

Федеральное агентство по образованию

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный проект «Образование»

Инновационная образовательная программа ННГУ. Образовательно-научный центр

«Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и
математическое обеспечение»

Свойства материалов и методы их прогнозирования

Учебно-методические материалы по программе повышения
квалификации «Физико-химические основы нанотехнологий»

Нижний Новгород
2007

Учебно-методические материалы подготовлены в рамках инновационной образовательной программы ННГУ: Образовательно-научный центр «Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и математическое обеспечение»

Составитель: Сулейманов Е.В. Свойства материалов и методы их прогнозирования. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Физико-химические основы нанотехнологий». Нижний Новгород, 2007, 117 с.

В учебно-методическом пособии рассмотрены основные сведения о наиболее важных свойствах материалов. Они позволяют составить представление о задачах, стоящих перед химиками, работающими в области получения новых веществ и материалов, закладывают представления о фундаментальной взаимосвязи состава, строения и свойств веществ, что является основой для направленного поиска новых объектов с заданными полезными характеристиками.

Оглавление

Глава 1. Общее описание свойств материалов.....	5
Глава 2. Термодинамические свойства	10
2.1. Энтальпия	10
Энтальпия образования простого вещества.....	12
Энтальпия образования сложного вещества.....	14
Расчет тепловых эффектов процессов.....	14
Методы определения энтальпии образования веществ	15
2.2. Энтропия.....	16
2.3. Функция Гиббса.....	17
Глава 3. Термические свойства.....	24
3.1. Тепловое расширение материалов	24
3.2. Теплоёмкость	26
3.3. Теплопроводность	28
3.4. Высокотемпературные свойства.....	29
Параметры свойств, характеризующих поведение материалов при нагревании	30
3.5. Низкотемпературные свойства	30
Глава 4. Коррозионная стойкость.....	33
4.1. Основные положения	33
4.2. Классификация видов коррозии по механизму процесса	33
4.2.1. Электрохимическая коррозия	33
4.2.2. Неэлектрохимическая коррозия.....	34
4.3. Классификация видов коррозии по характеру разрушения материала	34
4.4. Параметры коррозии	35
4.5. Факторы, вызывающие коррозию, защита против коррозии.....	36
4.6. Антикоррозионное легирование металлов	39
Глава 5. Оптические свойства.....	42
5.1. Характеристики электромагнитных волн.....	42
5.2. Преломление света	43
5.3. Поглощение света.....	45
5.4. Двойное лучепреломление и поляризация света в кристаллах.....	47
5.5. Оптические квантовые генераторы (лазеры).....	53
5.6. Явление волнового синхронизма	53
Глава 6. Механические свойства	55
6.1. Основные положения	55
6.2. Прочность	56
6.3. Твердость	62
6.4. Триботехнические характеристики.....	63
Триботехнические параметры	65
Глава 7. Электрические свойства	66
7.1. Общие положения.....	66
7.2. Металлические проводники	69
7.3.Сверхпроводники	72

7.4. Полупроводники.....	74
7.5. Диэлектрики.....	76
Глава 8. Магнитные свойства	79
8.1. Основные характеристики магнитного поля	79
8.2. Виды магнитных материалов	80
Магнитно-мягкие материалы.....	82
Магнитно-твердые материалы.....	85
Глава 9. Комбинированные свойства	87
9.1. Термоэлектрические эффекты	87
9.1.1. Эффект Зеебека.....	87
9.1.2. Эффект Пельтье.....	87
9.1.3. Эффект Томсона.....	88
9.1.4. Эффект Бриджмена	88
9.2. Гальваномагнитные и термомагнитные эффекты	88
9.2.1. Эффект Холла.....	88
9.2.2. Эффект Эттингсгаузена.....	88
9.2.3. Эффект Нернста.....	88
9.2.4. Эффект Риги – Ледюка.....	88
9.3. Пьезоэлектрические свойства	88
9.4. Пирозлектрический эффект	95
9.5. Электрокалорический эффект	99
9.6. Сегнетоэлектрические свойства.....	100
9.7. Электрооптический эффект.....	105
9.8. Пьезооптический эффект	105
Глава 10. Технологические свойства.....	107
Глава 11. Справочные таблицы	109
Таблица 11.1. Периодическая система Д.И. Менделеева (свёрнутый вариант).....	109
Таблица 11.2. Периодическая система Д.И. Менделеева (полуразвёрнутый вариант) .	110
Таблица 11.3. Растворимость солей и оснований в воде	111
Таблица 11.4. Относительная электроотрицательность некоторых химических элементов (по шкале Л. Полинга).....	111
Таблица 11.5. Электрохимический ряд напряжений металлов	111
Таблица 11.6. Формулы кислот и названия их анионов	112
Таблица 11.7. Свойства и применение некоторых легированных сталей.....	112
Таблица 11.8. Сплавы некоторых цветных металлов	114
Таблица 11.9. Тривиальные названия некоторых веществ и смесей.....	115
Рекомендуемая литература	119

ГЛАВА 1. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Свойство материала – категория, которая отражает различие или общность данного материала с другими, которые обнаруживаются при их сравнении. Свойством можно также считать отклик объекта на внешнее воздействие.

Количественным выражением свойств являются *параметры свойств*. Например, параметрами термических свойств, т.е. свойств, проявляющихся при изменении температуры материала в определенных условиях, являются *температура плавления, температура кипения, температура вспышки* и др.

В зависимости от вида воздействия на материал (в том числе – от условий, при которых он эксплуатируется, от типа процессов, в которых он участвует и т.п.) выделяют следующие наиболее важные для материаловедения свойства:

- термодинамические и термические свойства
- химические свойства (в том числе коррозионные)
- оптические свойства
- механические свойства
- электрические свойства
- магнитные свойства
- комбинированные свойства (термоэлектрические, гальваномагнитные, пьезоэлектрические и др.)
- технологические свойства.

При количественном описании большинства свойств материалов выделяют три категории, каждой из которых соответствует своя величина:

- свойство материала в отношении данного вида воздействия на него (C)
- характеристика вида и степени воздействия на материал (X)
- эффект в материале, возникший в результате воздействия на него (E).

Эти величины можно связать единым соотношением в виде степенного ряда:

$$E = C_1 \cdot X + C_2 \cdot X^2 + C_3 \cdot X^3 + C_4 \cdot X^4 + \dots \quad (1.1.)$$

, где C_1 – компонента свойства.

В этом ряду основной вклад приходится на первое слагаемое, поэтому остальные слагаемые обычно опускают и формула приобретает следующий вид:

$$E = C \cdot X \quad (1.2.)$$

Фигурирующие в этом соотношении величины могут быть скалярными, векторными или тензорными.

Скалярные свойства материалов не имеют направления в пространстве. Примером такого типа свойств является способность поглощать тепловую энергию – теплоёмкость. Формула, описывающая это явление имеет вид:

$$\Delta Q = C_p \cdot \Delta T \quad (1.3)$$

, где C_p – теплоёмкость при постоянном давлении, ΔT – изменение температуры тела, ΔQ – количество поглощенной телом энергии.

Векторные свойства материалов или векторные эффекты (явления), реализующиеся в них, имеют направление в пространстве. В этом случае формула (1.2.) может приобретать следующие виды:

$$\vec{E} = \vec{C} \cdot X \quad (1.4)$$

$$\vec{E} = C \cdot \vec{X} \quad (1.5)$$

Примером проявления векторных свойств является *пироэлектрический эффект* – свойство определённых диэлектриков изменять величину электрической поляризации под воздействием температуры. Этот эффект наблюдается, например, у кристаллов минерала турмалина ($\text{NaFe}_6\text{Al}_6[(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}]$). При нагревании этих кристаллов на его двух определенных противоположенных гранях возникает разность потенциалов. Температурное воздействие является скалярным. Возникающая поляризация кристалла описывается векторной величиной:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \cdot \sum \vec{p}_i \quad (1.6)$$

, где $\vec{P}$ – величина поляризации в расчете на единицу объёма кристалла, V – объём кристалла, $\vec{p}_i$ – дипольный момент отдельных поляризованных участков кристалла.

С учётом этого пироэлектрический эффект описывается соотношением:

$$\Delta \vec{P} = \vec{\gamma} \cdot \Delta T \quad (1.7)$$

, где $\vec{\gamma}$ – коэффициент пироэлектрического эффекта, т.е. величина, являющаяся количественным выражением рассматриваемого свойства материала.

В векторном случае направление эффекта и свойства материала, его

обуславливающего, совпадают.

Тензорные свойства материалов также имеют направление, но в отличие от векторных свойств направление свойства и эффекта в общем случае не совпадают.

Примером тензорных свойств является электропроводность. Так, сила тока в монокристалле, который поместили в электрическое поле, описывается выражением:

$$\vec{I} = \sigma_{ik} \vec{E} \quad (1.8)$$

, где $\vec{I}$ - сила тока, σ_{ik} - тензор электропроводности, $\vec{E}$ - напряженность электрического поля, приложенного к монокристаллу.

В матричной форме это выражение имеет вид:

$$\begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

Как видно из этого выражения, при неравенстве нулю недиагональных элементов тензора электропроводности, направления электрического поля и электрического тока не совпадают.

Весьма существенный вклад в общее понимание взаимосвязи понятий свойство, воздействие и эффект от воздействия в части, касающейся их симметрии, внёс Пьер Кюри, сформулировавший ряд принципов.

