdot 10^{-6} - 20 \cdot 10^{-6}$
• изостатическое литье	$10 \cdot 10^{-6} - 18 \cdot 10^{-6}$
Плавленый кварц	$> 10^{18}$
Кремний (собственная)	2500
Карбид кремния	
• горячее прессование	$1,0 - 10^9$
• спеченный	$1,0 - 10^9$
Нитрид кремния	
• горячее прессование	$> 10^{12}$
• реакционный	$> 10^{12}$
• спеченный	$> 10^{12}$
Оксид циркония, 3 %мол. Y_2O_3	10^{10}
Полимеры	
Эластомеры	
• бутадиен-акрилонитрильный	$3,5 \cdot 10^8$
• бутадиен-стирольный (БСК)	$6 \cdot 10^{11}$
• кремнийорганический	10^{13}
Эпоксидная смола	$10^{10} - 10^{13}$
Полиамид 6,6	$10^{12} - 10^{13}$
Фенольная смола	$10^9 - 10^{10}$
Полибутилентерефталат (ПБТ)	$4 \cdot 10^{14}$
Поликарбонат (ПК)	$2 \cdot 10^{14}$
Полиэфирная смола	10^{13}
Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК)	$6 \cdot 10^{14}$
Полиэтилен	
• низкой плотности (ПЭНП)	$10^{15} - 5 \cdot 10^{16}$
• высокой плотности (ПЭВП)	$10^{15} - 5 \cdot 10^{16}$
ультравысокомолекулярный	$> 5 \cdot 10^{14}$
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	10^{12}
Полиметилметакрилат (ПММА)	$> 10^{12}$
Полипропилен (ПП)	$> 10^{14}$
Полистирол (ПС)	$> 10^{14}$
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	10^{17}
Поливинилхлорид (ПВХ)	$> 10^{14}$
Волокна	
Углерод (прекурсор – полиакрилонитрил)	
• стандартный модуль	$17 \cdot 10^{-6}$
• промежуточное значение модуля	$15 \cdot 10^{-6}$

Таблица Б.9 (окончание)

Материал	Удельная электропроводность, Ом · м
• высокомодульный	$9,5 \cdot 10^{-6}$
E-стекло	$4 \cdot 10^{14}$
Композиционные материалы	
Дерево;	
• лжетсуга тиссолистная (высушено в печи)	
параллельно волокнам	$10^{14} - 10^{16}$
перпендикулярно волокнам	$10^{14} - 10^{16}$
• дуб красный (высушено в печи)	
параллельно волокнам	$10^{14} - 10^{16}$
перпендикулярно волокнам	$10^{14} - 10^{16}$

a – при 0 °С.

Источники: *ASM Handbooks, Volumes 1 and 2; Engineering Materials Handbook, Volumes 1 and 4; Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals, Vol. 2, 9th Edition; Advanced Materials & Processes, Vol. 146, No. 4, ASM International, Materials Park, OH; Modern Plastics Encyclopedia 1977–1978, The McGraw-Hill Companies, New York, NY*, технические данные производителей.

Таблица Б.10. Составы металлических сплавов, данные для которых включены в табл. Б.1–Б.9

Сплав, обозначение по UNS	Состав, %вес.
<i>Черные металлы и низколегированные сплавы</i>	
A36 (ASTM A36)	98,0 Fe (не менее), 0,29 C, 1,0 Mn, 0,28 Si
1020 (G10200)	99,1 Fe (не менее), 0,20 C, 0,45 Mn
1040 (G10400)	98,6 Fe (не менее), 0,4 C, 0,75 Mn
4140 (G41400)	96,8 Fe (не менее), 0,40 C, 0,90 Cr, 0,20 Mn, 0,9 Mn
4340 (G43400)	95,2 Fe (не менее), 0,40 C, 1,8 Ni, 0,80 Cr, 0,25 Mo, 0,7 Mn
<i>Нержавеющие стали</i>	
304 (S30400)	66,4 Fe (не менее), 0,08 C, 19,0 Cr, 9,25 Ni, 2,0 Mn
316 (S31600)	61,9 Fe (не менее), 0,08 C, 17,0 Cr, 12,0 Ni, 2,5 Mo, 2,0 Mn
405 (S40500)	83,1 Fe (не менее), 0,08 C, 13,0 Cr, 0,20 Al, 1,0 Mn
440A (S44002)	78,4 Fe (не менее), 0,70 C, 17,0 Cr, 0,75 Mo, 1,0 Mn
17-7PH (S17700)	70,6 Fe (не менее), 0,09 C, 17,0 Cr, 7,1 Ni, 1,1 Al, 1,0 Mn
<i>Литейные чугуны</i>	
Марка G1800 (F1004)	Fe (остальное), 3,4–3,7 C, 2,8–2,3 Si, 0,65 Mn, 0,15 P, 0,15 S
Марка G3000 (F1006)	Fe (остальное), 3,1–3,4 C, 2,3–1,9 Si, 0,75 Mn, 0,10 P, 0,15 S
Марка G4000 (F1008)	Fe (остальное), 3,0–3,3 C, 2,1–1,8 Si, 0,85 Mn, 0,07 P, 0,15 S
Марка 60-40-18 (F32800)	Fe (остальное), 3,4–4,0 C, 2,0–2,8 Si, 0–1,0 Ni, 0,05 Mg
Марка 80-55-06 (F33800)	Fe (остальное), 3,3–3,8 C, 2,0–3,0 Si, 0–1,0 Ni, 0,05 Mg
Марка 120-90-02 (F36200)	Fe (остальное), 3,4–3,8 C, 2,0–2,8 Si, 0–2,5 Ni, 0–1,0 Mn, 0,05 Mg
<i>Алюминиевые сплавы</i>	
1100 (A91100)	99,00 Al (не менее), 0,20 Cu (не более)
2024 (A92024)	90,75 Al (не менее), 4,4 Cu, 0,6 Mn, 1,5 Mg
6061 (A96061)	95,85 Al (не менее), 1,0 Mg, 0,6 Si, 0,30 Cu, 0,20 Cr
7075 (A97075)	87,2 Al (не менее), 5,6 Zn, 2,5 Mg, 1,6 Cu, 0,23 Cr
356,0 (A03560)	90,1 Al (не менее), 7,0 Si, 0,3 Mg

Таблица Б.10 (окончание)

Сплав, обозначение по UNS	Состав, %вес.
<i>Медные сплавы</i>	
(C11000)	99,90 Cu (не менее), 0,04 O (не более)
(C17200)	96,7 Cu (не менее), 1,9 Be, 0,20 Co
(C26000)	Zn (остальное), 70 Cu, 0,07 Pb, 0,05 Fe (не более)
(C36000)	60,0 Cu (не менее), 35,5 Zn, 3,0 Pb
(C71500)	63,75 Cu (не менее), 30,0 Ni
(C93200)	81,0 Cu (не менее), 7,0 Sn, 7,0 Pb, 3,0 Zn
<i>Магниевые сплавы</i>	
AZ31B (M11311)	94,4 Mg (не менее), 3,0 Al, 0,20 Mn (не менее), 1,0 Zn, 0,1 Si (не более)
AZ91D (M11916)	89,0 Mg (не менее), 9,0 Al, 0,13 Mn (не менее), 0,7 Zn, 0,1 Si (не более)
<i>Сплавы на основе титана</i>	
Промышленная марка, тип 1 (R50250)	99,5 Ti (не менее)
Ti–5Al–2,5Sn (R54520)	90,2 Ti (не менее), 5,0 Al, 2,5 Sn
Ti–6Al–4V (R56400)	87,7 Ti (не менее), 6,0 Al, 4,0 V
<i>Другие сплавы</i>	
Никель 200	99,0 Ni (не менее)
Инконель 625	58,0 Ni (не менее), 21,5 Cr, 9,0 Mn, 5,0 Fe, 3,65 Nb+Ta, 1,0 Co
Монель 400	63,0 Ni (не менее), 31,0 Cu, 2,5 Fe, 0,2 Mn, 0,3 C, 0,5 Si
Сплав Хейнса 25	49,4 Co (не менее), 20 Cr, 15 W, 10 Ni, 3 Fe (не более), 0,10 C, 1,5 Mn
Инвар (K93601)	64 Fe, 36 Ni
Суперинвар	63 Fe, 32 Ni, 5 Co
Ковар	54 Fe, 29 Ni, 17 Co
Химически чистый свинец (L51120)	99,90 Pb (не менее)
Сурьмянистый свинец (6%) (L53105)	94 Pb, 6 Sb
Олово (технически чистое) (ASTM B339A)	98,85 Sn (не менее)
Припой свинец–олово (60Sn–40Pb) (ASTM B32, марка 60)	60 Sn, 40 Pb
Цинк (технически чистый) (Z21210)	99,9 Zn (не менее), 0,10 Pb (не более)
Цирконий (реакторная марка 702) (R60702)	99,2 Zr+Hf (не менее), 4,5 Hf (не более), 0,2 Fe+Cr

Источник: ASM Handbooks, Volumes 1 and 2, ASM International, Materials Park, OH.

Приложение В. Цены и относительная стоимость ряда технических материалов

В настоящем Приложении содержатся сведения о цене тех технических материалов, свойства которых были рассмотрены в Приложении Б. Собрать надежные данные по ценам довольно сложная задача, что объясняется недостатком информации, имеющейся в литературе. Одной из причин этого является то, что существуют три различных набора цен — производителя, дистрибьютора и продавца. Как правило, мы приводим цены дистрибьютора. В некоторых случаях приходится опираться на цены производителя. В особенности это касается специальных типов керамик, таких как карбид кремния или нитрид кремния. Кроме того, для тех или иных материалов возможен значительный разброс цен. Это объясняется рядом причин. Во-первых, каждый поставщик проводит свою собственную ценовую политику. Во-вторых, цена зависит от объема поставляемой партии. И наконец, цена зависит от предварительной обработки материала.

Ниже приводятся цены, относящиеся к поставке довольно больших партий, порядка 900 кг (2000 фунтов), если речь идет о материалах, покупаемых в значительных объемах, а также к стандартным условиям предварительной обработки материала. Если это было возможно, мы приводим цены, по крайней мере, трех дистрибьюторов или производителей.

Приводимые цены относятся к январю 2007 г. Цены даются в долларах США за килограмм. Данные приводятся как в виде вилки цен, так и конкретных величин. Если дается одна цифра, то это означает, что либо разброс цен очень мал, либо, ограничена информация по ценам, так что невозможно установить реальные границы цен.

Поскольку цены существенно колеблются во времени, было решено также привести значения относительного индекса цен. Эта величина представляет собой отношение средней цены единицы массы данного материала к средней цене единицы массы популярного технического материала — низкоуглеродистого черного металла — стали марки А36. Хотя цены различных материалов изменяются во времени довольно сильно, относительная стоимость технических материалов обычно варьируется в значительно меньшей степени.

Таблица В.1

Материал	Цена, \$/кг	Относительная стоимость
<i>Черные металлы и низколегированные сплавы</i>		
Сплав А36		
• листы, горячекатаные	0,90–1,50	1,00
• профили, уголки, горячекатаные	1,00–1,65	1,0
Сплав 1020		
• листы, горячекатаные	0,90–1,65	1,0
• листы, холоднокатаные	0,85–1,4	0,9

Таблица В.1 (продолжение)

Материал	Цена, \$/кг	Относительная стоимость
Сплав 1040		
• листы, горячекатаные	0,90–0,95	0,7
• листы, холоднокатанные	2,20	1,7
Сплав 4140		
• бруски, нормализованные	1,50–2,60	1,6
• марка <i>H</i> (круглая), нормализованные	5,00	3,9
Сплав 4340		
• бруски, отожженные	2,55	2,0
• бруски, нормализованные	3,60	2,8
<i>Нержавеющие стали</i>		
Нержавеющая сталь 304	6,20–9,20	6,0
Нержавеющая сталь 316	6,20–11,70	7,3
Нержавеющая сталь 17-7PH	9,20	7,1
<i>Литевые чугуны</i>		
Серые чугуны (все марки)	1,75–2,40	1,7
Ковкие чугуны (все марки)	2,00–3,20	2,0
<i>Алюминиевые сплавы</i>		
Алюминий (чистый)	2,65–2,75	2,1
Сплав 1100		
• листы, отожженные	5,30–5,50	4,2
Сплав 2024		
• листы, отпущенные T3	12,50–19,50	12,9
• листы, отпущенные T351	11,00–21,00	13,4
Сплав 5052		
• листы, отпущенные H32	4,85–5,10	3,9
Сплав 6061		
• листы, отпущенные T6	6,60–8,50	5,7
• стержни, отпущенные T651	5,10–7,50	5,0
Сплав 7075		
• листы, отпущенные T6	11,30–14,70	10,0
Сплав 356,0		
• отливки в больших количествах	2,70–3,35	2,4
• отливки, заказываемые объемы	17,50	13,6
• отпущенные T6, по заказу	18,90	14,7
<i>Медные сплавы</i>		
Медь (чистая)	5,60–7,00	4,8
C11000 (электролитическая медь) листы	7,60–11,60	7,4
C17200 (бериллий–медь), листы	9,00–36,00	17,5
C26000 (патронная латунь), листы	7,10–12,80	7,5
C36000 (латунь), листы, стержни	7,20–10,90	7,0
C71500 (медь–никель, 30%), листы	27,00	21,0
C93200 (подшипниковая бронза)		
• стержни	9,70	7,5
• отливки, заказываемые объемы	23,00	17,9

Таблица В.1 (продолжение)

Материал	Цена, \$/кг	Относительная стоимость
<i>Магниевые сплавы</i>		
Магний (чистый)	3,00–3,30	2,4
Сплав AZ31B		
• листы (прокатанные)	17,60–46,00	23,4
• экструзионный	9,90–14,30	9,4
Сплав AZ91D (отливки)	3,40	2,6
<i>Сплавы на основе титана</i>		
Промышленный чистый титан		
• ASTM, тип 1	100,00–120,00	85,6
• ASTM, тип 1	90,00–160,00	95,9
Сплав Ti–5Al–2,5Sn	110,00–120,00	89,3
Сплав Ti–6Al–4V	66,00–145,00	94,2
<i>Драгоценные металлы</i>		
Золото (технически чистое)	18 600–20 900	15 300
Платина (технически чистая)	32 100–40 000	28 400
Серебро (технически чистое)	305–450	313
<i>Тугоплавкие металлы</i>		
Молибден (технически чистый)	180–300	161
Тантал (технически чистый)	400–420	318
Вольфрам (технически чистый)	225	175
<i>Другие сплавы не на основе железа</i>		
Никель (технически чистый)	25,00–34,50	23,7
Никель 200	35,00–74,00	46,8
Инконель 625	59,00–88,00	55,5
Монель 400	15,00–33,00	16,8
Сплав Хейнса 25	143,00–165,00	120
Инвар	44,00–54,00	37,2
Суперинвар	44,00	34,2
Ковар	50,00–66,00	44,3
Химически чистый свинец		
• слитки	1,50–2,00	1,4
• листы	2,15–4,40	2,5
Сурьмянистый свинец (6%)		
• слитки	2,30–3,90	2,4
• листы	3,10–6,10	3,4
Олово (технически чистое)	9,75–10,75	8,0
Припой свинец-олово (60 Sn–40 Pb), слитки	8,10–16,50	9,4
Цинк (технически чистый, слитки или стержни)	2,00–4,65	2,8
Цирконий (реакторная марка 702)	46,00–88,00	52,2
Графит, керамики и полупроводниковые материалы		
Оксид алюминия		
• 99,8%, кальцинированный порошок, размер частиц от 0,4 до 5 мкм	1,85–2,80	1,8