Если некоторые причины вызывают соответствующее следствие, то элементы симметрии причин должны проявляться в вызванном ими следствии. Обратное не верно, т.е. следствие может иметь и более высокую симметрию, чем его причины.

Если в каких-либо явлениях обнаруживается дисимметрия¹, то эта же дисимметрия должна проявляться и в причинах, их вызвавших.

Когда различные внешние воздействия или воздействия и явления накладываются, образуя единую систему, их дисимметрии складываются. В результате остаются лишь общие элементы симметрии.

Эти принципы работают в совокупности. Например, если накладываются свойство и воздействие, имеющие симметрию равнобедренного треугольника и квадрата

¹ Дисимметрия – отсутствие того или иного симметричного свойства у объекта или явления

соответственно, то возникшего эффекта сохранятся только их общие преобразования симметрии (рис. 1.1.).

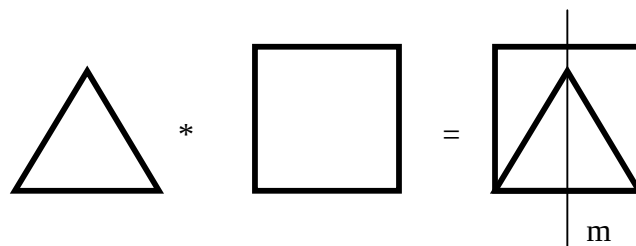


Рис. 1.1. Графическое пояснение к принципам Кюри (у итогового рисунка сохраняется только одна плоскость симметрии из имевшихся у исходных фигур).

Эти принципы получили развитие в основном законе кристаллофизики Ф. Неймана.

Физическое свойство кристалла может обладать и более высокой симметрией, чем кристалл, но оно обязательно должно включать в себя и симметрию точечной группы кристалла.

К этому можно добавить, что физические свойства по кристаллографически эквивалентным направлениям должны быть одинаковыми. Любые преобразования симметрии кристалла есть также преобразования и его свойств.

Для наглядного отражения симметрии и анизотропии свойств материалов используют указательные поверхности. Для их построения измеряют или рассчитывают значения рассматриваемого свойства во всех направлениях. Затем из какой-либо точки откладывают радиус-вектора, длина которых пропорциональна значению свойства в данном направлении. Вершины полученных векторов соединяют, получая при этом замкнутую поверхность (рис. 1.2а.). Для перехода к двумерному варианту строят стереографическую проекцию указательной поверхности (рис. 1.2б.). На этих проекциях с помощью изолиний показывают точки с равными значениями параметра свойства (значения указывают в разрыве линий).

Другим вариантом двумерного изображения является плоскостное сечение указательной поверхности в заданном направлении (рис. 1.3.).

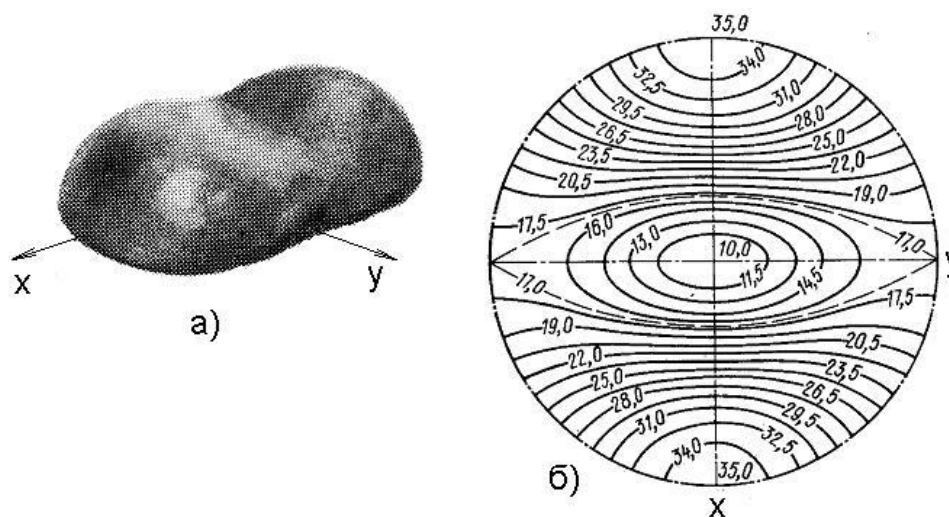


Рис. 1.2. Модель (а) верхней половины указательной поверхности коэффициентов теплового расширения кристаллов минерала арагонита (CaCO_3) и её стереографическая проекция (б)

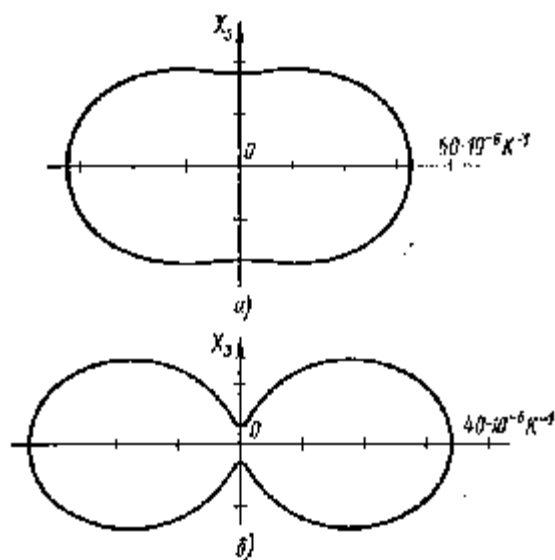


Рис. 1.3. Сечения указательной поверхности коэффициентов теплового расширения кристаллов K_2HPO_4 (а) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (б)

В следующих главах будет приведено описание различных свойств материалов в последовательности, которая указана выше.

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Термодинамические свойства материалов являются наиболее общими, т.к. определяют поведение материалов в самых разных условиях. Их количественным выражением являются *термодинамические параметры (функции)*. Из большого числа термодинамических функций наибольшее значение для материаловедения имеют *энтальпия* (H), *энтропия* (S) и *функция Гиббса* (G). В определенном виде и сочетании они позволяют рассчитывать две величины, очень важных при разработке лабораторных и промышленных методов получения материалов. Первая из них – тепловой эффект процесса, нужна для расчета теплового баланса системы в технологии получения материала. Вторая величина – константа равновесия процесса, она определяет возможность или невозможность проведения интересующего процесса в тех или иных условиях, а также позволяет рассчитать выход целевого продукта, т.е. составить материальный баланс технологии.

2.1. Энтальпия

Практически все химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии в форме теплоты. Это связано с тем, что при образовании продуктов реакции происходит разрыв химических связей между атомами в исходных веществах и образование новых (в продуктах). Затраты энергии на разрыв старых связей в общем случае не совпадают с энергией, выделяющейся при образовании новых. Эта разница и составляет тепловой эффект химической реакции. Схематично это представлено на рис. 2.1.

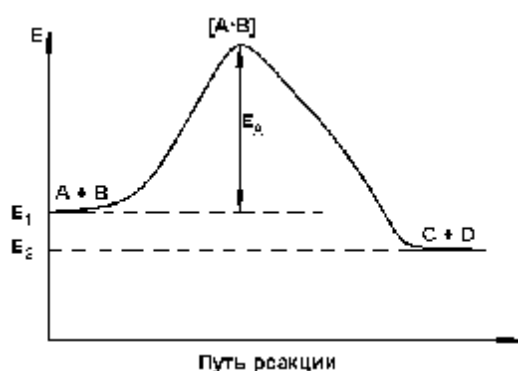


Рис. 2.1. Изменение энергии системы в ходе химической реакции
 $aA(г)+bB(т) = cC(г)+dD(т)$ (г – газ, т – твердое вещество)

E_1 – энергия системы до реакции

E_2 – энергия системы после реакции

Q – тепловой эффект реакции

E_A – энергетический барьер реакции

Если уровень E_2 выше, чем E_1 , то энергия системой поглощается, если наоборот – выделяется. В точке $[A·B]$ образуется так называемый *переходный комплекс*, который быстро распадается на продукты реакции. Чтобы он образовался надо затратить порцию

энергии - *энергию активации процесса*.

В настоящее время особенно в отечественной литературе используются два способа описания тепловых эффектов химических процессов. В первом способе (устаревший вариант) за основу берут изменение энергии окружающего систему пространства, которое характеризуют теплотой (Q). $Q = E_2 - E_1$, где E_1 и E_2 – энергия пространства до и после процесса. Если, например, в ходе реакции энергия выделяется, то $Q > 0$.