Таблица В.1 (продолжение)

Материал	Цена, \$/кг	Относительная стоимость
• 99,9%, измельченный в шаровой мельнице, диаметром 1/4 дюйма	39,00–52,00	35,1
• 96,0%, измельченный в шаровой мельнице, диаметром 1/4 дюйма	33,00	25,6
• 90,0%, измельченный в шаровой мельнице, диаметром 1/4 дюйма	16,00	12,4
Цемент смешанный	0,05	0,04
Алмаз		
• синтетический, 30–40 меш, технический сорт	7700	6000
• природный, порошок, 45 мкм, полирующий абразив	2300	1800
Арсенид галлия		
• технический сорт, пластинки диаметром 75 мм, толщиной ~625 мкм	3900	3000
• первый сорт, пластинки диаметром 75 мм, толщиной ~625 мкм	6500	5000
Боросиликатное стекло (<i>Pirex</i>), листы	9,20–11,30	7,9
Натриевое стекло, листы	0,56–1,35	0,7
Стеклокерамика (<i>Pyroceram</i>), листы	12,65–16,55	11,3
Графит		
• порошок, синтетический, чистотой не менее 99%, размер частиц ~10 мкм	1,80–7,00	3,1
• изостатическая отливка, высокой чистоты, размер частиц ~20 мкм	50,00–125,00	65,3
Плавленый кварц, листы	1200–1700	1100
Кремний		
• опытный сорт, беспримесный, пластинки диаметром 100 мм, толщиной ~425 мм	5100–9000	5500
• первый сорт, беспримесный, пластинки диаметром 100 мм, толщиной ~425 мм	8000–14 000	8800
Карбид кремния		
• измельченный в шаровой мельнице, α-фаза, частицы диаметром 1/4 дюйма, спеченный	250,00	194
Нитрид кремния		
• порошок, субмикронный размер частиц	100–200	100
• шарики, окончательное измельчение, диаметр 0,25–0,5 дюйма, горячая изостатическая отливка	1000–4000	1600
Полимеры		
Эластомеры		
бутадиен-акрилонитрильный		
• сырой и необработанный	4,00	3,1

Таблица В.1 (продолжение)

Материал	Цена, \$/кг	Относительная стоимость
• экструдированные листы (толщиной 1/4–1/8 дюйма)	8,25	6,4
• каландрованные листы (толщиной 1/4–1/8 дюйма)	5,25–7,40	4,9
бутадиен-стирольные эластомеры (БСК)		
• сырой и необработанный	1,70	1,3
• экструдированные листы (толщиной 1/4–1/8 дюйма)	5,05	3,9
• каландрованные листы (толщиной 1/4–1/8 дюйма)	3,25–3,75	2,7
кремниевый		
• сырой и необработанный	9,90–14,00	9,5
• экструдированные листы (толщиной 1/4–1/8 дюйма)	28,00–29,50	22,4
• каландрованные листы (толщиной 1/4–1/8 дюйма)	7,75–12,00	7,7
Эпоксидная смола, необработанная	2,20–2,80	1,9
Полиамид 6,6		
• необработанный	3,20–4,00	2,8
• экструдированный	12,80	9,9
Фенольная смола, необработанная	1,65–1,90	1,4
Полибутилентерефталат (ПБТ)	4,00–7,00	4,3
Поликарбонат (ПК)		
• сырой	3,00–4,70	2,9
• листы	10,50	8,2
Полиэфирная смола	3,10–4,30	2,7
Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК)	90,00–105,00	76,0
Полиэтилен		
• низкой плотности (ПЭНП)	1,60–1,85	1,3
• высокой плотности (ПЭВП)	1,20–1,75	1,2
• сверхвысокомолекулярный	2,20–3,00	2,1
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	1,50–1,75	1,3
Полиметилметакрилат (ПММА)	2,60–5,40	3,1
Полипропилен (ПП), необработанный	1,05–1,70	1,2
Полистирол (ПС), необработанный	1,55–1,95	1,4
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)		
• необработанный	14,80–16,90	11,9
• стержни	21,00	16,3
Поливинилхлорид (ПВХ), необработанный	1,10–1,85	1,2
Волокна		
Карбон (прекурсор — полиакрилонитрил)		
• стандартный модуль	40,00–80,00	48,1
• промежуточное значение модуля	60,00–13,00	69,1

Таблица В.1 (окончание)

Материал	Цена, \$/кг	Относительная стоимость
• высокомодульный	220,00–275,00	193
<i>E</i> -стекло	1,55–2,65	1,6
<i>S</i> -стекло	11,00–17,60	11,1
Композиционные материалы		
Арамид (Кевлар 49), непрерывное волокно, эпоксидный препрег	75,00–100,00	66,8
Непрерывное углеродное волокно, эпоксидный препрег		
• стандартный модуль	49,00–66,00	43,1
• промежуточное значение модуля	75,00–240,00	123
• высокомодульный	120,00–725,00	330
Непрерывное волокно из <i>E</i> -стекла, эпоксидный препрег	24,00–50,00	28,3
Непрерывное волокно из <i>S</i> -стекла, эпоксидный препрег	46,00	35,7
Дерево		
• лжетсуга тиссолистная	0,61–0,97	0,6
• сосна желтая	1,15–1,50	1,0
• дуб красный	3,35–3,75	2,8

Приложение Г. Структуры повторяющихся звеньев базовых полимеров

Таблица Г.1

Химическое название	Структура повторяющегося звена
Эпоксидная смола (диглицидиловая или из бисфенола-2)	
Меламин-формальдегид (меламин)	
Фенол-формальдегид (фенольный)	
Полиакрилонитрил (ПАН)	
Полиамидоимид (ПАИ)	
Полибутадиен	

Таблица В.1 (продолжение)

Химическое название	Структура повторяющегося звена
Полибутилентерефталат (ПБТ)	$\left[\text{—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—} \right]$
Поликарбонат (ПК)	$\left[\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C(=O)—} \right]$
Полихлоропрен	$\left[\text{—CH}_2\text{—CH(Cl)—CH=CH—} \right]$
Полихлортрифторэтилен	$\left[\text{—CF}_2\text{—CFCl—} \right]$
Полидиметилсилоксан (кремниевый каучук)	$\left[\text{—Si(CH}_3\text{)}_2\text{—O—} \right]$
Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК)	$\left[\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—} \right]$
Полиэтилен (ПЭ)	$\left[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \right]$
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	$\left[\text{—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—} \right]$
Полигексаметиленадипамид (ПА-6,6)	$\left[\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_4\text{—C(=O)—} \right]$
Полиимид	$\left[\text{—N—C(=O)—C}_6\text{H}_2\text{—C(=O)—N—R—} \right]$

Таблица Г.1 (продолжение)

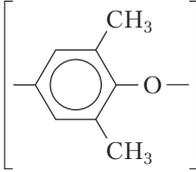
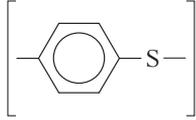
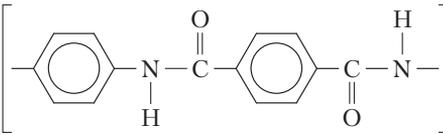
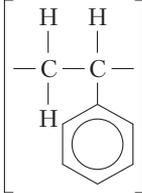
Химическое название	Структура повторяющегося звена
Полиизобутилен	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]$
Цис-полиизопрен (натуральный каучук)	$\left[\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ -\text{C} & - & \text{C} = & \text{C} - & \text{C}- \\ & & & & \\ \text{H} & & & & \text{H} \end{array} \right]$
Полиметилметакрилат (ПММА)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ & \\ & \text{O} \end{array} \right]$
Полифениленоксид (ПФО)	
Полифениленсульфид (ПФС)	
Полипарафенилентерефталамид (арамид)	
Полипропилен (ПП)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]$
Полистирол (ПС)	
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	$\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]$

Таблица Г.1 (окончание)

Химическое название	Структура повторяющегося звена
Поливинилацетат	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]$
Поливиниловый спирт	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \right]$
Поливинилхлорид (ПВХ)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right]$
Поливинилфторид	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right]$
Поливинилиденхлорид	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right]$
Поливинилиденфторид	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right]$

Приложение Д. Температуры стеклования и плавления базовых полимеров

Полимер	Температура стеклования, °C (°F)	Температура плавления, °C (°F)
Арамид	375 (705)	~640 (~1185)
Полиимид (термопласт)	280–330 (535–625)	<i>a</i>
Полиамидоимид	277–289 (530–550)	<i>a</i>
Поликарбонат	150 (300)	265 (510)
Полиэфирэфиркетон	143 (290)	334 (635)
Полиакрилонитрил	104 (220)	317 (600)
Полистирол		
• атактический	100 (212)	<i>a</i>
• изотактический	100 (212)	240 (465)
Полибутилентерефталат	—	220–267 (428–513)
Поливинилхлорид	87 (190)	212 (415)
Полифениленсульфид	85 (185)	285 (545)
Полиэтилентерефталат	69 (155)	265 (510)
Полиамид-6,6	57 (135)	265 (510)
Полиметилметакрилат		
• синдиотактический	3 (35)	105 (220)
• изотактический	3 (35)	45 (115)
Полипропилен		
• изотактический	–10 (15)	175 (347)
• атактический	–18 (0)	175 (347)
Поливинилиденхлорид		
• атактический	–18 (0)	175 (347)
Поливинилфторид	–20 (–5)	200 (390)
Поливинилиденфторид	–35 (–30)	—
Полихлоропрен (хлоропреновый каучук или неопрен)	–50 (–60)	80 (175)
Полиизобутилен	–70 (–95)	128 (260)
Цис-полиизопрен	–73 (–100)	28 (80)
Полибутадиен		
• синдиотактический	–90 (–130)	154 (310)
• изотактический	–90 (–130)	120 (250)
Полиэтилен высокой плотности	–90 (–130)	137 (279)
Политетрафторэтилен	–97 (–140)	327 (620)
Полиэтилен низкой плотности	–110 (–165)	115 (240)
Полдиметилсилоксан (кремниевый каучук)	–123 (–190)	–54 (–65)

a – эти полимеры обычно некристаллические не менее чем на 97%.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

А

Абразивный — характеристика жесткого и износостойчивого материала (обычно керамики), который используется для снятия поверхности, размола или резки других материалов.

Абсорбция — оптическое явление, состоящее в том, что энергия фотонов поглощается материалом, обычно путем электронной поляризации или возбуждения электронов.

Адгезив — вещество, которое связывает между собой два других материала.

Аддиционная (или ступенчатая) полимеризация — процесс, при котором момеры последовательно присоединяются к растущей цепи, образуя линейный полимер.

Активационная поляризация — условие, при котором скорость электрохимических реакций определяется скоростью наиболее медленной реакции из последовательных процессов.

Акцепторный уровень — энергетический уровень в полупроводниках или изоляторах, лежащий внутри, но вблизи дна запрещенной зоны, на который может переходить электроны из валентной зоны, создавая таким образом дырки.

Аллотропия — возможность существования двух или большего числа кристаллографических структур вещества (обычно для твердых химических элементов).

Альтернирующие сополимеры — сополимеры, в которых два различных мономерных звена чередуются, образуя цепь.

Аморфный — характеристика вещества, не образующего кристаллическую структуру.

Анизотропный — обладающий разными свойствами в различных направлениях.

Анион — отрицательно заряженная неметаллическая частица.

Анод — электрод в электрохимической ячейке или гальванической паре, на котором происходит окисление, или отдаются электроны.

Антиферромагнетизм — явление, наблюдаемое в некоторых веществах (например, MnO); равенство нулю полного магнитного момента как следствие того, что магнитные моменты всех атомов (ионов) в соседних узлах кристаллической решетки ориентированы антипараллельно. Вследствие

этого макроскопическое тело в целом не обладает магнитным моментом.

Армирование волокнами — увеличение прочности сравнительно мало прочного материала путем введения в него высокопрочных волокон.

Армированный бетон — бетон, прочность которого была повышена введением в него стальной арматуры в виде прутков, проволоки или сетки.

Атактический — тип строения полимера (стереоизомера), при котором боковые группы статистически располагаются по разные стороны от полимерной цепи.

Атермический переход — реакция, происходящая без термической активации и обычно в отсутствие диффузии, например, мартенситный переход. Обычно соответствующий процесс происходит с большей скоростью (т. е. не зависит от времени), а степень превращения определяется температурой.

Атомная модель Бора — ранняя модель строения атома, согласно которой принималось, что электроны вращаются вокруг атомного ядра по строго определенным орбитам.

Атомные колебания — колебания атомов относительно их среднего положения в веществе.

Атомный вес (A) — средневесовая атомная масса изотопов данного атома, отвечающая их природному содержанию в веществе. Эта величина может выражаться в единицах атомной массы или в массе моля атомов.

Атомный номер (Z) — число протонов в атомном ядре химического элемента.

Атомный процент (%ат.) — оценка концентрации данного элемента в веществе, основанная на расчете числа молей (или атомов) конкретного элемента, отнесенного к суммарному числу молей (или атомов) всех элементов, содержащихся в сплаве.

Аустенит — гранцентрированная кубическая структура железа, а также сплавов железа, в которых образуются кристаллы с гранцентрированной структурой.

Аустенизация — образование аустенитной структуры при нагревании сплавов на основе железа выше верхней критической температуры, т. е. при переходе в область аустенитного состояния на фазовой диаграмме.

Б

Безопасное напряжение σ_w — величина напряжения, используемая при проектировании; для пластичных металлов оно находится как предел текучести, деленный на коэффициент запаса.

Бейнит — продукт аустенитного перехода, образующийся в некоторых сталях и чугунах. Он образуется в области температур между перлитным и мартенситным переходами. Структура бейнита представляет собой смесь α -феррита и высокодисперсного цемента.

Белая глина (изделия из белой глины) — керамические продукты, которые при высокотемпературном отжиге приобретают белый цвет; к материалам, получаемым из белой глины, относятся фарфор, фаянс и материалы, используемые для изготовления изделий санитарно-гигиенического назначения.