Во втором способе (современный вариант) рассматривают изменение энергии системы, которое выражается изменением величины, называемой *энтальпией системы* (H). Энтальпия системы – это функция её состояния (в отличие от теплоты), т.е. она не зависит от того, каким путем данная система "стала такой". По определению

$$H = U + pV \quad (2.1.)$$

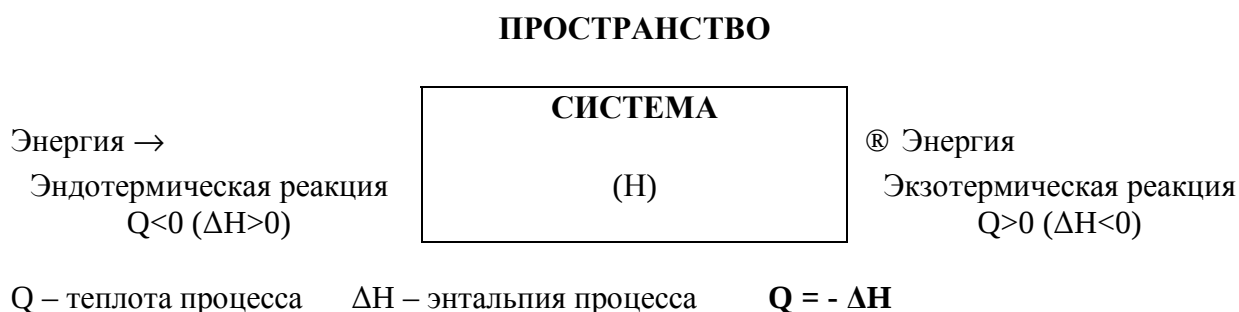
, где

U - внутренняя энергия системы

p – давление

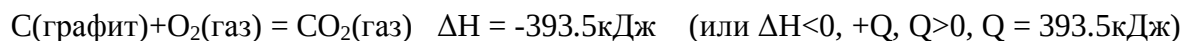
V – объём системы.

Разумеется, сколько энергии приобрело или потеряло пространство, столько её потеряла или приобрела система. Соотношение используемых величин иллюстрирует следующая схема:



Тепловой эффект процесса количественно характеризуют *изменением энтальпии системы* в ходе этого процесса $\Delta H = H_2 - H_1$, где H_2 и H_1 – внутренняя энергия системы после процесса и до него соответственно (обычно величину ΔH упрощенно называют *энтальпией процесса*, опуская слово *изменение*).

Символ величины теплового эффекта процесса и её значение записывают справа от её уравнения. Такое уравнение называется термохимическим. Например, запись



означает, что при взаимодействии **1 моль** графита с **1 моль** кислорода (сгорании) и образовании **1 моль** углекислого газа **выделяется 393.5 кДж** энергии в форме теплоты. Обратите внимание, что тепловой эффект относят к взаимодействию количеств веществ, равных стехиометрическим коэффициентам.

Ввиду того, что большинство процессов протекает при постоянном давлении, энтальпия и теплота процесса совпадают по абсолютной величине, но противоположены по знаку. Это следует из первого начала термодинамики¹

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (2.2.)$$

, согласно которому сообщенная системе в форме теплоты порция энергии (δQ) идёт на приращение внутренней энергии системы (dU) и совершения системой работы (δA)². При постоянном внешнем давлении, если работа совершается только против сил внешнего давления, то $\delta A = p \cdot dV$ и первое начало термодинамики приобретает вид.

$$\delta Q = + p dV = dH \quad (2.3.)$$

Расчет *изменения энтальпии системы* в ходе процесса проводят, используя значения *энтальпий образования* веществ – участников процесса. Для простых и сложных веществ их *энтальпии образования* определяются двумя разными способами.

Энтальпия образования простого вещества

Само значение энтальпии (H) вещества экспериментально измерить или рассчитать невозможно. Поэтому на практике используют величину называемую *энтальпия образования*. Это в значительной мере условное понятие, т.к. никакого образования в нём не подразумевается.

Так, любой химический элемент образует одно или несколько простых веществ, каждое из которых может находиться в трёх агрегатных состояниях (твёрдое, жидкое, газообразное). Из всех этих комбинаций (аллотропная модификация – агрегатное состояние) на основании ряда соображений выбирается так называемое наиболее устойчивое состояние³ (при температуре 298К и давлении 1 атмосфера). Веществу в этом

¹ Поскольку внутренняя энергия – функция состояния, то её бесконечно малое изменение записывается с помощью знака дифференциала (dU); теплота и работа – это форма передачи энергии, поэтому порции передаваемой тем или иным способом энергии обозначают символом δ .

² Разумеется возможен и обратный процесс – выделение энергии системой в форме теплоты, при этом соответствующие изменения произойдут и с правой частью выражения ($dU + \delta A$).

³ Понятие устойчивости трактуется в термодинамическом смысле, а не в традиционном; например, графит и алмаз оба устойчивы при обычных условиях, но с точки зрения термодинамики алмаз должен перейти в графит.

состоянии *приписывают* значение энтальпии образования равное нулю¹. Оно выполняет роль начала отсчёта. Такой подход вполне правомерен, т.к. на практике интересуют не сами значения энтальпий веществ, а изменения энтальпий систем в ходе анализируемых процессов (их тепловые эффекты).

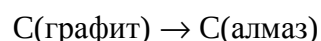
Для всех остальных форм существования данного элемента записывают процессы их получения из наиболее устойчивой формы. Изменение энтальпии системы в ходе этого процесса, которое уже можно определить экспериментально, принимают за величину *энтальпии образования* данного вещества (оно при данных условиях формально или реально неустойчиво).

Изложенное в сравнительной форме поясняет табл. 2.1.

Таблица 2.1. Пояснения к выбору энтальпии образования простого вещества

Простые вещества в устойчивом состоянии при температуре 25°C (298K) и давлении 1 атмосфера (стандартное состояние)	Простые вещества в неустойчивом состоянии при температуре 25°C (298K) и давлении 1 атмосфера
Энтальпия образования принята равной нулю ($\Delta_f H^\circ = 0$)	Энтальпия образования не равна нулю ($\Delta_f H^\circ \neq 0$)
Примеры	
Химический элемент углерод в виде аллотропной модификации <i>графит</i> $\Delta_f H^\circ(298, \text{С, к - графит}) = 0$	Химический элемент углерод в виде аллотропной модификации <i>алмаз</i> $\Delta_f H^\circ(298, \text{С, к - алмаз}) = 1.83 \text{ кДж/моль}$
кислород - $\text{O}_2(\text{газ})$	кислород - $\text{O}_2(\text{жидкость})$
водород - $\text{H}_2(\text{газ})$	озон - $\text{O}_3(\text{газ})$
фосфор - Р(твёрдый, белый)	фосфор - Р(твёрдый, красный)

Например, химический элемент углерод образует два простых вещества – графит и алмаз, которые различаются строением кристаллов. Чтобы рассчитать энтальпию реакции $\Delta_r H^\circ(298)$ преобразования графита в алмаз необходимо из энтальпии образования продукта процесса вычесть энтальпию образования исходного вещества:



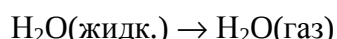
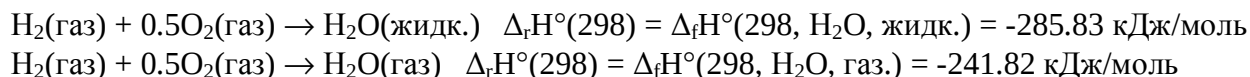
$$\Delta_r H^\circ(298) = \Delta_f H^\circ(298, \text{С, к - алмаз}) - \Delta_f H^\circ(298, \text{С, к - графит}) = 1.83 - 0 = 1.83 \text{ кДж/моль}$$

¹ полный символ величины энтальпии образования графита имеет вид $\Delta_f H^\circ(298, \text{С, к - графит})$, где символ "о" означает "давление 1 атм.", буква "к" – вещество кристаллическое.

Энтальпия образования сложного вещества

Энтальпия образования сложного вещества в данном агрегатном состоянии при заданных давлении и температуре есть энтальпия реакции его получения из соответствующих простых веществ, взятых в их наиболее устойчивом состоянии.

Например, энтальпия образования жидкой и газообразной воды будет различаться на энтальпию, необходимую для испарения одного её моля:



$$\Delta_{\text{исп.}} H^\circ(298) = \Delta_f H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{газ.}) - \Delta_f H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{жидк.}) = -241.82 - (-285.83) = 44.01 \text{ кДж/моль}$$

Положительное значение полученного результата означает, что для испарения воды необходимо сообщить системе энергию, что вполне логично, т.к. испарение подразумевает разрыв водородных связей между молекулами H_2O .

Расчет тепловых эффектов процессов

В двух предыдущих разделах на примере простейших процессов уже было показано как рассчитывают тепловые эффекты. В основе этих расчётов лежит **закон Гесса**.

Тепловой эффект химического процесса не зависит от пути его проведения.

Следствия из закона:

1) Энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты при формулах этих продуктов ($\nu_{\text{прод } j}$) за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ, умноженных на их стехиометрические коэффициенты ($\nu_{\text{исх. в. } i}$).

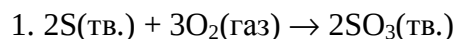
$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_{\text{прод } j} \cdot \Delta_f H^\circ(\text{продукт}_j) - \sum \nu_{\text{исх. в. } i} \cdot \Delta_f H^\circ(\text{исходное вещество}_i) \quad (2.4.)$$

2) Термохимические уравнения можно складывать левыми и правыми частями, умножать и делить на число и т.д. при этом соответствующие действия следует выполнять и над значениями тепловых эффектов.

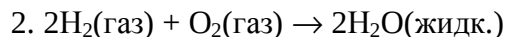
Пример.