Белый чугун — хрупкий чугун с низким содержанием кремния, в котором углерод выделяется в виде фазы цементита; поверхность разлома в таких чугунах имеет белый цвет.

Бетон — композиционный материал, состоящий из агрегированных частиц, связанных в единое целое цементом.

Биполярный транзистор — полупроводниковое устройство, состоящее из *n-p-n* либо *p-n-p* переходов и предназначенное для усиления электрических сигналов.

Бифункциональный — термин относится к мономерам, которые при реакциях могут образовывать две ковалентные связи с другими мономерами, образуя двумерные цепные молекулярные структуры.

Блок-сополимер — линейный сополимер, в котором идентичные повторяющиеся единицы собраны в блоки, образующие молекулярную цепь.

Бронза — сплав меди с оловом с преимущественным содержанием меди; существуют также бронзы, содержащие алюминий, кремний и никель.

В

Вакансия — обычно заполненное место в кристаллической решетке, из которого удален атом или ион.

Валентная зона — в твердых телах: энергетические состояния, заполненные валентными электронами.

Валентные электроны — электроны, находящиеся в заполненной зоне с наибольшей энергией; участвуют в образовании межатомных связей.

Вандерваальсовы связи — вторичные межатомные связи между соседними молекулярными диполями, которые могут быть постоянными или наведенными.

Вектор Бургерса (b) — вектор, характеризующий величину и ориентацию искажений кристаллической решетки, связанных с дислокациями.

Верхняя критическая температура — для сталей сплавов: максимальная температура, при которой в равновесных условиях существует только аустенитная структура.

Весовой процент (%вес.) — доля данного вещества, выраженная через его весовое (или массовое) относительное содержание по отношению к общему весу (массе) сплава.

Винтовая дислокация — линейный дефект кристалла, связанный с искажением решетки, возникающий тогда, когда параллельные плоскости смещаются друг относительно друга, образуя спираль относительно линии дислокации. В этом случае вектор Бургерса параллелен линии дислокации.

Витрификация — образование жидкой фазы при охлаждении керамических изделий в процессе отжига, создающей непрерывную матрицу.

Водородное охрупчивание — полная потеря или снижение пластичности металлических сплавов (обычно сталей) в результате диффузии атомов водорода в материал.

Водородные связи — сильные вторичные межатомные связи, образующиеся между водородными атомами (их незаэкранированными протонами) и электронами соседних атомов.

Возбужденное состояние — энергетическое состояние электрона, которое он обычно не занимает, но в которое он переходит из низшего энергетического уровня путем поглощения некоторого количества энергии (доставляемой, например, при нагревании или облучении).

Волокно — любой полимер, металл или керамический материал, который вытягивается, образуя длинную и тонкую нить.

Волновая модель — модель атома, согласно которой электроны рассматриваются как объекты, обладающие волновыми свойствами.

Восстановление — отдача внутренней энергии системы, запасенной при предшествующем холодном деформировании металла; обычно происходит при термической обработке.

Восстановление (в химии) — добавление одного или нескольких электронов к атому, иону или молекуле.

Вторичные связи — сравнительно слабые меж- и междумолекулярные связи, обладающие низкой энергией. Обычно образуются вследствие взаимодействия атомных или молекулярных диполей. Примерами вторичных связей могут служить вандерваальсовы и водородные связи.

Второй закон Фика — соотношение, устанавливающее, что скорость диффузионного потока пропорциональна второй производной концентрации

по расстоянию; это соотношение выполняется для процесса нестационарной диффузии.

Вулканизация — необратимая химическая реакция, в которой участвует сера или другие реагенты, приводящая к образованию поперечных связей между молекулярными цепями в резинах. При этом возрастают модуль упругости и прочность материала.

Высокодисперсный перлит — перлит, в котором чередующиеся слои феррита и цементита очень тонкие.

Высокополимеры — твердые полимерные материалы с молекулярным весом не менее чем 10 000 г/моль.

Высокопрочные низколегированные сплавы — относительно прочные сплавы железа с низким содержанием углерода, в которых суммарное содержание легирующих элементов не превышает 10 % вес.

Вытяжка (металлов) — технология формования металлов, используемая при изготовлении проводов и труб. Деформация осуществляется путем протяжки заготовки через головку с помощью растягивающего усилия, приложенного с наружной стороны головки.

Вытяжка (полимеров) — технологическая операция, с помощью которой полимерные волокна вытягиваются приложенным растягивающим усилием.

Вязкость (η) — отношение величины приложенного касательного напряжения к вызванному этим напряжением градиенту скорости; в кристаллических материалах: мера сопротивления пластическим деформациям.

Вязкость разрушения (K_{IC}) — мера сопротивления материала разрушению при наличии в нем трещины.

Вязкость разрушения при плоскостных деформациях (K_{Ic}) — мера сопротивления материала разрушению при наличии в нем трещины в условиях плоскостных деформаций.

Вязкоупругость — тип деформации, при котором проявляются как вязкие, так и упругие свойства материала.

Г
Газовая постоянная (R) — константа Больцмана, отнесенная к молю атомов, $R = 8,31$ Дж/(моль·К) (1,987 кал/(моль·К)).

Гальваническая коррозия — преимущественный тип коррозии более химически активного металла из двух металлов, соединенных вместе и погруженных в электролит.

Гальванический ряд — последовательность металлов и сплавов, построенная по их относительной

электрохимической реакционной способности в морской воде.

Гексагональная плотноупакованная — кристаллическая структура, наблюдаемая во многих веществах. Элементарная ячейка гексагональной структуры имеет форму шестиугольной призмы. Образована плоскостями плотно уложенных друг на друга в треугольную решетку атомов.

Гибридные композиты — композиционные материалы, в которых в качестве армирующих волокон используются вещества различных типов (например, стеклянные и углеродные волокна).

Гидропластичное формование — литье или иной способ придания формы изделиям из керамических материалов на основе глины, которые приобретают пластичность при добавлении воды в композицию.

Гиперэвтектоидный сплав — для сплава, в котором существует эвтектоид: состав, в котором концентрация растворенного вещества в растворе превышает его концентрацию в эвтектоидном составе.

Гипоэвтектоидный сплав — для сплава, в котором существует эвтектоид: состав, в котором концентрация растворенного вещества в растворе меньше, чем его концентрация в эвтектоидном составе.

Гистерезис (магнитный) — характерный тип необратимой зависимости магнитной индукции от напряженности магнитного поля (зависимость B от H), наблюдаемый в ферромагнитных и ферримагнитных материалах; при обращении магнитного поля наблюдается замкнутая петля на зависимости $B(H)$.

Гомополимеры — полимеры, структура которых образована повторяющимися единицами только одного типа.

Горячая обработка — любые технологические операции, осуществляемые при обработке металлов, которые производятся выше температуры рекристаллизации.

Градиент концентрации (dC/dx) — наклон концентрационного профиля в зависимости от расстояния в объеме материала.

Гранецентрированная кубическая структура — кристаллическая структура, существующая в некоторых обычных металлах. Атомы в такой решетке располагаются по углам и в центре боковых граней кубической элементарной ячейки.

Границы зерен — межструктурное пространство между двумя соседними зернами, имеющими различную кристаллографическую ориентацию.

Грубый перлит — перлитная структура, в которой образующие его чередующиеся ферритные и цементитные слои сравнительно толстые.

Д

Движущая сила — причина, по которой возможны различные реакции, такие как, например, диффузия, рост зерен или фазовые переходы. Обычно такой причиной является уменьшение энергии различного типа (например, свободной энергии).

Деградация (деструкция) — термин, используемый для обозначения процессов разрушения полимерных материалов. К числу таких процессов относятся набухание, растворение и разрывы цепей.

Дефектная структура — понятие, относящееся к различным типам и концентрации вакансий или присутствию посторонних веществ в керамических материалах.

Дефект Френкеля — в ионных твердых телах: пара вакансия катиона и междуузлия катиона.

Дефект Шоттки — в ионных твердых телах: пара вакансия катиона и вакансия аниона.

Деформации решетки — небольшие смещения атомов в кристалле относительно их нормальных положений, обусловленные дефектами кристалла, такими как дислокации, междуузлия и посторонние включения.

Деформационное упрочнение — увеличение жесткости и прочности мягких материалов, достигаемое путем пластических деформаций ниже температуры рекристаллизации.

Деформация сдвига (γ) — тангенс угла наклона, образующегося при смещении параллельных слоев тела относительно друг друга под действием внешней нагрузки.

Деформация инженерная (ϵ) — изменение расстояния между зажимами при одноосном растяжении образца, отнесенное к начальному расстоянию между ними.

Диаграмма изотермического ($T-T$) перехода — зависимость температуры от логарифма времени для стальных сплавов различного состава; используется для определения моментов начала и окончания превращения при изотермической (происходящей при постоянной температуре) термообработке сплава, изначально обладавшего аустенитной структурой.

Диаграмма превращений при непрерывном охлаждении — график зависимости температуры от логарифма времени для стального сплава определенного состава. Используется для характеристики того, когда происходит превращение исходно аустенитного материала при непрерывном охлаждении с заданной скоростью; на основании этой диаграммы может быть предсказана конечная структура получаемого материала.

Диамagnetизм — слабая форма вызванного внешним магнитным полем магнетизма, при которой

магнитная восприимчивость отрицательна. После исчезновения внешнего поля не сохраняется.

Диод — электронное устройство, используемое для выпрямления электрического тока, т. е. позволяющее току течь только в одном направлении.

Диод полупроводниковый — полупроводниковый p - n переход, через который возможно течение тока только в одном направлении, тогда как сопротивление течению тока в противоположном направлении очень велико.

Диполь (электрический) — пара равных электрических зарядов, обладающих противоположным знаком и находящихся на небольшом расстоянии друг от друга.

Дислокация — линейный дефект в кристалле, вокруг которого отсутствует регулярная укладка атомов. Пластические деформации представляют собой перемещение дислокаций под воздействием приложенных напряжений. Существуют краевые, винтовые и смешанные дислокации.

Дисперсионная термообработка — термообработка, направленная на осуществление выделения диспергированных частиц новой фазы из пересыщенного твердого раствора. Иногда также называют *искусственным состариванием*.

Дисперсионное упрочнение — способ повышения прочности материала, при котором очень мелкие частички (размер которых обычно не превышает 1 мкм) твердой инертной фазы равномерно выделяются из пересыщенного твердого раствора в объеме фазы матрицы, несущей нагрузку. Иногда также называют *упрочнением при старении*.

Дисперсная фаза — в композитах и некоторых двухфазных сплавах: дискретная фаза, распределенная в объеме матрицы.

Дифракция (рентгеновских лучей) — интерференция потока рентгеновских лучей, рассеиваемых атомами в кристалле.

Диффузионный поток (J) — величина потока массы, проходящей через поперечное сечение единичных размеров за единицу времени.

Диффузия — массоперенос, обусловленный движением на атомном уровне.

Диффузия вакансий — механизм диффузии, при котором происходит миграция атомов из тех или иных положений в решетке в соседнюю вакансию.

Диэлектрик — любое вещество, относящееся к группе электроизоляционных материалов.

Диэлектрическая постоянная (ϵ_r) — отношение проницаемости данной среды к проницаемости вакуума; часто называется относительной диэлектрической постоянной, или относительной проницаемостью.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) — коэффициент пропорциональности между диэлектриче-

ским смещением D и напряженностью электрического поля. Значение восприимчивости для вакуума $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Фарада/м.

Диэлектрическая прочность — величина электрического поля, при превышении которого возникает значительный электрический ток (пробой) через диэлектрический материал.

Диэлектрическое смещение (D) — величина заряда, отнесенная к единице площади пластины конденсатора.

Долговечность — полное число циклов изменения нагрузки, которое выдерживает материал до разрушения при некотором заданном уровне напряжения.

Домен — небольшая область в ферромагнитных и ферримагнитных материалах, внутри которой все атомные или ионные магнитные моменты ориентированы в одном и том же направлении.

Донорный уровень — в полупроводниках и изоляторах: энергетические уровни, лежащие внутри, но вблизи верхней границы запрещенной зоны; электроны с этого уровня могут быть возбуждены с переходом в зону проводимости. Обычно этот уровень создается легирующей примесью.

Допирование — целенаправленное введение в полупроводники донорных или акцепторных легирующих примесей в контролируемых количествах.

Дырки — в полупроводниках и изоляторах: вакантные электронные состояния в валентной зоне, которые ведут себя как положительно заряженные переносчики электрического тока.

Е

Единица атомной массы — мера атомной массы: одна двенадцатая от массы атома C^{12} .

Емкость (C) — способность конденсатора накапливать электрический заряд, определяемая как величина заряда на пластине конденсатора, отнесенная к приложенному напряжению.

Естественное старение — при дисперсионном твердении: выдержка материала при комнатной температуре

Ж

Железные сплавы — сплавы, в которых железо является основным компонентом.

Железо с компактным графитом — специальный тип чугуна, в котором в качестве легирующей добавки использован кремний и небольшие количества магния, церия или других элементов, при использовании которых принимает червеобразную форму.

Жидкокристаллические полимеры — группа полимерных материалов, построенных из выпрям-

ленных жесткоцепных молекул, которые по своей структуре не относятся к традиционным жидким, аморфным, кристаллическим или частично кристаллическим веществам. В расплавленном (жидком) состоянии такие полимеры могут образовывать выпрямленные упорядоченные (кристаллоподобные) структуры — конформации. Такие полимеры используются в цифровых дисплеях, а также находят применение в различных электронных устройствах и медицинских приборах.

З

Закаливаемость — мера глубины, до которой данный сплав на основе железа может быть упрочнен путем образования мартенсита при закалке в процессе охлаждения от некоторой критической температуры.

Закон Ома — приложенное напряжение равно произведению тока на сопротивление; или плотность тока равна произведению проводимости на напряженность электрического поля.

Закон Брэгга — формула (уравнение (3.14)), устанавливающая условия дифракции на кристаллической решетке.

Запрещенная зона, ширина запрещенной зоны E_g (энергетическая щель) — в полупроводниках и изоляторах энергетическая область, лежащая между валентной и проводящей зонами; для чистых материалов энергия электронов не может находиться в этой зоне.

Зерно — микроскопический монокристалл в поликристаллическом металле или керамике.

Зона проводимости — в электрических изоляторах и полупроводниках: область наиболее низких значений энергии электронов, которая свободна от электронов при 0 К. Электроны проводимости — те, которые при возбуждении переходят в эту зону.

И

Идеальный кристалл (монокристалл) — твердое кристаллическое тело, в котором периодичность и повторяемость атомной структуры распространяется на весь объем тела, без нарушений.

Изолятор (электрический) — неметаллический материал, в котором заполнена валентная зона при 0 К, а запрещенная энергетическая зона сравнительно широкая. Соответственно, электропроводность при комнатной температуре очень мала, обычно меньше чем 10^{-10} (Ом·м) $^{-1}$.

Изомерия — явление, которое состоит в том, что две или большее число полимерных молекул или повторяющихся групп в цепи одного и того же композиционного состава могут образовывать различные химические структуры, обладающие разными свойствами.

Изоморфный — обладающий одинаковой структурой. Изоморфизм при рассмотрении фазовых диаграмм означает обладание одной и той же кристаллической структурой или полной растворимостью твердого вещества при всех концентрациях (см. рис. 10.3, а).

Изотактический — тип конфигурации полимерной цепи (в стереоизомерах), при которой все боковые группы располагаются по одну сторону от основной цепи.

Изотермический — происходящий при постоянной температуре.

Изотопы — атомы одного и того же элемента, имеющие разный атомный вес.

Инвариантная точка — точка на бинарной фазовой диаграмме, в которой три фазы находятся в равновесии.

Ингибитор — химическое соединение, которое добавляется к веществу в относительно малой концентрации с целью торможения химических реакций.

Индексы Миллера — набор трех чисел (или четырех для гексагональных структур), которые определяют положение кристаллографических плоскостей как величин, обратных относительным значениям точек пересечения этих плоскостей с координатными осями.

Инженерная деформация — см. **Деформация инженерная**.

Инженерное напряжение — см. **Напряжение инженерное**.

Интегральная схема — миллионы элементов электрических цепей (транзисторы, диоды, резисторы, конденсаторы и т. д.), размещенные на очень маленьком кремниевом чипе.

Интерметаллическое соединение — соединение двух металлов постоянного состава; на фазовой диаграмме ему отвечает самостоятельная фаза, существующая в очень узкой области составов.

Ионная связь — межатомная связь, образованная кулоновским притяжением между двумя соседними разноименно заряженными атомами.

Искусственное старение — старение, происходящее выше комнатной температуры, в целях осуществления дисперсионного твердения.

Истинные деформации ϵ_T — натуральный логарифм отношения расстояния между зажимами образца при его растяжении в данный момент к начальному расстоянию между ними до начала растяжения.

Истинные напряжения σ_T — нагрузка, действующая в данный момент, отнесенная к тому сечению образца, которое существует в данный момент времени.

Испытания по Изоду — один из двух (см. также **Испытания по Шарпи**) распространенных мето-

дов оценки энергии разрушения при ударе или ударную вязкость при разрушении стандартных образцов с надрезом. Удар осуществляется с помощью маятника с укрепленным на нем грузом.

Испытания по Шарпи — один из двух (см. также **Испытания по Изоду**) распространенных методов оценки энергии разрушения при ударе или ударную вязкость при разрушении стандартных образцов с надрезом. Удар осуществляется с помощью маятника с укрепленным на нем грузом.

К

Кальцинирование — высокотемпературная реакция, при которой твердый материал разлагается с образованием газообразных продуктов и другого твердого вещества. Этот процесс представляет собой один из этапов образования цемента.

Катион — положительно заряженный ион металла.

Катод — электрод в электрохимической ячейке или гальванической паре, на котором происходит реакция восстановления; на катоде электроны выделяются из внешней цепи.

Катодная защита — способ предотвращения коррозии, в котором электроны подаются на защищаемую деталь от внешнего источника, например, от другого более реакционно способного металла или от источника постоянного тока.

Квантовая механика — область физики, рассматривающая атомные и субатомные элементы структуры. Согласно представлениям квантовой механики энергия может принимать только дискретные значения. В представлениях классической механики принимается противоположное предположение о возможности непрерывного изменения энергии системы.

Квантовые числа — набор из четырех чисел, значения которых обозначают возможные состояния электронов. Три квантовых числа представляют собой целые числа, которые определяют размер, форму и пространственную ориентацию плотности электронных состояний, а четвертое число описывает спин электрона.

Керамика — соединение, в которое входят как металлические, так и неметаллические элементы, а межмолекулярные связи носят преимущественно ионный характер.

Кермет — композиционный материал, получаемый при спекании керамических и металлических компонент. Наиболее часто встречающиеся керметы — это карбиды, состоящие из исключительно твердых керамических частиц (например, WC или TiC), связанных между собой пластичными металлами, такими как кобальт или никель.

Кинетика — исследование скорости реакций и влияющих на нее факторов.

Ковалентная связь — первичная межатомная связь, образуемая между двумя соседними атомами путем обобществления этими атомами своих валентных электронов.

Ковка — процесс механической обработки металлов путем нагревания с одновременным нанесением ударов по заготовке.

Ковкие сплавы — металлические сплавы, обладающие относительно высокой пластичностью и легко поддающиеся процессам деформирования на холоде при изготовлении из них изделий.

Ковкий чугун — белый чугун, подвергнутый термической обработке с тем, чтобы преобразовать цементит в кластеры графита; обладает относительно высокой пластичностью.

Композит, армированный волокнами, — композит, в котором дисперсная фаза образована волокнами (т. е. нитями с большим отношением длины к диаметру).

Композиты, армированные дисперсным наполнителем — композиты, в которых отсутствует преимущественная ориентация армирующих частиц.

Композиты с керамической матрицей — композиционные материалы, в которых матрица и армирующие волокна представляют собой керамику. Дисперсионная среда обычно используется для повышения ударной вязкости.

Композиты с крупным дисперсным наполнителем — разновидность композиционного материала, армированного относительно крупными частицами так, что взаимодействие матрицы с наполнителем не может рассматриваться на молекулярном уровне; введенные частицы способствуют повышению прочности материала.

Композит с металлической матрицей — композиционный материал, в котором матрица образована металлом или металлическим сплавом. Дисперсная фаза может состоять из отдельных частиц, волокон или усов, которые обычно более жесткие и прочные по сравнению с матрицей.

Композит с полимерной матрицей — композиционный материал, в котором матрица образована полимерной смолой, а дисперсной фазой являются волокна (обычно стеклянные, углеродные или арамидные).

Композиционный состав (C_i) — относительное содержание каждого элемента (i) в сплаве; обычно выражается в весовых или атомных процентах.

Компонент — химическая составляющая (отдельный элемент или соединение) в сплаве, используемое для получения определенного композиционного состава.

Конгруэнтный переход — переход, при котором не изменяется состав фаз.

Конечный твердый раствор — твердый раствор, который существует в области концентраций,

примыкающей к краю бинарной фазовой диаграммы.

Конода (связывающая линия) — горизонтальная линия, проведенная через двухфазную область на бинарной фазовой диаграмме между границами этой области; концы этой линии доходят до равновесных составов соответствующих фаз при заданной температуре.

Концентратор напряжений — маленький дефект (внутренний или поверхностный) или разрыв сплошности, наличие которого приводит к увеличению приложенных напряжений, что способствует распространению трещин.

Концентрационная поляризация — условие, при котором скорость электрохимической реакции лимитируется скоростью диффузии в растворе.

Концентрационный профиль — кривая, показывающая, каким образом концентрация меняется в зависимости от положения в объеме материала.

Концентрация — см. **Композиционный состав**.

Концентрация напряжений — концентрация, или увеличение напряжений при приложении внешней нагрузки у вершины надреза или небольших трещин.

Координационное число — число атомов или ионов, находящихся в ближайшем окружении данного атома или иона.

Коррозия — разрушение металла в результате взаимодействия с окружающей средой.

Коррозия в трещинах — тип коррозионного процесса, происходящего внутри узких трещин в материале, часто под воздействием посторонних загрязнений или продуктов коррозии (т. е. в областях, в которых происходит локализованное выделение кислорода из раствора).

Коррозия, происходящая под действием напряжений (коррозионное растрескивание), — форма разрушения изделия, обусловленная комбинированным воздействием растягивающих напряжений и окружающей коррозионно активной среды; происходит при напряжениях меньших, нежели разрушение в отсутствие внешней среды.

Коэрцитивная сила, H_c — величина магнитного поля, которое необходимо приложить для того, чтобы уменьшить намагниченность в первоначально намагниченном до насыщения ферромагнитном или ферримагнитном материале до нуля.

Коэффициент атомной упаковки — доля объема единичной кристаллографической ячейки, занятой атомами или ионами, моделируемыми «твердыми сферами».

Коэффициент диффузии (D) — коэффициент пропорциональности между диффузионным потоком и градиентом концентрации в первом законе Фика. Его величина характеризует скорость молекулярного массопереноса.

Коэффициент Пуассона (ν) — величина, которая характеризует отношение деформаций поперечного сжатия к продольному растяжению при приложении к образцу растягивающих напряжений.

Коэффициент теплового расширения (α_l) — относительное изменение длины образца, вызванное изменением температуры.

Коэффициент теплопроводности (k) — коэффициент пропорциональности между тепловым потоком и градиентом температуры при стационарном процессе теплопередачи. Параметр, характеризующий способность материала передавать тепловую энергию.

Краевые дислокации — линейные дефекты кристаллов, возникающие вблизи концов дополнительных полуплоскостей атомов в кристалле. Вектор Бургерса перпендикулярен линии краевой дислокации.

Краситель — добавка, придающая полимеру определенную окраску.

Кристалл — состояние твердых материалов, характеризующееся тем, что в нем существует дальний трехмерный порядок (периодичность и повторяемость) в расположении атомов, ионов или молекул.

Кристаллизация (стекло и керамик) — процесс, при котором стекла (находящиеся в некристаллическом или стеклообразном состоянии) переходят в состояние твердого кристалла.

Кристаллит — область внутри кристаллического полимера, в которой выстроенные молекулярные цепи расположены упорядоченно.

Кристаллическая система — схема, по которой классифицируются структуры кристаллов в соответствии с геометрической формой элементарных ячеек. Геометрия ячеек описывается с помощью соотношений между длинами ребер единичной ячейки и углами между осями. Существуют семь различных кристаллических систем.

Кристаллическая структура — характер расположения атомов или ионов в пространстве в кристаллических телах. Структура определяется путем описания геометрической формы элементарной ячейки и расположения атомов внутри этой ячейки.

Кристалличность — для полимеров: состояние, в котором периодичность и регулярная упаковка атомов достигается путем распрямления макромолекулярных цепей.

Критическое напряжение сдвига (τ_c) — сдвиговое напряжение, действующее в плоскости скольжения, величина которого достаточна для инициирования скольжения.

Кулоновская сила — сила взаимодействия между заряженными частицами, например, ионами; если ионы противоположно заряжены, то это сила притяжения.

Л

Лазер — акроним, обозначающий «усилитель светового потока, основанный на стимулированной эмиссии излучения»; источник когерентного излучения.

Латунь — медно-цинковый сплав с преимущественным содержанием меди.

Легированные полупроводники — полупроводниковые материалы, проводимость которых обусловлена присутствием примесей.

Линейный коэффициент температурного расширения (линейный коэффициент теплового расширения) — величина, характеризующая относительную величину изменения линейных размеров тела с увеличением температуры на 1 К, при постоянном давлении.

Линейный полимер — полимер, полученный из бифункциональных мономеров, в котором каждая полимерная молекула состоит из повторяющихся единиц, соединенных своими концами друг с другом в единую цепь.

Линия ликвидуса — в бинарных фазовых диаграммах: линия, или граница, разделяющая твердую фазу и область сосуществования жидкости и твердой фазы. В сплавах температура ликвидуса соответствует условиям, при которых начинает образовываться твердая фаза по мере понижения температуры.

Линия солидуса — на фазовых диаграммах: совокупность точек, при которых происходит полное отверждение системы при равновесном охлаждении, или начинается плавление при равновесном нагревании.

Линия сольвуса — на фазовых диаграммах: совокупность точек, представляющих предел растворимости твердой фазы в зависимости от температуры.

Линия дислокации — линия, которую можно провести вдоль конца дополнительной полуплоскости атомов для краевой дислокации, и вдоль центра спирали в винтовой дислокации.

Литье (пластмасс) — придание определенной формы пластичному материалу путем заполнения формы под давлением при повышенной температуре.

Люминесценция — эмиссия видимого света в результате перехода электронов из возбужденного в основное состояние.

М

Магнетон Бора (μ_B) — фундаментальная единица атомного магнитного момента; $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$.

Магнитная восприимчивость (χ_m) — коэффициент пропорциональности между намагниченностью M и напряженностью магнитного поля H .

Магнитная индукция (B) — векторная величина, показывающая, с какой силой магнитное поле

действует на заряд, движущийся в этом поле. Является основной силовой характеристикой магнитного поля в точке, аналогичной вектору напряженности электрического поля.

Магнитная индукция насыщения (намагниченность насыщения) B_s , M_s — максимальная магнитная индукция (или намагниченность) в ферромагнитных и ферримагнитных материалах.

Магнитомягкие материалы — ферромагнитные и ферримагнитные материалы, в которых наблюдается небольшая гистерезисная петля в координатах B – H . Они могут относительно легко намагничиваться и размагничиваться.

Магнитотвердые материалы — ферромагнитные или ферримагнитные материалы, обладающие большой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью; обычно используются для создания постоянных магнитов.

Макромолекула — огромная молекула, состоящая из тысяч атомов.

Мартенсит — метастабильная фаза железа, перенасыщенная углеродом; получается путем бездиффузионного (атермического) превращения аустенита.

Матрица (фаза матрицы) — микроструктурный компонент в композитах или двухфазных сплавах, который образует непрерывную среду, полностью окружающую другую (диспергированную) фазу.

Межгранулярная коррозия — коррозия, происходящая преимущественно по границам зерен в поликристаллических материалах.

Межгранулярное разрушение — разрушение поликристаллических материалов, происходящее путем распространения трещины по границам зерен.

Межузловая диффузия — механизм диффузии, при котором перемещение атомов происходит из одного междоузлия в другое.

Межузловой твердый раствор — твердый раствор, в котором относительно небольшие количества атомов занимают положения в междоузлиях между основными атомами основного вещества и растворителем.

Межфазная диффузия — диффузия атомов одного металла в другой металл.

Металл — электроположительные элементы и сплавы на основе этих элементов. Электронная структура металлов характеризуется неполным заполнением электронных зон.

Металлическая связь — первичная межатомная связь, основанная на неориентированном распределении нелокализованных валентных электронов («море электронов») между всеми атомами в твердом металлическом веществе.

Метастабильный — находящийся в неравновесном состоянии, которое может сохраняться длительное время.

Механика разрушения — метод анализа процесса разрушения, основанный на определении уровня напряжений, при котором ранее существовавшие трещины известных размеров начинают распространяться в материале, приводя к его разрушению.

Микроскопия — исследование микроструктурных элементов с использованием микроскопов различного типа.

Микроструктура — структурные особенности сплавов (т. е. зерен и элементов фазового состава), которые исследуются с помощью микроскопов.