Серную кислоту (H_2SO_4) можно получить в несколько стадий и в одну. При этом сумма

тепловых эффектов стадий будет равна тепловому эффекту одностадийного процесса.



$$\Delta_{r1}H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(SO_3, \text{тв.})$$



$$\Delta_{r2}H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(H_2O, \text{жидк.})$$



$$\Delta_{r3}H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2SO_4, \text{жидк.}) - \Delta_f H^\circ(SO_3, \text{тв.}) - \Delta_f H^\circ(H_2O, \text{жидк.})$$



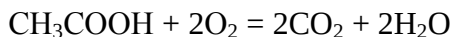
$$\Delta_{r4}H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2SO_4, \text{жидк.})$$

$$\Delta_{r4}H^\circ = 0.5\Delta_{r1}H^\circ + 0.5\Delta_{r2}H^\circ + \Delta_{r3}H^\circ$$

Рассмотрим задачу, для решения которой необходимо знание закона Гесса.

Задача 1. При сжигании уксусной кислоты в кислороде выделилось 235.9 кДж теплоты и осталось 10.0 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 104.1 кПа и температуре 40°C). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что энтальпии образования углекислого газа, паров воды и уксусной кислоты составляют -393.5 кДж/моль, -241.8 кДж/моль и -484.2 кДж/моль соответственно.

Решение. Уксусная кислота сгорает по уравнению



По закону Гесса $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(CO_2) + 2 \Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_f H^\circ(CH_3COOH) - 2 \Delta_f H^\circ(O_2) = 2 \cdot (-393.5) + 2 \cdot (-241.8) - (-484.2) - 2 \cdot 0 = -786.4$ кДж/(моль уксусной кислоты). При сгорании одного моля уксусной кислоты выделяется 786.4 кДж, а по условию задачи выделилось 235.9 кДж. Следовательно, в реакцию вступило $235.9/786.4 = 0.3$ моль уксусной кислоты. По уравнению реакции 0.3 моль уксусной кислоты реагируют с 0.6 моль O_2 . Количество избыточного кислорода можно рассчитать по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$v = \frac{PV}{RT} = \frac{104.1 \cdot 10.0}{8.31 \cdot 313} = 0.4 \text{ моль } O_2.$$

Таким образом, в исходной смеси содержалось 0.3 моль CH_3COOH массой $(0.3 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль}) = 18 \text{ г}$ и 1 моль O_2 с массой $(1 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль}) = 32 \text{ г}$. Массовые доли веществ в исходной смеси равны: $\omega(CH_3COOH) = 18/(18+32) = 0.36$ или 36%, $\omega(O_2) = 1 - 0.36 = 0.64$ или 64%.

Методы определения энтальпии образования веществ

В настоящее время для определения энтальпий образования веществ наибольшее

распространение получили методы, называемые *калориметрическими*. Они основаны на регистрации изменения температуры в ходе какой-либо химической реакции с участием исследуемого вещества (например, горения). В ходе эксперимента устанавливается эквивалент между изменением температуры системы и количеством теплоты, которая там выделяется или поглощается. Химическая реакция выбирается таким образом, чтобы для всех её участников, кроме интересующего, энтальпии образования были известны. На основании этих значений, а также экспериментально определенной энтальпии реакции по закону Гесса (соотношение 5) рассчитывается энтальпия образования исследуемого вещества.

Энтальпии образования веществ представлены в специальных справочных изданиях¹. Фрагмент сведений из такого справочника приведен в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^\circ(298)$, кДж/моль
С, графит	0	5.74	0
С, алмаз	1.83	2.38	2.9
H ₂ O, ж	-285.83±0.040	70.1	-237.25±0.05
K ₂ O, т	-362.33±4.18	96	-321.89±4.60

Расчет теплового баланса процессов

Суть расчета состоит в том, чтобы сделать равным количество тепла получаемого системой (извне или в результате самого процесса) и поглощаемого системой. В качестве иллюстрации такого расчета может служить приведенная ниже *задача 2*, которая описывает одну из самых старых технологий – технологию получения негашеной извести.

Задача 2. В каких соотношениях по массе следует смешать древесный уголь с известняком, чтобы получение негашеной извести протекало после начала процесса без подвода теплоты извне? Теплота разложения известняка равна –182 кДж/моль, теплота сгорания углерода равна +394 кДж/моль. Потери теплоты составляют 40%. Содержанием примесей и возможностью побочных процессов можно пренебречь.

Ответ: для разложения 100 г карбоната кальция необходимо затратить 9.2 г угля (11:1).

2.2. Энтропия

Для представления того, чему физически соответствует понятие *энтропия* (S) целесообразно обратиться к соотношениям, предложенным Р. Клаузиусом (6) и Л.

¹ наибольшее распространение в нашей стране получило издание: Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. Вып. I-X. 1965-1981.

Больцманом (7).

$$\delta Q = T \cdot dS \quad (1.5.)$$

$$S = k \cdot \ln W \quad (1.6.)$$

Первое соотношение показывает, что тепловой эффект процесса (δQ) есть произведение интенсивной величины – *температуры* (T) и экстенсивной величины – *изменения энтропии системы* в ходе этого процесса.

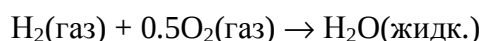
Второе соотношение связывает *термодинамическую вероятность* (W) данного макросостояния системы с её *энтропией*¹ (k – постоянная Больцмана).

Детальное обсуждение физического смысла величины *энтропия* не является предметом данного пособия. Для этого читателю рекомендуется обратиться к специализированным книгам по термодинамике. В интересующем нас материаловедческом аспекте следует лишь отметить, энтропия является функцией состояния любого объекта, т.е. определённому количеству вещества, находящемуся при определенных условиях, можно поставить в соответствие конкретное значение энтропии (см. табл. 2.2).

На основании значений *абсолютной энтропии* можно рассчитать так называемую *энтропию образования вещества* ($\Delta_f S^\circ$). Для её расчета необходимо записать процесс получения данного вещества из соответствующих простых веществ, взятых в их наиболее устойчивом состоянии (при 25°C и давлении 1 атм.). Расчет проводится по соотношению (2.7.).

$$\Delta_f S^\circ = \sum \nu_{\text{прод } j} \cdot S^\circ(\text{продукт } j) - \sum \nu_{\text{исх. в. } i} \cdot S^\circ(\text{исходное вещество } i) \quad (2.7.)$$

Например, для жидкой воды расчет будет иметь вид:



$$\Delta_f S^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = S^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - S^\circ(298, \text{H}_2, \text{г}) - 0.5S^\circ(298, \text{O}_2, \text{г}) = 70.1 - 130.52 - 0.5 \cdot 205.04 = -162.94 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Величина $\Delta_f S^\circ$ как таковая не представляет интереса для материаловедения, но она является вспомогательной при расчете *функции (свободной энергии) Гиббса образования вещества*.

2.3. Функция Гиббса

Функция Гиббса² (G) по определению является комбинацией следующего вида

¹ применительно к системе чаще используют термин *абсолютная энтропия*

² ранее её обычно называли *свободная энергия Гиббса*

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S \quad (2.8.)$$

, где

U - внутренняя энергия системы

p – давление

V – объём системы.

T – температура по шкале Кельвина

S – абсолютная энтропия системы.

В практических расчетах используют величину, называемую *функция Гиббса образования вещества* (например, $\Delta_f G^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж})$ – для жидкой воды). Выбор её значений осуществляется также как и в случае энтальпии образования вещества. У простых веществ в их наиболее устойчивом состоянии (при температуре 298К и давлении 1 атмосфера) значение $\Delta_f G^\circ$ принято равным нулю. В остальных случаях $\Delta_f G^\circ$ веществ рассчитывается через процесс их получения из соответствующих веществ в их наиболее устойчивом состоянии. Например:

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_{\text{прод } j} \cdot \Delta_f G^\circ(\text{продукт } j) - \sum \nu_{\text{исх. в. } i} \cdot \Delta_f G^\circ(\text{исходное вещество } i) \quad (2.9.)$$

$\text{C(графит)} \rightarrow \text{C(алмаз)}$

$\Delta_r G^\circ(298) \equiv \Delta_f G^\circ(298, \text{C}, \text{к - алмаз}), \text{ т.к.}$

$\Delta_r G^\circ(298) = \Delta_f G^\circ(298, \text{C}, \text{к - алмаз}) - \Delta_f G^\circ(298, \text{C}, \text{к - графит}) = 2.9 - 0 = 2.9 \text{ кДж/моль}$

$\text{H}_2(\text{газ}) + 0.5\text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{жидк.})$

$\Delta_r G^\circ(298) \equiv \Delta_f G^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{жидк.}), \text{ т.к.}$

$\Delta_r G^\circ(298) = \Delta_f G^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{жидк.}) - \Delta_f G^\circ(298, \text{H}_2, \text{г}) - 0.5\Delta_f G^\circ(298, \text{O}_2, \text{г}) =$
 $= -237.25 - 0 - 0 = -237.25 \text{ кДж/моль}$

Рассмотренные нами термодинамические функции образования веществ, а также термодинамические функции процессов связаны уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T) - T \cdot \Delta_f S^\circ(T) \quad (2.10.)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T) \quad (2.11.)$$

Имея в распоряжении значения $\Delta_f G^\circ$ всех частиц и веществ, которые потенциально могут образоваться в изучаемой системе, можно с помощью специальных методов выполнять расчет равновесных количеств всех компонентов системы. Эта процедура называется *равновесным термодинамическим моделированием*. В её основе лежит совокупность математических операций по минимизации функции Гиббса системы. Данный приём реализован в виде специальных программных комплексов, одним из которых является комплекс "GIBBS" (Шваров Ю.В. // Геохимия. 1999. Т. 37. № 6. С. 646-

652.), считающийся одним из лучших программных продуктов для решения подобных задач (разработан в МГУ при поддержке РФФИ).