Микросхема — индивидуальная интегрированная схема (чип) толщиной порядка 0,4 мм (0,015 дюйма) квадратной или прямоугольной формы с каждой стороной размером порядка 6 мм (0,25 дюйма).

Микрофотография — фотография, сделанная с помощью микроскопа и представляющая изображение микроструктуры вещества.

Микроэлектромеханическая система — большое число различных миниатюрных механических устройств, которые объединены с электрическими элементами на общей кремниевой подложке. Механические элементы представляют собой стержни, шестерни, двигатели и мембраны. В ответ на сигнал от микросенсоров электрические элементы системы реагируют, передавая сигналы микроусилительным устройствам.

Модель сложенных цепей — модель, которая описывает структуру пластин в кристаллических полимерах. Молекулярная ориентация сопровождается складыванием цепей, происходящим на поверхностях кристаллитов.

Модуль упругости (E) — отношение напряжений к деформациям, если деформации полностью упругие; мера жесткости материала.

Модуль Юнга — см. **Модуль упругости**.

Молекулярная структура (полимеров) — относительное расположение атомов в полимерной молекуле и связей между молекулами.

Молекулярная химия (полимеров) — композиционный состав, но не строение, повторяющейся единицы цепи.

Молекулярный вес — сумма атомных весов всех атомов в молекуле.

Моль — количество вещества, содержащее $6,022 \cdot 10^{23}$ атомов или молекул.

Молярность (M) — концентрация раствора, выраженная числом молей растворенного вещества в одном литре (10^3 см³) раствора.

Мономер — стабильные молекулы, из которых синтезируют полимеры.

Мутный — характеристика прозрачности, при которой свет проходит материал, рассеиваясь в нем; вследствие этого предметы видны через мутное стекло нечетко.

Мутность — непрозрачность по отношению к проходящему свету, обусловленная поглощением,

отражением и/или рассеянием падающего пучка света.

Н

Намагниченность (M) — полный магнитный момент, отнесенный к единице объема вещества. Также представляет собой меру вклада собственного магнитного поля вещества, обусловленного действием приложенного внешнего магнитного поля, в магнитную индукцию.

Наполнитель — инертное постороннее вещество, вводимое в полимер с целью улучшения или модификации его свойств.

Напряжение инженерное σ — отношение действующей в данный момент приложенной нагрузки к первоначальному сечению образца, каким оно было до начала деформирования.

Напряженность магнитного поля (H) — интенсивность внешнего магнитного поля.

Напряженный бетон — бетон, в котором с помощью стальной проволоки или стержней созданы сжимающие напряжения.

Ненасыщенный — термин, характеризующий углеродные атомы, которые образуют двойные или тройные ковалентные связи, и поэтому не участвуют в максимально возможном — четыре — числе связей с другими атомами.

Насыщенный — термин, используемый для обозначения атома углерода, который образовал четыре одиночные ковалентные связи с другими атомами.

Нежелезистые сплавы — металлические сплавы, в которых железо *не* является основным компонентом

Некристаллический — состояние твердого вещества, в котором отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Иногда это понятие обозначают синонимическими терминами — аморфный или *стеклообразный*.

Нержавеющая сталь — стальной сплав, хорошо противостоящий коррозии в различных средах. Основным элементом, способствующим антикоррозионным свойствам материала, — хром, концентрация которого должна быть не меньше 11 %вес. Возможно также использование в нержавеющих сталях в качестве легирующих элементов никеля и молибдена.

Несовершенство — отклонения от идеально совершенной структуры; этот термин обычно используется для характеристики кристаллических материалов, в которых наблюдаются отклонения от регулярного атомного/молекулярного порядка упаковки и/или разрывы сплошности.

Нестационарная диффузия — процесс диффузии, при котором в некотором объеме происходит накопление или отток диффундирующего вещества. В этом случае диффузионный поток зависит от

времени.

Неупругая деформация — зависящая от времени обратимая (не сохраняющаяся постоянно) деформация.

Нижняя критическая температура — температура, при которой в равновесных условиях аустенитная структура стальных сплавов полностью распадается на фазы феррита и цементита.

Нодулярный чугун — см. **Пластичный чугун**.

Нормализация — для сплавов на основе железа: аустенизация выше верхней критической температуры с последующим охлаждением на воздухе. Целью такой термической обработки является повышение пластичности материала путем измельчения зерен.

Нуклеация — начальная стадия фазового перехода, состоящая в образовании мелких зародышей новой фазы, которые затем могут расти.

О

Обжиг — высокотемпературная обработка, повышающая плотность и прочность керамических изделий.

Обозначение режима обработки — кодовое буквенно-цифровое обозначение механической и/или термической обработки, которой подвергался металлический сплав.

Обратное напряжение — изолирующее напряжение в $p-n$ полупроводниковом диоде; электроны перетекают к p -стороне контакта.

Обуглероживание — процесс, при котором концентрация углерода в поверхностных слоях углерода повышается вследствие диффузии углерода из окружающего пространства.

Объемно-центрированная кубическая решетка — стандартная структура кристаллического тела, наблюдаемая в некоторых металлических элементах.

Огнеупорный материал — металл или керамика, которые достаточно долго могут выдерживать воздействие очень высоких температур повреждений или плавления.

Окисление — удаление одного или нескольких электронов из атома, иона или молекулы.

Октаэдрическая позиция — положение иона в кристалле, когда он имеет шесть ближайших соседей противоположного знака. Если представить ионы сферами, то октаэдр (двойная пирамида) образуется линиями, соединяющими центры соседних сфер.

Оптические волокна — тонкие (диаметром 5–10 мкм) нити, изготовленные из кремния исключительно высокой степени очистки, через которые передается информация с помощью фотонов (светового излучения).

Основное состояние — заполненные нормальные

энергические состояния электронов, из которых возможны переходы в возбужденные состояния.

Остаточная индукция B_r — величина остаточной магнитной индукции в ферромагнитных и ферри-магнитных материалах, остающаяся после снятия внешнего магнитного поля.

Остаточные напряжения — напряжения, которые сохраняются в материале при отсутствии внешнего механического воздействия или градиентов температуры.

Отжиг — обобщенный термин, характеризующий процессы термической обработки, при которых изменяется микроструктура, а следовательно, свойства материала. «Отжиг» часто используют для описания процесса термической обработки металла, предварительно подвергнутого механическому воздействию при низкой температуре, которая способствует размягчению материала с целью его рекристаллизации.

Относительная магнитная восприимчивость (μ_r) — отношение магнитной восприимчивости некоторого вещества к магнитной восприимчивости вакуума.

Отпущенный мартенсит — микроструктура сплава, получаемая в результате отпуска мартенситной стали. Эта структура образована исключительно мелкими и равномерно распределенными частичками цементита, диспергированного в непрерывной фазе α -феррита. При таком процессе значительно возрастает пластичность материала.

Отражение — изменение направления светового потока на границе двух сред.

П

Пайка — технология соединения металлов, в которой для образования связи используется припой (металл) в виде порошка с температурой плавления либо ниже $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($800\text{ }^{\circ}\text{F}$), либо выше $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($800\text{ }^{\circ}\text{F}$)¹.

Парамагнетизм — относительно слабая форма магнетизма, возникающая вследствие частичной ориентации первоначально разупорядоченных атомных магнитных моментов приложенным магнитным полем.

Параметры решетки — комбинация размеров — длин ребер и углов между осями единичной кристаллической ячейки, определяющая ее геометрическую форму.

¹ В английском языке используются два различных термина — для низкотемпературной пайки — *soldering*, и для высокотемпературной пайки — *brazing*; поэтому в приведенном определении проведено разделение на область температур ниже и выше $425\text{ }^{\circ}\text{C}$. Российский ГОСТ 21547–76 не делает различия между этими двумя случаями. — *Примеч. перев.*

Пассивация — снижение химической активности в реакциях с окружающей средой с помощью использования активных металлов и сплавов, часто образующих защитное покрытие.

Пена (пенопласт) — полимерный материал, содержащий большое количество пор (подобно губке) в результате введения в него газовых пузырьков.

Первый закон Фика — соотношение, устанавливающее, что поток диффундируемого вещества пропорционален градиенту концентрации; это соотношение выполняется для процесса стационарной диффузии.

Первичная фаза — фаза, которая сосуществует наряду с эвтектическим составом.

Первичные связи — прочные связи между атомами, обладающие высокой энергией. Первичные связи могут быть ионными, ковалентными и металлическими.

Перегрев — нагревание выше равновесной температуры фазового перехода без осуществления при отсутствии превращения.

Переохлаждение — охлаждение ниже равновесной температуры фазового перехода без осуществления при отсутствии превращения.

Переход из пластического в хрупкое состояние — переход, состоящий в изменении характера разрушения материала от пластического к хрупкому, который происходит при понижении температуры в некоторых низко прочных сталях (с объемно-центрированной решеткой); температура перехода определяется при испытаниях материала по методам Шарпи и Изода.

Перитектическая реакция — обратимая реакция, происходящая при охлаждении и состоящая в том, что твердая и жидкая фазы в изотермических условиях образуют твердую фазу иного состава.

Перлит — двухфазная микроструктура, существующая в некоторых сталях и чугунах; возникает при распаде аустенита эвтектоидного состава на чередующиеся слои (ламели) α -феррита и цементита.

Периодическая таблица — расположение химических элементов в порядке возрастания их атомного веса в соответствии с периодическим изменением электронной структуры. Неметаллические элементы помещаются в дальней правой части таблицы.

Питтинг — тип локализованной коррозии, при которой коррозия происходит в очень маленьких отверстиях, образующихся в материале и распространяющихся обычно вертикально по отношению к поверхности изделия.

Пламегасители — добавки, вводимые в полимерные вещества, которые повышают стойкость материала к возгоранию.

Пластик (пластмасса) — твердый органический высокомолекулярный полимер, проявляющий

определенную жесткость при приложении внешней нагрузки. Обычно используется для изготовления изделий общего назначения. Может содержать различные добавки — наполнители, пластификаторы, пламегасители и т. п.

Пластификатор — низкомолекулярное соединение, вводимое в полимер с целью повышения его гибкости, снижения жесткости и хрупкости, что приводит к понижению температуры стеклования T_g .

Пластические деформации — деформации, сохраняющиеся в материале после снятия внешней нагрузки. Они связаны с сохраняющимися смещениями атомов.

Пластическое разрушение — характер разрушения, при котором перед разрывом развиваются значительные пластические деформации.

Пластичность — мера способности материала создавать большие пластические деформации до момента разрушения; эта величина может быть выражена как процент удлинения (% EL) или процент уменьшения площади поперечного сечения (% RA) при растяжении образца.

Пластичный (шаровидный) чугун — чугун, содержащий в своем составе кремний и небольшие добавки магния и/или церия; в таком чугуне графит существует в виде зерен. Иногда его называют нодулярным (или зернистым) чугуном.

Плоскостная деформация — условие, важное для теоретических представлений механики разрушения; при деформации такого рода приложение растягивающих напряжений не приводит к возникновению деформаций как в направлении действия напряжения, так и в направлении распространения трещины; это условие выполняется в достаточно толстых пластинах, так что деформации в направлении, перпендикулярном их поверхности, отсутствуют.

Плотность дислокаций — полная длина всех дислокаций в единице объема материала; иногда под этим понимают число дислокаций, пересекающих единичную площадь статистически выбранного сечения в теле.

Плотность магнитного потока (B) — магнитное поле, созданное в веществе при приложении к нему внешнего магнитного поля.

Податливость — способность материала поглощать энергию при упругих деформациях.

Подвижность (электронов μ_e и дырок μ_h) — коэффициент пропорциональности между скоростью перемещения носителей и величиной приложенного электрического поля; является мерой легкости, с которой движутся заряды.

Показатель преломления (индекс рефракции) (n) — отношение скоростей распространения света в вакууме и в данной среде.

Полевые транзисторы МОП (MOS) — металлоксидные кремниевые полевые транзисторы или элементы интегральных схем.

Ползучесть (крип) — накопление во времени необратимой деформации, развивающейся при приложении напряжения: для большинства материалов явление ползучести становится существенным лишь при повышенных температурах.

Поликонденсация (или реакция ступенчатой полимеризации) — образование полимерной макромолекулы с помощью межмолекулярных реакций, обычно с образованием низкомолекулярных побочных продуктов, таких как вода.

Поликристаллический — характеристика кристаллического материала, который состоит из более чем одного кристалла или зерна.

Полимер — химическое соединение (обычно органическое), высокого молекулярного веса, образованное цепочкой повторяющихся единиц.

Полиморфизм — способность твердого материала образовывать более чем одну кристаллографическую структуру.

Полный отжиг — для сплавов на основе железа: аустенизация с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Полупроводник — неметаллический материал, в котором все вакансии при 0 К заполнены, а запрещенная зона сравнительно узкая. Электропроводность полупроводников при комнатной температуре составляет от 10^{-6} до 10^4 (Ом \cdot м) $^{-1}$.

Полупроводники n -типа — полупроводники, в которых основным носителем заряда, ответственным за прохождение электрического тока, являются электроны; обычно источником избыточных электронов служат донорные примеси.

Полупроводники p -типа — полупроводники, в которых основным носителем заряда, ответственным за прохождение электрического тока, являются дырки; обычно источником дырок служат акцепторные примеси.

Поляризация (P) — полный электрический дипольный момент, отнесенный к единице объема диэлектрического материала. Представляет собой меру вклада собственно диэлектрика в полное диэлектрическое смещение.

Поляризация (ионная) — поляризация, возникающая в результате смещения анионов и катионов в противоположных направлениях.

Поляризация (ориентационная) — поляризация, возникающая при ориентации (вследствие вращения) постоянных электрических дипольных моментов под воздействием электрического поля.

Поляризация (при коррозии) — смещение электродного потенциала по сравнению с его равновесным значением под влиянием электрического тока.

Поляризация (электронная) — в атоме: смещение центра отрицательно заряженного электронного облака относительно положительно заряженного ядра под воздействием электрического тока.

Полярная молекула — молекула, в которой существует постоянный электрический диполь вследствие асимметричного распределения положительных и отрицательных зарядов.

Порошковая металлургия — технология получения изделий заданной формы компактизацией металлических порошков с последующим уплотнением, достигаемой при термической обработке.

Постоянная Больцмана (k) — характеристика тепловой энергии, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/(атом·К), ($8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/(атом·К)). См. также **Газовая постоянная**.

Постоянная Планка (h) — универсальная константа, равная $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Энергия фотонов равна произведению постоянной Планка на частоту излучения.

Правило Матиссена — полное электрическое сопротивление металла равно сумме вкладов, связанных с температурой, наличием примесей и холодной обработкой материала.

Правило рычага — математическое выражение типа уравнения (10.16) или (10.26), которое позволяет определять состав фаз в равновесной двухфазной системе.

Правило смещения — свойства многокомпонентных сплавов могут быть определены как средневзвешенная величина свойств индивидуальных компонент (обычно рассчитываемая по их объемной доле).

Правило фаз Гиббса — для системы, находящейся в равновесии, правило фаз Гиббса (уравнение (10.16)) устанавливает соотношение между числом сосуществующих фаз и числом внешних определяющих параметров.

Предел пропорциональности — точка на зависимости деформации от напряжения, до которой сохраняется прямая пропорциональность между этими величинами.

Предел прочности — максимальное инженерное напряжение, которое измеряется до разрушения образца. Часто называется также *прочностью при растяжении*.

Предел прочности при изгибе ($\sigma_{\text{из}}$) — напряжение, при котором образец разрушается в условиях действия изгибающей нагрузки.

Предел растворимости — максимальная концентрация растворяемого вещества, которое может быть введено в растворитель без образования новой фазы.

Предел текучести (σ_y) — напряжение, при котором появляются небольшие, но вполне заметные пластические деформации; обычно за предел те-

кучести принимается напряжение, при котором деформации составляют 0,002.

Предел усталости — максимальный уровень амплитуды напряжения, при котором материал не разрушается под воздействием неограниченно большого числа циклов нагружения.

Преломление (рефракция) — изменение направления движения светового луча при переходе из одной среды в другую; определяется различием скоростей распространения света в разных средах.

Препрег — заранее пропитанный полимерным связующим, а затем слегка подсушенный материал, армированный непрерывным волокнистым наполнителем.

Привитой сополимер (графтсополимер) — сополимер, в котором боковые ветви одной цепи, образованной одним гомополимером, присоединяются (прививаются) к основной цепи, образованной другим гомополимером.

Принцип запрета Паули — постулат, согласно которому в одном отдельном атоме в одном и том же энергетическом состоянии могут находиться не более двух электронов, причем их спины должны быть противоположно направлены.

Проводимость (σ) — коэффициент пропорциональности между плотностью тока и приложенным электрическим полем; представляет собой меру, характеризующую способность материала проводить электрический ток.

Прозрачность — характеристика материала, через который проходит световой поток, в случае относительно низкого поглощения, рассеяния и отражения света, так что объекты, рассматриваемые через прозрачное стекло, видно вполне отчетливо.

Просвечивающая электронная микроскопия — вид микроскопического анализа, при котором электроны создают изображение, проходя насквозь через исследуемый объект; метод позволяет изучать внутреннее строение вещества с большим увеличением.

Принцип комбинированного действия — предположение, часто оказывающееся справедливым, говорящее о том, что новые свойства, улучшенные характеристики материала, лучшая комбинация свойств и/или более высокий уровень свойств могут быть достигнуты рациональным совмещением двух или большего числа материалов.

Прокатка — технологическая операция при обработке металлов, состоящая в том, что уменьшается толщина листовых заготовок; использование рифленых валков позволяет придать заготовке определенный рельеф.

Промежуточный твердый раствор — твердый раствор или фаза, область составов которой не доходит до какого-либо чистого компонента системы.

Проницаемость магнитная (μ) — коэффициент пропорциональности между полями B и H . Значение проницаемости в вакууме $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6}$ Генри/м.

Процесс отжига — технологическая операция, состоящая в отжиге материала (обычно стальных сплавов в форме листов или проволоки), деформированного на холоде, при температурах ниже нижней критической (эвтектоидной) температуры.

Прозвектоидный феррит — первичный феррит, который сосуществует с перлитом в сплавах гипозвектоидного состава.

Прозвектоидный цементит — первичный цементит, который сосуществует с перлитом в сплавах гиперэвтектоидного состава.

Прядение — процесс формования волокон. Множество элементарных волокон получают при продавливании расплавленного полимера или раствора через маленькие отверстия.

Прямое напряжение — напряжение, приложенное к p - n переходу, при котором электроны перемещаются к n стороне контакта.

Пьезоэлектрик — диэлектрический материал, поляризация которого возникает под воздействием внешней силы.

Р

Работа разрушения — мера энергии, которую материал может поглощать до его разрушения; определяется по площади под деформационной кривой — зависимостью напряжения от деформации при растяжении образца.

Рабочая точка (в стеклах) — температура, при которой стекло легко деформируется; соответствует вязкости порядка 10^3 Па·с (10^4 Пуаз).

Равновесие (фазовое) — состояние системы, при котором характеристики составляющих систему фаз остаются неизменными неограниченно долгое время. Свободная энергия в равновесном состоянии минимальна.

Разветвленный полимер — полимер, в котором молекулярная структура образована цепями, отходящими от основной линейной цепи.

Разложение напряжений — приложенные к среде растягивающие или сжимающие напряжения могут быть разложены на сдвиговые компоненты, действующие в плоскости в определенных направлениях.

Размер зерен — средняя величина диаметра зерен, определенная статистическими методами по случайной выборке сечений.

Разрушение — разрыв образца, обычно сопровождаемый значительной пластической деформацией; часто ассоциируется с разрушением образца как следствие его ползучести.

Разрыв (цепи) — процесс деструкции полимеров, при котором под действием облучения или нагревания разрываются химические связи основной цепи.

Растворитель — один из компонентов или элементов в растворе, концентрация которого больше, чем другого компонента, представляющего собой растворимое вещество.

Растворяемое вещество — один из компонентов или элементов в растворе, концентрация которого меньше, чем другого компонента.

Расходуемый (защитный) анод — активный металл или сплав, который подвергается коррозии в первую очередь, тем самым защищая другой металл или сплав, с которым он связан электрическим контактом.

Расчетное напряжение (σ_d) — произведение расчетного значения уровня напряжения (вызванного действием максимальной приложенной нагрузки) на коэффициент запаса (величина которого больше единицы); это понятие используется для оценки возможности нежелательного разрушения изделия.

Реактопласт (термореактивный полимер) — полимер, который после сшивания (или отверждения), происходящего вследствие химических реакций, при последующем нагревании не плавится и не размягчается.

Рекристаллизация — образование новых свободных от деформации зерен, разрушенных в процессе холодной обработки материала; обычно для осуществления этого процесса требуется термическая обработка.

Релаксационная частота — величина, обратная минимальному времени переориентации электрических диполей в переменном электрическом поле.

Релаксация напряжений — термообработка, направленная на устранение остаточных напряжений.

Релаксационный модуль $E_r(t)$ — в вязкоупругих полимерах: зависящий от времени модуль упругости; определяется в эксперименте, в котором измеряются напряжения, убывающие во времени, и вычисляется как отношение напряжения, сохраняющегося через некоторое время после начала релаксации (обычно через 10 с), к деформации.

Решетка — регулярная укладка в кристалле, образующая правильные геометрические фигуры.

Рост зерен — процесс увеличения средних размеров зерен в поликристаллических материалах; в большинстве случаев для осуществления роста зерен необходимо использование повышенных температур.

Рост (частиц) — процесс увеличения размера частиц новой фазы в ходе фазового перехода, происходящий вслед за нуклеацией.

Ряд электродвижущих сил — последовательность металлических элементов, построенная в соответствии со стандартными значениями их потенциалов в электрохимической ячейке.

С

Самовнедрение — явление, состоящее в том, что атом или ион основного вещества занимает место в междоузлии решетки.

Самодиффузия — миграция атомов в чистом веществе.

Сварка — технология соединения металлов, при которой в области соединения происходит расплавление соединяемых деталей. Для улучшения качества соединения могут использоваться добавки посторонних металлов.

Сварочное разрушение — при коррозии: межгранульная коррозия, происходящая в областях, примыкающих к сварочному шву в некоторых нежелезных сталях.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен — полиэтилен с исключительно высоким молекулярным весом (порядка $4 \cdot 10^6$ г/моль). Такой полимер отличается высоким сопротивлением ударным нагрузкам, абразивной стойкостью и низким коэффициентом трения.

Сверхпроводимость — явление, наблюдаемое в некоторых веществах: полное исчезновение электрического сопротивления при температурах, приближающихся к 0 К.

Сверхстарение — при дисперсионном старении: старение, при котором прочность и твердость материала переходят за точку максимума.

Светодиод — полупроводниковый *p-n* диод, при приложении положительного напряжения к которому происходит рекомбинация электронов, сопровождаемая излучением света.

Свободная энергия — термодинамический параметр, являющийся функцией как внутренней энергии, так и энтропии (т. е. степени неупорядоченности) системы. В равновесном состоянии свободная энергия достигает минимума.

Свободный электрон — электрон, возбужденный до энергии, превышающей энергию Ферми (в случае полупроводников и изоляторов — электрон, перешедший в зону проводимости); существование таких электронов обеспечивает электропроводность материала.

Свойство — характеристика материала, отражающая реакцию материала на конкретное внешнее воздействие.

Сдвиг — смещение (скольжение) параллельных слоев тела относительно друг друга при приложении внешней нагрузки в направлении, параллельном этим слоям.

Сдвиговое напряжение (τ) — усилие, действующее при сдвиговых деформациях, деленное на площадь, на которой действует это усилие.

Сегнетоэлектрик (ферроэлектрик) — диэлектрический материал, в котором возможна поляризация в отсутствие электрического поля.

Селективное выщелачивание — тип коррозии, при которой один из элементов в сплаве преимущественно растворяется в окружающей среде.

Серый чугун — чугун, легированный добавками кремния, в котором углерод существует в форме хлопьев (чешуек).

Сетчатый полимер — полимер, образованный полифункциональными мономерами с тремя или большим числом активных ковалентных связей, что приводит к формированию трехмерных молекул.

Синдиотактический — тип конфигурации полимерной цепи (в стереоизомерах), при которой происходит регулярное чередование в расположении боковых групп относительно основной цепи.

Система: 1) рассматриваемая часть объема материала; 2) серия возможных сплавов, состоящих из одних и тех же компонентов.

Система скольжения — комбинация кристаллографических плоскостей и кристаллографических направлений в этих плоскостях, по которым осуществляется скольжение (т. е. перемещение дислокаций).

Сканирующая зондовая микроскопия — метод микроскопии, в котором не используется свет. Очень маленький и острый зонд осуществляет сканирование небольшого участка поверхности образца; при этом по электронному взаимодействию с зондом отслеживаются отклонения поверхности образца от плоскости. В результате формируется топографическая карта поверхности образца в нанометровом масштабе.

Сканирующая электронная микроскопия — метод микроскопического анализа, при котором изображение создается с помощью пучка электронов, сканирующего поверхность образца; изображение создается отраженными лучами. Позволяет осуществить исследование поверхности и/или микроструктуры с большим увеличением.

Скольжение — пластические деформации, происходящие в результате движения дислокаций; также под этим понимается взаимное перемещение двух соседних слоев материала.

Скорость превращения — величина, обратная времени, необходимого для осуществления половины превращения.

Скорость распространения коррозии — уменьшение толщины материала во времени в результате коррозии; обычно выражается в миллидюймах в год или миллиметрах в год.

Слоистые композиты (ламинаты) — многослойные листовые материалы, в которых каждый слой имеет свою преимущественную ориентацию, в которой прочность такого слоя максимальна; листы укладываются друг на друга таким образом, чтобы направления максимальной прочности не совпадали; таким образом ламинат в целом оказывается изотропным материалом в плоскости листов.

Смешанные дислокации — дислокации, которые обладают чертами как краевых, так и винтовых дислокаций.

Собственный полупроводник — материал, полупроводниковые свойства которого проявляются в чистом веществе в отсутствие примесей; его свойства зависят только от температуры и ширины запрещенной зоны.

Соотношение Пиллинга-Бедворта — отношение объема оксида металла к объему металла; используется для оценки того, будет ли образующийся при окислении оксид защищать металл от дальнейшего окисления.

Сополимер — полимер, образованный двумя или большим числом различных повторяющихся единиц в макромолекулярной цепи.

Спекание — соединение частиц порошкообразного материала путем взаимной диффузии с последующим обжигом при высокой температуре.

Сплав — металлический материал, состоящий из двух или большего числа химических элементов.

Стабилизатор — добавка к полимеру, противодействующая процессам его разложения.

Стандартная полуячейка — электрохимическая ячейка, состоящая из чистого металла, погруженного в 1 М водный раствор его ионов и электрически связанная со стандартным водородным электродом.

Стальной сплав — сплав на основе железа, в котором имеются заметные концентрации легирующих элементов (иных, нежели углерод или остаточные количества Mn, S или P). Такие легирующие элементы добавляют с целью улучшения механических свойств или сопротивления коррозии.

Статистический сополимер — полимер, в котором два различных типа повторяющихся единиц произвольным образом распределены вдоль молекулярной цепи.

Стационарная диффузия — условия диффузии, при которых не происходит накопления или расхода вещества в данном объеме. В этом случае диффузионный поток постоянен во времени.

Стеклокерамика — мелкокристаллический керамический материал, который формируется как стекло и затем кристаллизуется.

Степень полимеризации — среднее число повторяющихся единиц в полимерной цепи.

Стереои́зомерия — изомерия в полимерах, состо-

ящая в том, что боковые группы, присоединенные к основной цепи, располагаются относительно основной цепи в правильном порядке, но различным образом.

Стехиометрия — для ионных соединений: соотношение, в котором число катионов и анионов строго равно друг другу в соответствии с химической формулой соединения.

Строительные (структурные) глиняные изделия — изделия из керамических материалов, прежде всего, из глин, в которых важна конечная форма, например, кирпичи, черепица, трубы и т. п.

Структура — характер расположения внутренних компонентов вещества: электронная структура (на субатомном уровне), кристаллическая структура (на атомном уровне) и микроструктура (на микроскопическом уровне).

Структурные композиты — композиционные материалы, свойства которых зависят от геометрической формы конечной структуры изделия. Два подкласса таких материалов — это слоистые композиты (ламинаты) и сэндвичевые панели

Сфероидизация — способ термообработки металлов путем выдержки при температуре несколько меньшей температуры эвтектоида, приводящей к образованию сфероидитной микроструктуры.

Сфероидит — микроструктурный элемент, существующий в некоторых сталях; представляет собой частицы цементита почти сферической формы в матрице, образованной α -ферритом. Получается в результате соответствующей термообработки при повышенных температурах перлита, бейнита или мартенсита. Относительно мягкий компонент материала.

Сферолит — структура полимера, построенная из ленточных кристаллитов (ламелей), расходящихся от общего центра, в котором происходила нуклеация; кристаллиты разделены аморфными областями.

Сшитый полимер — полимер, в котором соседние линейные макромолекулярные цепи соединены между собой в различных точках ковалентными связями.

Сырое керамическое изделие — керамическое изделие, сформированное прессованием частичек, затем высушенное, но не обожженное.