В структуре таких программ можно выделить блоки, указанные в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Структура программного комплекса, реализующего метод равновесного термодинамического моделирования

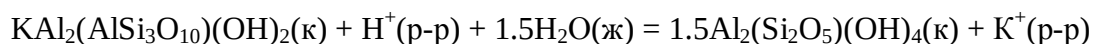
Вводимые данные		Программный комплекс		Выводимые данные
1. Давление, температура 2. Элементный состав системы 3. Перечень веществ, потенциально способных образоваться в данной системе	→	Тело программы (вычислительная часть) ↓ (запрос) / ↑ (данные) База термодинамических характеристик ионов, комплексов и веществ	→	Ожидаемые равновесные количества всех компонентов системы (без учета кинетических факторов)

С помощью данного метода можно весьма успешно прогнозировать как условия получения материалов самого широкого спектра, так и их поведение в тех или иных условиях.

Ниже в качестве примера приведена задача №3, где в упрощенной форме показано как прогнозируется поведение некоторых природных минералов в зависимости от кислотности водной среды, в которой они находятся, например грунтовых вод.

Задача 3. Определите кислотность раствора (pH), при которой может происходить переход калиевой слюды $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (минерал мусковит) в минерал каолинит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ при температуре 25°C и давлении 1 бар, если активность ионов калия равна 0.01 ($a(\text{K}^+) = 0.01$).

Рассматриваемая химическая реакция имеет вид



Функции Гиббса компонентов системы имеют следующие значения:

$$\Delta_f G^\circ(\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2, \text{к}) = -5601.05 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4, \text{к}) = -3799.60 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -237.15 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{H}^+, \text{р-р}) = 0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{K}^+, \text{р-р}) = -282.49 \text{ кДж/моль}$$

Решение:

$$\Delta_r G^\circ = 1.5 \Delta_f G^\circ(\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4, \text{к}) + \Delta_f G^\circ(\text{K}^+, \text{р-р}) - \Delta_f G^\circ(\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2, \text{к}) - \Delta_f G^\circ(\text{H}^+, \text{р-р}) - 1.5 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -24.305 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln[a(\text{K}^+)/a(\text{H}^+)] = 5.71 \cdot [\text{pH} - 6.26]$$

, где $pH = -\lg[H^+]$ (с учётом того, что концентрации ионов невелики можно принять $a(H^+) = [H^+]$)

Ответ: при $pH > 6.26$ – реакция не идет, т.к. $\Delta_r G > 0$

при $pH = 6.26$ – состояние равновесия

при $pH < 6.26$ – реакция идет

Пример использования метода равновесного термодинамического моделирования при выращивании монокристаллов неорганических соединений¹

В данном разделе рассмотрен подход, предложенный нами для выращивания монокристаллов соединения $Sr(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$, у которого предполагалось обнаружить особенности строения, способные пролить свет на механизм структурных перестроек, происходящих у данного соединения и его аналогов при дегидратации.

При планировании эксперимента мы опирались на следующие соображения общего характера.

1. Так как интересующее нас соединение является кристаллогидратом, то единственно возможным способом получения его монокристалла является способ выращивания из водного раствора. В связи с этим нам предстояло определить характер зависимости растворимости $Sr(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$ в воде от pH и от температуры. Это позволило бы выявить тот интервал pH , при котором наблюдается достаточно высокая растворимость, и определить, какой режим – охлаждения или нагревания, а также какой перепад температур необходимо выбрать, чтобы пересыщение раствора оказывалось достаточным для выпадения кристаллов.

2. Молекулы воды являются достаточно сильными конкурентами многих оксоанионов за положение в координационной сфере иона уранила. Исходя из этого, мы сочли необходимым максимально сократить количество свободных (не включенных в координационные сферы ионов UO_2^{2+}) молекул воды в маточном растворе. Наиболее простой вариант реализации этой цели состоял, на наш взгляд, в увеличении по сравнению со стехиометрически необходимой концентрации одного из компонентов. В данном случае это был хлорид стронция.

3. Учитывая, что при формировании монокристалла $Sr(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$ в растворе могут находиться частицы разного состава и строения, необходимо было создать такие условия, чтобы среди них были существенно представлены те, которые можно рассматривать в

¹ Пример взят из докторской диссертации автора: Сулейманов Е.В. "Синтез, строение и свойства соединений урана(VI) с оксоанионами элементов пятой группы периодической системы и низкозарядными катионами". Н.Новгород. ННГУ. 2003. 320 с.

качестве "строительных кирпичиков" будущих кристаллов. Таковыми в первую очередь являются ураниларсенатные комплексы - $\text{UO}_2\text{H}_2\text{AsO}_4^+$, $\text{UO}_2\text{HAsO}_4^0$ и $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2^0$, среди которых первые два содержат мышьяк и уран в необходимом соотношении. В соответствии с этим было необходимо установить в каких условиях (pH, соотношение As:U, количество воды в системе) эти комплексы явно преобладают над третьим.

Для определения вида зависимости растворимости $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ от pH мы использовали комплекс "GIBBS". В результате была получена зависимость, представленная на рис. 2.2. В соответствии с этими данными нами было выбрано значение pH около 2, при котором наблюдается достаточно высокая растворимость $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и исключено образование кристаллов соединения $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

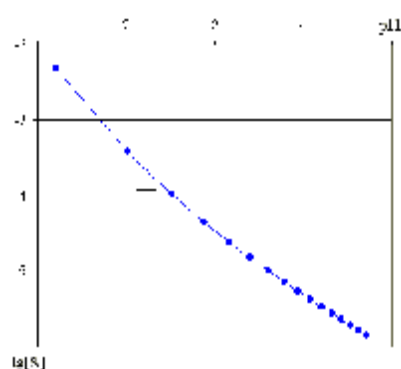


Рис. 2.2. Расчетная зависимость растворимости (м) соединения $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе хлороводородной кислоты от pH ($T=298.15\text{K}$)

м – моляльность (моль вещества/ кг H_2O)

Выбор этого значения определялся также и тем, что при нём наблюдается необходимое нам соотношение ураниларсенатных комплексов (рис. 2.3.), если выбрать молярное соотношение As:U = 2:1 и количество воды в системе - 1кг на $5 \cdot 10^{-3}$ моль UO_3 и $1 \cdot 10^{-2}$ H_3AsO_4 (0.1 моль SrCl_2).

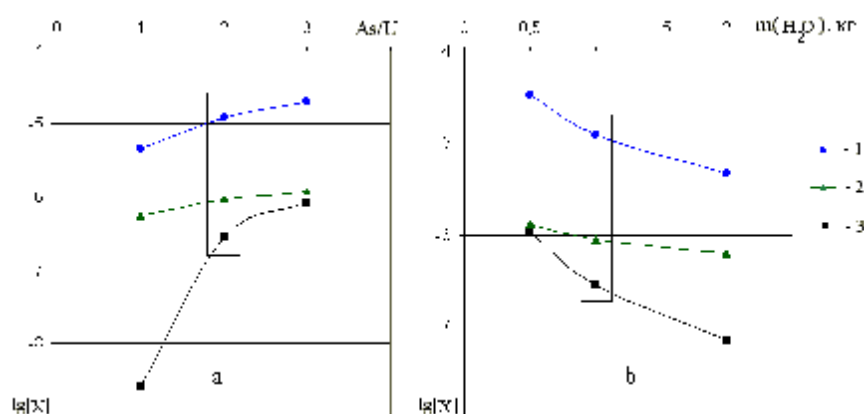


Рис. 2.3. Расчетное содержание (м) ураниларсенатных комплексов в водном растворе системы " $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – водный раствор" в зависимости от молярного соотношения As:U (a) и от содержания воды (b) ($T = 298.15\text{K}$)

Обозначения комплексов (X): 1- $\text{UO}_2\text{H}_2\text{AsO}_4^+$, 2 - $\text{UO}_2\text{HAsO}_4^0$, 3 - $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2^0$

Для изучения зависимости растворимости $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ от температуры навески вещества (~200мг) помещали в три колбы на 200мл и заливали 100мл водного раствора соляной кислоты с $\text{pH}=2.2$. Колбы выдерживали при 14°C, 65°C и 95°C в течение двух суток.

Из насыщенных растворов с помощью пипеток, предварительно выдержанных при соответствующих температурах, отбирали пробы по 20 мл. Пробы переносили в предварительно промытые, высушенные и взвешенные бюксы. Раствор в бюксах упаривали при комнатной температуре (до постоянной массы бюкса) в течение ~7 суток. Бюксы с веществом взвешивали, и по разности масс определяли количество октагидрата ураноарсената стронция в отобранной пробе раствора. Для подтверждения состава образовавшегося при упаривании вещества записывали его рентгенограмму. Согласно данным рентгенографии дифрактограмма осадка полностью соответствовала таковой у $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

В результате было установлено, что растворимость соединения $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе хлороводородной кислоты ($\text{pH}=2.2$) увеличивается с ростом температуры (рис. 2.4.), т.е. процесс растворения является эндотермичным.