Сэндвичевая панель — тип структурного композита, состоящий из двух жестких и прочных листов, между которыми помещается центральный слой, изготовленный из легкого материала.

Т

Твердость — мера сопротивления материала деформациям, оцениваемая по вдавливанию в поверхность индентора или по абразивному износу.

Твердый раствор — однородная кристаллическая фаза, содержащая в своем составе два или большее количество индивидуальных химических компонент. Возможно существование твердых растворов двух типов — внедрения и замещения.

Твердый раствор замещения — твердый раствор, в котором атомы растворяемого вещества заменяют, или замещают атомы основного компонента.

Текущесть — осуществление возможности развития пластических деформаций.

Температура Кюри (T_C) — температура, выше которой ферромагнитный или ферримагнитный материал становятся парамагнитными.

Температура плавления (для стекол) — температура, при которой вязкость материала достигает уровня 10 Па·с (100 Пуаз).

Температура размягчения (стекла) — максимальная температура, до которой стеклянное изделие сохраняет свою форму без необратимых деформаций. Этой точке отвечает уровень вязкости порядка $4 \cdot 10^6$ Па·с ($4 \cdot 10^7$ Пуаз).

Температура стеклования (T_g) — температура, при которой в процессе охлаждения некристаллический керамический материал или полимер переходят из переохлажденного жидкого состояния в состояние твердого стекла.

Температурные напряжения — остаточные напряжения, появляющиеся в материале вследствие изменений температуры.

Температурный (термический) удар — разрушение хрупкого материала под действием напряжений, которые возникают при быстром изменении температуры.

Термическая усталость — вид усталостного разрушения, при котором циклические напряжения создаются меняющимися температурными напряжениями.

Термически активированное превращение — реакция, скорость которой зависит от температурных флуктуаций; атомы, энергия которых превышает энергию активации, самопроизвольно претерпевают химические реакции или переходы.

Термический отпук — метод повышения прочности стеклянных изделий, состоящий в создании остаточных сжимающих напряжений на наружной поверхности изделия путем соответствующего режима термической обработки.

Термообработка раствора — процесс, при котором происходит образование твердого раствора путем растворения выделившихся частиц. Часто при быстром охлаждении из области повышенных температур при этом образуется пересыщенный метастабильный раствор.

Термопласт (термопластичный полимер) — частично кристаллический полимерный материал, который размягчается при нагревании и становится твердым при охлаждении. В размягченном

состоянии такой полимер может перерабатываться методами экструзии или литья под давлением.

Термопластичный эластомер — сополимер, который, будучи по своей природе термопластом, проявляет свойства эластомера. При комнатной температуре одни из входящих в его состав типов блоков мономерных единиц, находящихся на концах цепи, кристаллизуются и тем самым, выполняют функции физических поперечных сшивок.

Тест Джомини на закаляемость — стандартизованный лабораторный метод испытаний, предназначенный для оценки восприимчивости сплавов на основе железа к закаляемости.

Тетраэдрическая позиция — положение иона в плотноупакованной кристаллической структуре, когда у него имеются четыре ближайших соседа противоположного знака.

Точечный дефект — дефект кристаллической структуры материала, связанный с одним или, самое большее, с несколькими атомами.

Точка отжига (для стекол) — температура, при которой в течение примерно 15 мин устраняются остаточные напряжения; эта точка соответствует вязкости стекла порядка 10^{12} Па·с (10^{13} Пуаз).

Точка предела деформируемости (в стеклах) — максимальная температура, при которой стекло разрушается без заметных пластических деформаций. Соответствует вязкости порядка $3 \cdot 10^{13}$ Па·с ($3 \cdot 10^{14}$ Пуаз).

Транс — приставка, которая определяет характер структуры полимерной цепи. В некоторых ненасыщенных углеродных цепях боковые атомы или группы атомов в повторяющихся мономерных единицах могут располагаться по одну или прямо противоположную (отличающуюся на 180°) сторону от двойной связи. В *транс*-структурах две такие группы располагаются на противоположных сторонах от основной цепи (например, в *транс*-изопрене).

Трансверсальное (поперечное) направление — направление, которое перпендикулярно продольному направлению или направлению вдоль длины образца.

Трансзернистое (транскристаллитное) разрушение — тип разрушения кристаллических материалов, при котором трещина распространяется по границам зерен.

Трехфункциональный — характеристика мономера, который при различных реакциях может образовывать три ковалентные связи.

У

Углерод-углеродный композит — композиционный материал, состоящий из непрерывных углеродных волокон, армирующих углеродную матрицу. Матрица представляет собой полимер,

который вследствие пиролиза образовал углерод.

Удельная прочность — отношение предела прочности при растяжении к удельному весу материала.

Удельная теплоемкость (C_p , C_v) — величина теплоты, необходимой для увеличения температуры моля вещества на один градус.

Удельное сопротивление (ρ) — величина обратная проводимости; является мерой способности материала сопротивляться прохождению через него электрического тока.

Удельный модуль (удельная жесткость) — отношение модуля упругости к удельному весу материала.

Упрочнение поверхности — упрочнение наружной поверхности («оболочки») стального изделия путем обуглероживания или азотирования; этот процесс используется для повышения износостойкости и усталостной прочности.

Упрочнение при старении — см. **Дисперсионное упрочнение**.

Упрочнение путем образования твердого раствора — увеличение прочности и жесткости материала путем образования твердого раствора. Присутствие постороннего вещества ограничивает подвижность дислокаций.

Упругие деформации — деформации, не сохраняющиеся в материале, т. е. полностью обратимые после снятия внешней приложенной нагрузки.

Упругое восстановление — процесс устранения обратимых деформаций, происходящий после снятия внешней механической нагрузки.

Усталостная коррозия — тип разрушения, обусловленный совместным влиянием периодической нагрузки и воздействием химических реагентов.

Усталостная прочность — максимальный уровень амплитуды напряжения, при котором материал не разрушается под воздействием некоторого заданного числа циклов нагружения.

Усталость — разрушение, происходящее при сравнительно низких напряжениях, которые циклически изменяются во времени.

Усы (вискеры) — очень тонкие высококачественные монокристаллы с исключительно большим отношением длины к диаметру; усы используются как армирующие элементы в некоторых композиционных материалах.

Ф

Фаза — однородная часть системы, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами.

Фазовая диаграмма — графическое изображение соотношения между внешними факторами (например, температурой и, иногда, давлением),

составом систем и областями фазовой устойчивости, обычно в равновесных условиях.

Фазовые переходы — изменение числа и/или характера фазового состояния микрокомпонент, образующих структуру сплава.

Ферромагнетизм — явление постоянной и большой намагниченности, наблюдаемое для некоторых керамических материалов. Оно обусловлено антипараллельной ориентацией и неполной взаимной компенсацией магнитных моментов.

Феррит (в керамиках) — керамические оксиды, состоящие как из двухвалентных, так и трехвалентных катионов (например, Fe^{2+} и Fe^{3+}), некоторые из которых обладают ферромагнитными свойствами.

Феррит (в железе) — железо, образующее объемно-центрированную кубическую решетку; термин также применяется к железу и сплавам на его основе, образующим такую решетку.

Ферромагнетизм — явление постоянной и большой намагниченности, обнаруживаемое в некоторых металлах (например, железе, никеле и кобальте), которое обусловлено параллельной ориентацией соседних магнитных моментов.

Флуоресценция — люминесценция, которая происходит после возбуждения электронов, в течение времени, много меньшего одной секунды.

Фонон — единичный квант колебательной (звуковой), или упругой, энергии в твердом теле.

Фосфоресценция — люминесценция, продолжающаяся в течение времени, превышающем одну секунду после возбуждении электронов.

Фотон — квант электромагнитной энергии.

Фотопроводимость — проводимость электрического тока, возникающая вследствие возбуждения электронов фотонами при поглощении света веществом.

Функциональность — число ковалентных связей, которые может образовать мономер при реакциях с другими мономерами.

Х

Холодная обработка — пластические деформации металлов, осуществляемые при температурах, лежащих ниже его температуры рекристаллизации.

Хрупкое разрушение — разрушение, происходящее путем быстрого распространения трещины без значительных макроскопических деформаций.

Ц

Цвет — визуальное восприятие, обусловленное наложением световых волн, воспринимаемых глазом.

Цемент — материал (обычно принадлежащий к

группе керамик), в котором посредством химических реакций образуются связи между частичками с формированием монолитной структуры. В водных цементах образование такой структуры происходит через реакцию гидратации с участием воды.

Цементит — карбид железа Fe_3C .

Цис — приставка, которая определяет характер структуры полимерной цепи. В некоторых ненасыщенных углеродных цепях атомы в повторяющихся мономерных единицах, боковые атомы или группы атомов могут располагаться по одну или прямо противоположную (отличающуюся на 180°) сторону от двойной связи. В *цис*-структурах две такие группы располагаются по одну сторону от основной цепи (например, в *цис*-изопрене).

Ч

Черные сплавы — сплавы на основе железа, в которых углерод является основным легирующим элементом.

Чугун — сплавы на основе железа, в которых содержание углерода превышает максимальную растворимость аустенитной фазы при эвтектической температуре. В большинстве используемых в технике чугунов содержание углерода лежит между 3,0 и 4,5 %вес., а содержание кремния между 1 и 3 %вес.

Ш

Шликерное литье — технология формования изделий из керамических материалов. Состоит в том, что суспензия твердых частиц в воде заливается в пористую форму. По мере удаления воды на стенках формы образуется твердый слой, который в итоге приобретает требуемую форму готового изделия.

Э

Эвтектическая реакция — реакция, при которой при охлаждении материала происходит изотермическое обратимое превращение жидкой фазы в две тесно перемешанные между собой твердые фазы.

Эвтектическая структура — двухфазная микроструктура, образующаяся при отверждении жидкости эвтектического состава; эти фазы сосуществуют в виде чередующихся ламелярных слоев.

Эвтектическая фаза — одна из двух фаз, которые сосуществуют в эвтектической структуре.

Эвтектоидная реакция — реакция, при которой при охлаждении материала происходит изотермическое обратимое превращение одной твердой

фазы в две новые тесно перемешанные между собой твердые фазы.

Экструзия — технологический процесс формования, в котором материал под воздействием внешней силы продавливается через головку или насадку.

Эластомер — полимерный материал, в котором могут развиваться большие обратимые деформации.

Электрический диполь — см. **Диполь (электрический)**.

Электрическое поле — градиент электрического потенциала.

Электролит — раствор, через который может проходить электрический ток, обусловленный движением ионов.

Электролюминесценция — излучение видимого света, происходящее в *p-n* переходах при приложении положительного напряжения.

Электрон-вольт — единица энергии, обычно используемая для описания атомных и субатомных систем. Один электрон-вольт равен энергии, затрачиваемой электроном при перемещении между разностью потенциалов, равной одному вольту.

Электронная конфигурация — характер заполнения электронами их возможных состояний в атоме.

Электронный уровень — одно из возможных квантованных энергетических состояний, доступных для электрона. Для атома каждое такое состояние характеризуется набором из четырех квантовых чисел.

Электронейтральность — состояние, при котором имеется строго одинаковое количество положительных и отрицательных электрических зарядов (ионов или электронов), что обеспечивает электрически нейтральное состояние.

Электроотрицательность — термин, относящийся к атомам, которые склонны принимать валентные электроны. Также используется для характеристики неметаллических элементов.

Электропозитивность — термин, относящийся к атомам, которые склонны отдавать валентные электроны. Также используется для характеристики неметаллических элементов.

Элементарная ячейка — базовый элемент кристаллической структуры вещества. Описывается в терминах положения атомов (или ионов) в объеме параллелепипеда.

Энергетическая щель — см. **Запрещенная зона**.

Энергетические зоны электронов — набор очень близко расположенных друг относительно друга энергетических состояний электронов в твердых телах.

Энергия активации (Q) — энергия, необходимая для инициирования процессов различного рода, в частности диффузии.

Энергия разрушения при ударе (ударная вязкость образцов с надрезом) — мера энергии, затрачиваемой при разрушении образцов стандартных размеров и геометрической формы, подвергаемых очень быстрому (ударному) нагружению. Для измерения этой величины используют методы испытаний по Шарпи и по Изоду. Измерение величины энергии разрушения важно для оценки условий перехода от пластичного к хрупкому механизму разрушения материала.

Энергия связи — энергия, необходимая для того, чтобы разделить два химически связанных атома. Она может быть отнесена к одному атому или к молекуле атомов.

Энергия Ферми (E_f) — в металлах: энергия, отвечающая заполненному энергетическому уровню с наибольшей энергией (при 0 К.)

Эрозионная коррозия — вид коррозии, возникающий при одновременном воздействии химических агентов и механического износа.

Эффект Холла — явление, состоящее в том, что на электроны или дырки, движущиеся в магнитном поле, воздействует сила, перпендикулярная направлению их движения; эта сила перпендикулярна не только направлению движения частиц, но и направлению действия магнитного поля.

ОТВЕТЫ НА НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ

Глава 2

- 2.4. Для $P^{5+}: 1s^2 2s^2 2p^6$
2.8. $F_A = 5,89 \cdot 10^{-10}$ Н
2.12. 73,4 % для MgO

Глава 3

- 3.1. $V_C = 1,213 \cdot 10^{-28}$ м³
3.4. $R = 0,138$ нм
3.7. Металл В; простая кубическая
3.8. а) $n = 4$ атома/единицу ячейки
б) $\rho = 7,31$ г/см³
3.13. $APF = 0,79$
3.15. а) $a = 0,437$ нм
б) $a = 0,434$ нм
3.22. Cl⁻ координаты точек 000, 100, 110, 010, 001, 101, 111, 011, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
3.25. [102]
3.28. б) $[\bar{1}00]$, [010], $[0\bar{1}0]$
3.30. Направление А: $[42\bar{2}3]$
3.35. Плоскость А: $(11\bar{1})$ или $(\bar{1}\bar{1}1)$
3.36. Плоскость Б: $(02\bar{1})$
3.40. (а) $(2\bar{1}\bar{1}0)$
3.42. (а) $LD_{100} = 1/2R\sqrt{2}$
3.43. (б) $PD_{110}(\text{Mo}) = 1,014 \cdot 10^{19}$ м⁻²
3.46. $2\theta = 45,88^\circ$
3.47. $d_{111} = 0,1655$ нм
3.48. а) $d_{211} = 0,1348$ нм
б) $R = 0,1429$ нм
3.49. $d_{200} = 0,2455$ нм, $d_{311} = 0,1486$ нм, $a = 0,493$ нм

Глава 4

- 4.3. (а) $\bar{M}_n = 49\,800$ г/моль, (в) $DP = 498$
4.5. $L = 2682$ нм; $r = 22,5$ нм
4.6. 9333 как акрилонитрильных, так и бутадиеновых повторяющихся единиц
4.9. Поливинилхлорид
4.14. $\rho_a = 0,841$ г/см³; $\rho_c = 0,946$ г/см³

Глава 5

- 5.1. $N_v/N = 4,56 \cdot 10^{-4}$
5.2. $Q_v = 1,10$ эВ/атом
5.4. (а) $Q_s = 7,70$ эВ
5.6. (а) Вакансии Li⁺; одна вакансия Li⁺ на каждый добавленный ион Ca²⁺

- 5.13. $N_{\text{Mo}} = 1,73 \cdot 10^{22}$ атом/см³
5.15. $C_{\text{Ge}} = 11,7$ %вес.
5.21. (б) $N_M = 320\,000$ зерен/дюйм²
5.ТP1. $C_{\text{Li}} = 2,38$ %вес.