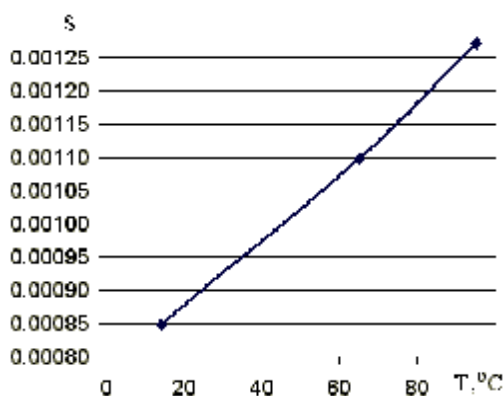
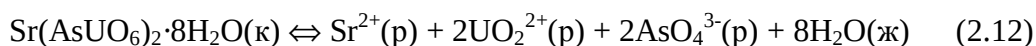


Рис. 2.4. Зависимость растворимости (M) соединения $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе хлороводородной кислоты от температуры ($\text{pH}=2.2$)

Учитывая, что энтальпии образования соединения $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а также ионов, на которые оно распадается при растворении, нам известны, рассчитаем теплоту процесса (1.12.).



Согласно закону Гесса энтальпия прямой реакции есть

$$\Delta_f H(298)^\circ = \Delta_f H^\circ(298, \text{Sr}^{2+}, \text{р-р в H}_2\text{O}) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_2^{2+}, \text{раствор в H}_2\text{O}) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ(298, \text{AsO}_4^{3-}, \text{раствор в H}_2\text{O}) + 8 \cdot \Delta_f H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta_f H^\circ(298, \text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}, \text{к}) = -551.49 - 2 \cdot 1019.2 - 2 \cdot 892.41 - 8 \cdot 285.83 + 6701 = 40 \text{ кДж/моль Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

Действительно, и согласно расчету процесс растворения интересующего нас соединения является эндотермичным, т.е. характер полученной зависимости является правильным.

С учетом представленных данных нами был выбран режим кристаллизации, состоящий в нагревании в автоклаве маточного раствора до кипения и последующего его медленного охлаждения до $\sim 20^\circ\text{C}$. Рассмотренный подход позволил вырастить монокристаллы $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (квадратные пластинки изумрудного цвета), с качеством, необходимым для расшифровки их кристаллической структуры (рис. 2.5.).

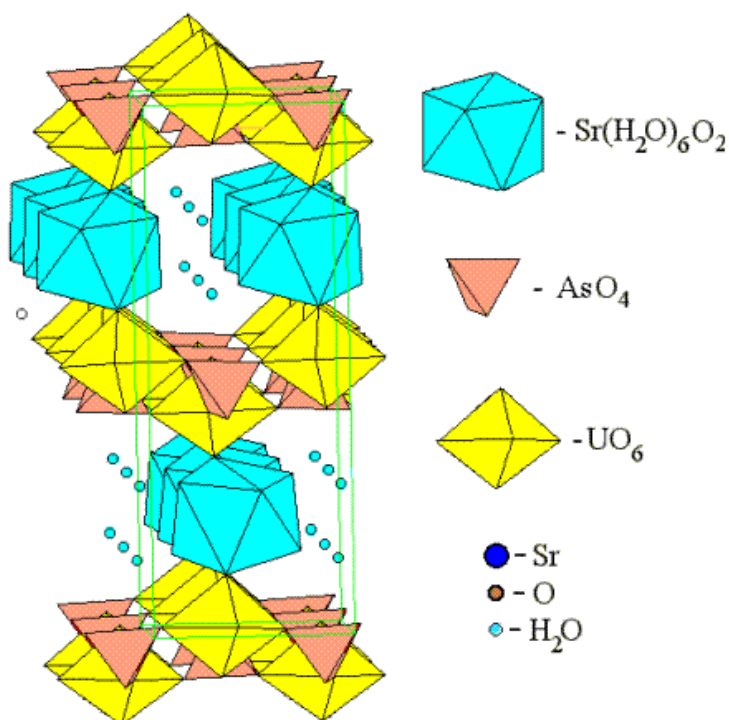


Рис. 2.5. Кристаллическая структура соединения $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Под термическими (температурными) свойствами понимают совокупность характеристик материалов, отражающих их отклик на изменение температуры. Стойкость материалов к повышенным температурам и нагрузкам в значительной степени определяет прогресс ракетной, космической, авиационной, атомной и других отраслей техники. Способность материалов стабильно сохранять комплекс эксплуатационных параметров при низких температурах влияет на работоспособность криогенной техники, машин и оборудования, эксплуатируемых в условиях Антарктики и Антарктиды, в космосе и т.д. При осуществлении технологических процессов (литьё,ковка, сварка и др.) большое значение имеет температурное изменение деформационно-прочностных характеристик материалов.

3.1. Тепловое расширение материалов

Тепловое расширение (сжатие) – свойство материалов изменять размеры и форму при изменении температуры.

Это свойство реализуется у всех материалов во всём интервале температур их существования. У газов оно обусловлено увеличением кинетической энергии частиц при нагревании, у жидкостей и твёрдых тел - несимметричностью тепловых колебаний атомов и молекул, ввиду чего межатомные (межмолекулярные) расстояния с ростом температуры увеличиваются (рис. 3.1.).

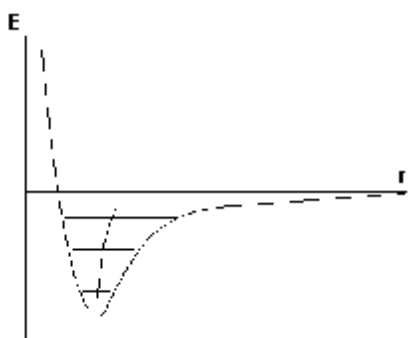


Рис. 3.1. Зависимость энергии (E) химической связи (межмолекулярного взаимодействия) от расстояния между взаимодействующими частицами (r).

На графике горизонтальными линиями показаны колебательные уровни энергии и проведена кривая через их середины.

Количественным выражением теплового расширения материалов является *температурный коэффициент объёмного расширения* (α_V) – относительное изменение объёма тела при его нагревании на 1К.

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p, \text{ K}^{-1} \quad (3.1.)$$

, где

V – объем тела до расширения

ΔV - приращение объёма тела

ΔT - приращение температуры тела

p – символ давления, т.е. указание на то, что измерение в данном случае проводится при постоянном давлении.

В случае твёрдых материалов для характеристики рассматриваемого свойства используют также и *температурный коэффициент линейного расширения* (α_L).

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \cdot \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right)_p, K^{-1} \quad (3.2.)$$

, где

L – длина тела вдоль какого-либо направления до расширения

ΔL - приращение длины тела вдоль выбранного направления.

В общем случае для анизотропных тел α_L - симметричный тензор второго ранга

$$\alpha_v = \alpha_{L1} + \alpha_{L2} + \alpha_{L3} \quad (3.3.)$$

Для кристаллов кубической сингонии ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) α_L – скалярная величина.

Для кристаллов тетрагональной сингонии ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) $\alpha_{L1} = \alpha_{L2} = \alpha_{L\perp}$ (перпендикулярно оси четвертого порядка) и $\alpha_{L3} = \alpha_{L\parallel}$ (параллельно оси четвертого порядка).

Для изотропных тел принимают средние значения в ограниченном интервале температур:

$$\alpha_{Lcp} = \alpha_v / 3 \quad (3.4.)$$

Температурный коэффициент расширения зависит от давления и температуры, и определяется химическим составом и структурой материалов. Монотонный характер зависимости $\alpha(T)$ нарушается в точках фазовых переходов, а также за счет сложения различных вкладов (электронного, магнитного, решеточного) в температурное расширение, которые в некоторых температурных интервалах могут быть различными по знаку и сравнимы по значению.

Для оценочного предсказания температурных коэффициентов расширения выведены эмпирические соотношения, как, например, следующее

$$\alpha_L \cdot (T_{пл})^{1.17} = A \quad (3.5.)$$

, где

$T_{пл}$ – температура плавления материала

A – эмпирическая константа ($7.24 \cdot 10^{-2}$ - для металлов; $11.5 \cdot 10^{-2}$ - для галогенидов щелочных металлов).

Экспериментально температурные коэффициенты расширения наиболее часто определяют методом дилатометрии, а также методом высоко- и низкотемпературной рентгенографии.

В методе дилатометрии изучают зависимость изменения размеров тел при изменении различных факторов, в т.ч. температуры.

Рентгенографические методы основаны на расчете по экспериментальным данным периодов и объёма элементарной ячейки кристаллических тел при различных условиях.

Ниже в таблице 3.1. приведены значения α_L для некоторых материалов. Из таблицы видно, что данная величина в зависимости от природы материала может меняться в весьма широких пределах. Так, например, наибольшие α_L имеют органические вещества, наименьшие – неорганические.

Таблица 3.1. Истинные температурные коэффициенты линейного расширения некоторых материалов ($T=300K$)

Материал	$\alpha_L \cdot 10^6, K^{-1}$	Материал	$\alpha_L \cdot 10^6, K^{-1}$
Au	14	Битум БНД 90/130	310
Be	9.2 ($\alpha_{L }$)	Фторопласт-40	90
	12.4($\alpha_{L\perp}$)	Бетон	10 - 14
S	64.1 (ромб.)	Углеродистая сталь У8	12.0
	80 (мон.)	Дерево (сосна)	5.41
NaCl	39.6	Оптическое стекло ЛК1	11.2
		Кварцевое стекло КЧГ	0.45

3.2. Теплоёмкость

Теплоёмкость – свойство материалов поглощать энергию.

Параметр этого свойства имеет то же наименование – *теплоёмкость*. Она определяется как отношение количества теплоты, полученной телом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к вызванному последним приращению температуры тела.

В зависимости от условий проведения процесса измерения теплоёмкости тела различают следующие величины.

Изобарная молярная теплоемкость:

$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right), \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (3.6.)$$

, где

ΔQ – количества теплоты, полученной телом

ΔT - приращение температуры тела

p – символ давления, т.е. проведения процесса в изобарных условиях.

При нагревании тела при постоянном давлении сообщенная теплота идет на увеличение его внутренней энергии и на расширение.

Изохорная молярная теплоемкость:

$$C_v = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right), \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (3.7.)$$

, где

v – символ объёма, т.е. проведения процесса в изохорных условиях.

При нагревании тела при постоянном объёме сообщенная теплота идет только на увеличение внутренней энергии. В связи с этим $C_p > C_v$.

Для 1 моль идеального газа

$$C_p - C_v = R \quad (3.8.)$$

, где R – универсальная газовая постоянная.

Для твердых тел

$$C_p - C_v = \alpha^2 V_m T / \beta \quad (3.9.)$$

, где

α – объёмный коэффициент теплового расширения

β – коэффициент всестороннего сжатия (коэффициент сжимаемости) – характеризует изменение объёма тела при изменении внешнего всестороннего давления $b_T = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_p$,

K^{-1}

V_m - молярный объём

T – термодинамическая температура.

Теплоёмкость материалов существенно зависит от температуры. Так, например, для всех металлов с понижением температуры она падает на 1 ÷ 2 порядка (табл. 3.2.)

Таблица 3.2. Теплоемкость некоторых металлов при различных температурах.

Температура, К	Теплоемкость, C_p , Дж/г К			
	12X18H10T	Медь М1	Алюминиевый сплав АМц	Титановый сплав BT1

300	0.47	0.380	0.879	0.52
100	0.262	0.260	0.490	0.295
20	0.0113	0.0075	0.0119	0.00712
10	-	0.0012	0.005	0.003

Определение изобарной теплоёмкости тел проводят с помощью приборов, называемых *калориметр*. Различают вакуумные адиабатические калориметры (наиболее точные), ДСК-калориметры, а также калориметры, работающие по принципу тройного теплового моста.

3.3. Теплопроводность

Теплопроводность – свойство структуры материала, выражающееся в переносе энергии от более нагретого участка тела к менее нагретому в результате теплового движения и взаимодействия структурных частиц материала.

Это свойство обуславливает выравнивание температуры тела в отсутствие макроскопического перемещения его участков.

Теплопроводность тел описывает **закон Фурье**, который для изотропных материалов имеет следующий вид:

$$\mathbf{q} = -\lambda \cdot \text{grad}(\mathbf{T}) \quad (3.8.)$$

, где

grad(T) – вектор градиента температуры

q – вектор плотности теплового потока, т.е. количество тепла, проходящее через единицу площади поперечного сечения условного стержня; он пропорционален, параллелен и обратен по направлению градиенту температуры

λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); он зависит от строения материала и температуры.

Коэффициент теплопроводности является соответственно параметром рассматриваемого свойства материалов.

Для кристаллических тел **закон Фурье** имеет следующий вид:

$$\mathbf{q} = -l_{ij} \cdot \left(\frac{dT}{dx_j} \right)$$

, где

λ_{ij} – тензор коэффициентов теплопроводности - симметричный полярный тензор второго ранга (табл. 3.3.).

Таблица 3.3. Коэффициенты теплопроводности вдоль главных осей кристаллов некоторых материалов*

Кристалл	Сингония	T, °C	$l_1 = l_2$	l_3
----------	----------	-------	-------------	-------

Кварц	Тригональная	30	6.5	11.3
Графит	Гексагональная	30	355	89
Медь	Кубическая	0	410	

* - кристаллы кубической сингонии (например, медь) по теплопроводности изотропны

Ещё одним параметром теплопроводности (теплоизоляционных свойств) материала является *коэффициент температуропроводности* (a , м²/с).

$$a^2 = \lambda / (\rho \cdot C_p)$$

, где

λ - коэффициент теплопроводности

ρ - плотность материала

C_p – изобарная теплоёмкость материала.

Теплопроводность всех металлов сильно зависит от их чистоты, чем чище металл, тем выше его теплопроводность. С понижением температуры λ , как правило, падает, но для некоторых металлов сначала растет, затем падает (рис. 3.2.).

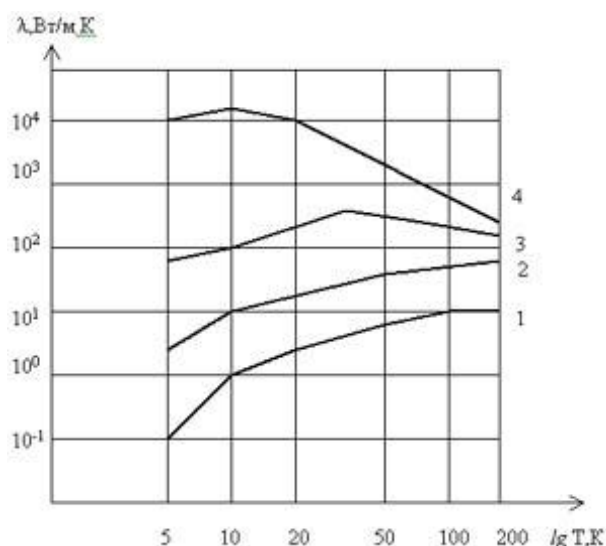


Рис. 3.2. Зависимость коэффициента теплопроводности некоторых металлов от температуры (1 - нержавеющая сталь, 2 - латунь, 3 - холоднотянутый алюминий, 4 - отожженная медь высокой чистоты).

3.4. Высокотемпературные свойства

Высокотемпературные свойства – свойства материалов, проявляющиеся при температурах выше комнатной.

Жаростойкость – способность материала сохранять значения механических параметров при повышении температуры.

Жароупорность – способность материалов противостоять коррозионному воздействию газов при высоких температурах.

Жаропрочность – свойство материала длительное время сопротивляться деформированию и разрушению при воздействии высоких температур. Это важнейшая

характеристика материалов, эксплуатируемых при температурах, по значению больших 30% от температуры плавления ($T_{\text{эксп}} > 0.3T_{\text{плавл}}$). Такие условия имеют место в двигателях внутреннего сгорания, паросиловых установках, газовых турбинах, металлургических печах и др.

Параметры свойств, характеризующих поведение материалов при нагревании

Температура плавления – температура перехода вещества из кристаллического состояния в жидкое. Этот же параметр используют для характеристики легкоплавких материалов, подобных воскам.

Температура стеклования полимера – температура перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое (физико-химический параметр).

Температура текучести полимера – температура перехода полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее¹ (физико-химический параметр).

Температура размягчения – материаловедческий параметр, характеризующий жаростойкость легкоплавких материалов. Для пластмасс её определяют по способу Вика, как температуру, при которой стандартный индентор под воздействием нагрузки внедряется в образец, нагреваемый с постоянной скоростью, на глубину 1 мм. По способу Мартенса регистрируют температуру, при которой образец, нагреваемый с установленной скоростью, под воздействием постоянного изгибающего момента деформируется на заданную величину.

Температура вспышки – минимальная температура, при которой смесь паров вещества с воздухом загорается от открытого пламени.

Температура воспламенения – температура, при которой материал воспламеняется при контакте с источником огня и горит больше 5 секунд.

3.5. Низкотемпературные свойства

Низкотемпературные свойства – свойства материалов, проявляющиеся при температурах ниже комнатной.

Криогенная техника предъявляет ряд специфических требований к материалам и требует учета особенностей, характерных для низкотемпературной области работы оборудования. В изделиях такой техники в зависимости от температурно-силовых условий можно выделить три типа конструкций:

¹ Для стеклообразного состояния характерны незначительные обратимые деформации; характерной чертой высокоэластического состояния является наличие больших обратимых деформаций; для вязкотекучего состояния характерны необратимые деформации.

1. Оборудование, работающее при статическом нагружении и температурах выше 70°K - практически вся холодильная техника (стационарные емкости для хранения O_2 , N_2 , Ar , CH_4 ; ректификационные колонны ВРУ; теплообменники; статически нагруженные трубопроводы; вакуумные камеры с азотными экранами).

2. Оборудование, работающее при циклическом нагружении и температурах выше 70°K - транспортные емкости и газификаторы; регенераторы.

3. Оборудование, работающее при температурах ниже 70°K и требующее специальных условий эксплуатации - оборудование для гелиевых и водородных ожижителей; сосуды для жидкого водорода и гелия; оборудование для сверхпроводящих устройств.

Наиболее важным низкотемпературным свойством материалов является **хладноломкость** – возрастание хрупкости материалов при снижении температуры.

Склонность материалов к хрупкому разрушению определяют по результатам ударных испытаний образцов с надрезом при понижении температуры.

На рис. 3.3. показано, что при температурах ниже некоторого значения (T_2 - граничное значение температуры вязкого разрушения) наступает плавный переход от вязкого разрушения к хрупкому, при этом наблюдается и резкое снижение ударной вязкости образцов. Структура их излома изменяется от волокнистой матовой при вязком разрушении ($T > T_2$) до кристаллической блестящей – при хрупком разрушении ($T < T_1$).

Интервал температур, при котором происходит переход от вязкого к хрупкому разрушению образцов, т.е. $\Delta T = T_2 - T_1$ называется *порогом хладноломкости*.