Глава 6

- 6.4. $M = 4,1 \cdot 10^{-3}$ кг/ч
6.6. $t = 31,3$ ч
6.8. $t = 135$ ч
6.10. $T = 901$ К (628 °С)
6.13. $T = 900$ К (627 °С)

Глава 7

- 7.2. $l_0 = 475$ мм (18,7 дюйма)
7.4. (а) $F = 44,850$ Н (10 000 фунт-сила);
(б) $l = 76,25$ мм (3,01 дюйма)

7.6.

$$\left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0} = \frac{2A}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{3/(1-n)}} + \frac{n(n+1)}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{(n+2)(1-n)}$$

- 7.8. $F = 7800$ Н (1785 фунт-сила)
7.11 (а) $\Delta l = 0,15$ мм ($6,0 \cdot 10^{-3}$ дюйма)
(б) $\Delta d = -5,25 \cdot 10^{-3}$ мм ($-2,05210^{-4}$ дюйма)
7.12. Сталь и латунь
7.15. (б) $E = 200$ ГПа ($29 \cdot 10^6$ psi)
(в) $\sigma_y = 750$ МПа ($112\,000$ psi)
(г) $TS = 1250$ МПа ($180\,000$ psi)
(д) %EL = 11,2%
(е) $U_r = 1,40 \cdot 10^6$ Дж/м³ (210 фунт-дюйм/дюйм³)
7.16. Рис. 7.12:
 $U_r = 3,32 \cdot 10^5$ Дж/м³ (48,2 фунт-дюйм/дюйм³)
7.19. $\epsilon_T = 0,311$
7.21. Прочность = $7,33 \cdot 10^8$ Дж/м³ ($1,07 \cdot 10^5$ фунт-дюйм/дюйм³)
7.23. (а) ϵ (упругая) $\cong 0,0087$,
 ϵ (пластичная) $\cong 0,0113$
(б) $l_i = 616,7$ мм (24,26 дюйма)
7.25. $F_f = 17\,200$ Н (3870 фунт-сила)
7.26. (а) $E_0 = 265$ ГПа ($38,6 \cdot 10^6$ psi)
7.27. (б) $P = 0,144$
7.33. латунь: TS (МПа) = $80 + 2,9 \cdot HB$
 $[TS \text{ (psi)} = 13\,000 + 140 \cdot HB]$
7.35. Рис.7.12: $\sigma_w = 125$ МПа (18 000 psi)
7.ТP1. (а) $\Delta x = 3,66$ мм; (б) $\sigma = 5,50$ МПа

Глава 8

- 8.5. $\text{Cu}: |b| = 0,2556 \text{ нм}$
 8.8. (а) $\tau_{R(110)-[1\bar{1}1]} = \tau_{R(10\bar{1})-[1\bar{1}1]} = 1,63 \text{ МПа}$
 $\tau_{R(011)-[1\bar{1}1]} = 0$
 8.12. (б) $\sigma_y = 305 \text{ МПа (44 200 psi)}$
 8.15. $r_0 = 7,2 \text{ мм (0,280 дюйм)}$
 8.16. $\tau_{\text{ср}} = 6,28 \text{ МПа (910 psi)}$
 8.18. (б) $d = 0,109 \text{ мм}$
 8.23. $TS = 112,5 \text{ МПа}$
 8.27. Доля мест образования поперечных швов = 0,174
 8.ТР1. Возможно.

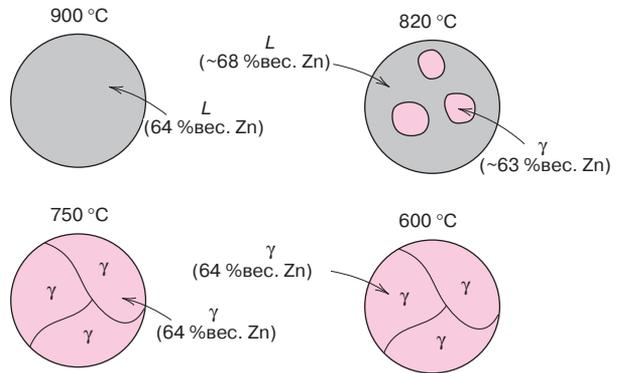
Глава 9

- 9.1. $\sigma_m = 2800 \text{ МПа (400 000 psi)}$
 9.4. Произойдет разрушение
 9.6. Необходимо контролировать, поскольку $a \geq 3,0 \text{ мм}$
 9.8. $\rho_r = 4,1 \text{ нм}$
 9.9. (б) $-100 \text{ }^\circ\text{C}$
 (в) $-110 \text{ }^\circ\text{C}$
 9.11. $N_f \approx 1 \cdot 10^7 \text{ циклов}$
 9.13. (а) $t = 30 \text{ мин;}$
 (в) $t = 27,8 \text{ ч.}$
 9.17. $\Delta\epsilon/\Delta t = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$
 9.20. (а) $Q_c = 186 200 \text{ Дж/моль}$
 9.21. $\epsilon_s = 4,31 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$
 9.ТР2. $T = 1197 \text{ К (924 }^\circ\text{C)}$

Глава 10

- 10.1. (а) $m_s = 2846 \text{ г}$
 (б) $C_L = 64 \text{ \%вес. сахара}$
 (в) $m_s = 1068 \text{ г}$
 10.3. (б) давление должно быть снижено до примерно 0,003 атм.
 10.5. (а) $\alpha; C_\alpha = 25 \text{ \%вес. Pb} - 75 \text{ \%вес. Mg}$
 (г) $\alpha+L; C_\alpha = 8 \text{ \%вес. Ag} - 92 \text{ \%вес. Cu},$
 $C_L = 45 \text{ \%вес. Ag} - 55 \text{ \%вес. Cu}$
 10.7. (а) $T = 1320 \text{ }^\circ\text{C (2410 }^\circ\text{F)}$
 (б) $C_\alpha = 62 \text{ \%вес. Ni} - 38 \text{ \%вес. Cu}$
 (в) $T = 1270 \text{ }^\circ\text{C (2320 }^\circ\text{F)}$
 (г) $C_L = 37 \text{ \%вес. Ni} - 63 \text{ \%вес. Cu}$
 10.8. (а) $W_\alpha = 1,0;$
 (г) $W_\alpha = 0,38; W_L = 0,62$
 10.10. (а) $T \approx 540 \text{ }^\circ\text{C (1000 }^\circ\text{F)}$
 (б) $C_\alpha = 26 \text{ \%вес. Pb}; C_L = 54 \text{ \%вес. Pb.}$
 10.11. $C_\alpha = 88,3 \text{ \%вес. A} - 11,7 \text{ \%вес. B};$
 $C_\beta = 5,0 \text{ \%вес. A} - 95,0 \text{ \%вес. B}$
 10.12. Возможно при $T \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$
 10.14. (б) $V_\beta = 0,43; V_\gamma = 0,57.$
 10.17. Невозможно, поскольку для каждой ситуации необходимы разные значения C_0

10.20. Схематичные изображения необходимых микроструктур представлены ниже



10.24. Эвтектики:

- (1) 10 %вес. Au, 217 °C, $L \rightarrow \alpha + \beta$;
 (2) 80 %вес. Au, 280 °C, $L \rightarrow \delta + \zeta$;
 Точка конгруэнтного плавления:
 62,5 %вес. Au, 418 °C, $L \rightarrow \delta$

Перитектики:

- (1) 30 %вес. Au, 252 °C, $L + \gamma \rightarrow \beta$;
 (2) 45 %вес. Au, 309 °C, $L + \delta \rightarrow \gamma$;
 (3) 92 %вес. Au, 490 °C, $L + \eta \rightarrow \zeta$;
 Эвтектоиды отсутствуют

- 10.26. (а) 8,1% вакансий Mg^{2+}
 10.27. Для точки $A F = 2$
 10.28. $C'_0 = 0,69 \text{ \%вес. C}$
 10.33. Невозможно
 10.36. HV (сплав) = 141
 10.37. (а) T (эвтектоид) = 700 °C (1290 °F)
 (б) феррит
 (в) $W'_\alpha = 0,20, W_p = 0,80$

Глава 11

- 11.2. (а) $\Delta G^* = 1,27 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$
 11.4. Скорость = $2,69 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$
 11.6. (в) $t \approx 250 \text{ суток}$
 11.12. (б) 100% сфероидитов
 (в) 60% бейнита и 40% мартенсита
 11.17. (а) аустенизация при примерно 720 °C, охлаждение до комнатной температуры со скоростью от 0,02 до 0,006 °C/c
 11.21. (б) 87 HRB
 11.23. (б) Быстрое охлаждение примерно до 630 °C (1170 °F), выдержка в течение около 25 с и затем охлаждение до комнатной температуры.
 11.ТР5. Выдержка при 149 °C в течение около 10 ч

Глава 12

- 12.3. (а) $R = 6,7 \cdot 10^{-3}$ Ом
 (б) $I = 6,0$ А
 (в) $J = 3,06 \cdot 10^5$ А/м²
 (г) $E = 8 \cdot 10^{-3}$ В/м
- 12.7. (а) $\rho_0 = 1,58 \cdot 10^{-8}$ Ом·м; $a = 6,5 \cdot 10^{-11}$ (Ом·м)/°С
 (б) $A = 1,18 \cdot 10^{-6}$ Ом·м
 (в) $\rho = 5,24 \cdot 10^{-8}$ Ом·м
- 12.10. $n_i = 1,95 \cdot 10^{21}$ м⁻³
 12.12. $\sigma = 0,028$ (Ом·м)⁻¹
 12.15. (а) $n = 1,44 \cdot 10^{16}$ м⁻³
 (б) примесный p -типа
- 12.17. $\sigma = 94,4$ (Ом·м)⁻¹
 12.20. $\sigma = 1040$ (Ом·м)⁻¹
 12.21. $\sigma = 128$ (Ом·м)⁻¹
 12.26. $l = 3,36$ мм (0,135 дюйм)
 12.28. $p_i = 1,92 \cdot 10^{-30}$ Кулон·м
- 12.29. (а) $V = 39,7$ В;
 (б) $V = 139$ В;
 (д) $P = 2,2 \cdot 10^{-7}$ Кулон/м²
- 12.ТР2. Невозможно.

Глава 13

- 13.2. $V_{Gr} = 8,1$ %об.
 13.8. (а) $T = 2220$ °С (4030 °F)
 13.9. (а) $W_L = 0,73$

Глава 14

- 14.5. (а) По крайней мере 915 °С (1680 °F) 14.12.
 (б) $Q_{vis} = 208$ 000 Дж/моль
- 14.ТР3. Максимальный диаметр = 50 мм (2 дюйма)

Глава 15

- 15.3. (б) $l = 25$ мм (1,0 дюйм)
 15.5. $E_f = 104$ ГПа ($15 \cdot 10^6$ psi);
 $E_m = 2,6$ ГПа ($3,77 \cdot 10^5$ psi)
- 15.7. (а) $F_f/F_m = 44,7$
 (б) $F_f = 52$ 232 Н (11 737 фунт-сила),
 $F_m = 1168$ Н (263 фунт-сила)
 (в) $\sigma_f = 242$ МПа (34 520 psi);
 $\sigma_m = 4,4$ МПа (641 psi)
 (г) $\epsilon = 1,84 \cdot 10^{-3}$
- 15.9. $\sigma_{cd}^* = 822$ МПа (117 800 psi)
- 15.ТР1. Углеродные волокна (на основе полиакрилонитрила, стандартный модуль упругости)

Глава 16

- 16.2. (а) $\Delta V = 0,011$ В
 (б) $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Sn} + \text{Pb}^{2+}$
- 16.3. $[\text{Cu}^{2+}] = 0,784$ моль
- 16.9. СРК = 36,5 тысячных долей дюйма/год
- 16.10. (а) $r = 4,56 \cdot 10^{-12}$ моль/(см²·с)
 (б) $V_c = -0,0167$ В
- 16.15. Mg: соотношение Пиллинга–Бэдворта = 0,81; не обеспечивает защиту
- 16.16. (а) параболическая кинетика
 (б) $W = 3,70$ мг/см²

Глава 17

- 17.1. E (латунь) = $2,44 \cdot 10^5$ Дж
 E (оксид алюминия) = $5,04 \cdot 10^5$ Дж
- 17.5. $\alpha_f = 15 \cdot 10^{-6}$ (°С)⁻¹
 17.7. $T_f = 222,4$ °С
 17.8. (б) $dQ/dt = 2,28 \cdot 10^9$ Дж/ч ($2,73 \cdot 10^6$ БТЕ/ч)
 17.14. $T_f = 41,3$ °С (106 °F)
 17.15. $\Delta d = 0,0375$ мм
 17.ТР1. $T_f = 41,8$ °С (107,3 °F)
 17.ТР2. Натриевое стекло: $\Delta T_f = 111$ °С

Глава 18

- 18.1. (а) $H = 24$ 000 А·витков/м
 (б) $B_0 = 3,017 \cdot 10^{-2}$ Тесла
 (в) $B \cong 3,018 \cdot 10^{-2}$ Тесла
 (г) $M = 7,51$ А/м
- 18.5. $n_B = 1,14$ магнетонов Бора/атом
- 18.7. 2,86 магнетонов Бора/Sm³⁺ ион
- 18.10. (б) $\mu_r \cong 2,5 \cdot 10^{-4}$ Генри/м;
 $\mu_{ri} = 200$
 (в) μ (max) $\cong 3,0 \cdot 10^{-2}$ Генри/м
- 18.11. (б) (i) $\mu = 3,36 \cdot 10^{-2}$ Генри/м
 (iii) $\chi_m = 26$ 729
- 18.13. $M_s = 1,58 \cdot 10^6$ А/м
- 18.15. (а) 2,5 К; $5,62 \cdot 10^4$ А/м
 (б) 6,29 К

Глава 19

- 19.4. $v = 1,28 \cdot 10^8$ м/с
 19.5. Плавленный кварц: $\epsilon_r = 2,13$;
 полиэтилен: $\epsilon_r = 2,28$
 19.9. $l = 29,2$ мм