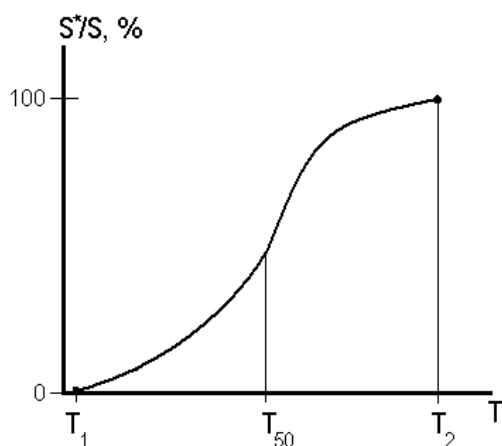


Рис. 3.3. Зависимость отношения площади участка вязкого разлома к общей площади разлома (S^*/S) от температуры (T).

S^* - площадь участка вязкого разлома

S - общая площадь разлома (сумма площадей участков вязкого и хрупкого разломов)

О возможности использования материала при низкой температуре судят по *температурному запасу вязкости*, равному разности температуры эксплуатации и значения T_{50} , при котором наблюдается равенство площадей, отвечающих вязкому и хрупкому изломам. Эта величина зависит от факторов, влияющих на склонность образцов

к хрупкому разрушению, таких как: наличие концентраторов напряжения, скорость нагружения, размер образца и др.

Например, по хладостойкости конструкционные металлы и сплавы можно разделить на 5 групп:

1. Удовлетворительные характеристики всех механических свойств при температуре климатического холода до 220К (-50°C). Это так называемые изделия "северного исполнения" - качественные углеродистые и низколегированные стали ферритно-перлитного и мартенситного классов с ОЦК решеткой (70-75%).

2. Удовлетворительные характеристики всех механических свойств до 170К - стали, сохраняющие вязкость и пластичность после термического улучшения, например, малоуглеродистые ферритные стали (C до 2%, легированные добавки - Ni, Cr, V, Mo).

3. Удовлетворительные характеристики всех механических свойств до 77К - стали типа ОН9А; большинство сплавов на основе Al, Cu, Ti, не обнаруживающих склонности к хрупкому разрушению; высоколегированные стали марок 10X14Г14Н4Т, 07X13Н4АГ20, 03X13АГ19.

4. Рабочие температуры ниже 77К (космическая техника; потребление H₂, He, O₂; экспериментальная физика) - высоколегированные нержавеющие стали - 12X18Н10Т, ОХ25Н20, ОХ15Н25МТ2; некоторые бронзы; никелевые, алюминиевые сплавы, легированный магний; некоторые сплавы титана на основе α-фазы.

5. Конструкционные материалы специального назначения, работающие в широком диапазоне температур при нагреве и охлаждении до криотемператур с сохранением необходимых механических, электрических свойств - сплав ОЗХ20М16АГ6 (от 4К до 870К); сплав 36НХ (от 4К до 500К).

ГЛАВА 4. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

4.1. Основные положения

Коррозия – физико-химический процесс изменения свойств, повреждения и разрушения материалов вследствие перехода их компонентов в состав химических соединений с компонентами среды.

Коррозионное повреждение – любой дефект материала, возникший вследствие коррозии. Если механическое повреждение связано с коррозией (причина или следствие), то его называют коррозионно-механическим.

Коррозионная защита – модифицирование коррозионной системы, ведущее к снижению скорости коррозии.

Потери материалов из-за коррозии и затраты на защиту от неё машин и оборудования непрерывно увеличиваются вследствие роста производственной деятельности человека и загрязнения среды отходами производства.

4.2. Классификация видов коррозии по механизму процесса

4.2.1. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия – процесс взаимодействия материала и среды посредством электродных реакций.

Этому виду коррозии наиболее подвержены металлы вследствие их высоких электрической проводимости и химической активности. Поверхность металлического образца в электролите электрохимически неоднородна, что приводит к образованию коррозионных систем - совокупности фаз, физические и химические переменные которых влияют на коррозию.

Окисление металла преимущественно обусловлено восстановлением ионов водорода или молекул воды (водородная деполяризация), а также взаимодействием с растворенным в среде кислородом воздуха (кислородная деполяризация).

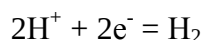
Определяющее влияние на скорость восстановления H_2 оказывает природа металла. Все металлы по потенциалу, который необходимо приложить, чтобы обеспечить выделение водорода, распределяются в так называемый ряд напряжений. Чем большим потенциалом перенапряжения при прочих равных условиях обладает металл, тем меньше скорость выделения на нем водорода, тем меньше скорость его коррозии.

При коррозии металлов в воде, почве, на воздухе с кислородной деполяризацией скорость коррозии определяется кинетикой диффузии кислорода к поверхности металла.

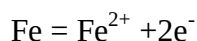
В результате на катодных участках имеет место восстановление одного или нескольких компонентов среды, например растворенного кислорода



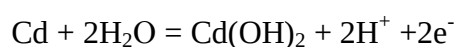
и водорода



На анодных участках образца идут реакции окисления, которые вызывают растворение металла, например



, или образование твердых продуктов коррозии, например



Если коррозионная система разомкнута, реакции на анодных и катодных участках идут обратимо с одинаковой скоростью. Когда на поверхности электрода в отсутствии внешнего тока протекают два или более различных электродных процесса, между электродом и электролитом устанавливается разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом*. Разомкнутая коррозионная система не находится в равновесии, т.е. металл корродирует. В замкнутой коррозионной системе скорости анодной и катодной реакций становятся неодинаковыми. В результате перемещения электронов металла и ионов электролита возникает поляризующий ток, который ускоряет коррозию. Последнюю может лимитировать скорость анодного процесса.

4.2.2. Неэлектрохимическая коррозия

Неэлектрохимическая коррозия – процесс взаимодействия материала и среды, а также компонентов материала без протекания электродных реакций.

Например, в случае металлов данный вид коррозии может возникать вследствие их наводороживания (поглощение материалом водорода), образования амальгам (образование сплавов со ртутью), за счет наличия примесей – активных центров для начала химических реакций.

4.3. Классификация видов коррозии по характеру разрушения материала

Коррозионное повреждение различных участков материала может быть неодинаковым. По характеру разрушения материалов различают *равномерную* и *местную коррозию*.

Последняя возникает из-за химической или физической неоднородности среды и материала на отдельных участках поверхности образца.

Разновидностями местной коррозии являются *питтинговая*, *межкристаллитная*, *щелевая* и *контактная коррозии*. Очаги питтинговой коррозии в начальной стадии имеют вид точек, а в развитом состоянии - коррозионных язв. Межкристаллитная коррозия локализована на границах микрокристаллов (зерен) материала. Вследствие разрушения связей между зернами резко снижается прочность материала. Склонность металлов к этому виду коррозии, как правило, появляется в результате нагревания, вызывающего микроструктурные превращения по границам зерен. Межкристаллитную коррозию металлов, происходящую вблизи сварных швов, называют *ножевой*.

С конструктивными особенностями изделий связаны *щелевая* и *контактная коррозии*. Первая протекает внутри или в непосредственной близости от узкого отверстия или зазора в конструкциях. Вторая вызвана контактированием металлов, различающихся по электродному потенциалу.

К местной коррозии также относят *коррозионно-механические повреждения* материалов. Коррозия под напряжением происходит при одновременном воздействии на материал среды и механических напряжений. Она приводит к остро локализованному разрушению материалов с образованием трещин, так называемому коррозионному растрескиванию. Последнее может возникнуть в результате наводораживания, образования и развития трещин в результате скопления водорода на дефектах структуры. Воздействие на материал сред и циклических растягивающих напряжений приводит к коррозионной усталости.

Фреттинг-коррозия — коррозионное повреждение контактирующих деталей при их малых повторных смещениях относительно друг друга.

Кавитационная коррозия обусловлена электрохимическим и ударным воздействием на материал потоком электролита, движущегося с большой скоростью. При этом повреждение материала имеет вид "струйного" износа, особенно сильного, если поток содержит абразивные частицы.

4.4. Параметры коррозии

Для оценки сопротивления материала коррозии используют следующие параметры.

Фронт коррозии — поверхность, которая со стороны среды ограничивает объем материала, не имеющего коррозионных повреждений. Фронт можно представить как

фазовую границу, отделяющую материал от среды или продуктов коррозии, а также как воображаемую поверхность, отделяющую поврежденный материал от неповрежденного.

Скорость коррозии – скорость продвижения её фронта. Эту величину оценивают по потере массы материала, отнесенной к площади образца в единицу времени ($\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$) или по уменьшению объема образца за определенный промежуток времени.

Техническая скорость коррозии – наибольшая скорость продвижения фронта, вероятностью которой нельзя пренебречь в данных условиях.

При местной коррозии степень коррозионного повреждения материала определяют по изменению его деформационно-прочностных параметров.

Коэффициент расхода материала в коррозионной системе – отношение средней скорости коррозии на поверхности образца к технической скорости коррозии.

Коррозионная стойкость – величина, обратная технической скорости коррозии материала в данной коррозионной системе. Условность этой характеристики заключается в том, что она относится не к материалу, а к коррозионной системе. Коррозионную стойкость материала нельзя изменить, не изменив других параметров коррозионной системы.

Для выбора материала по результатам коррозионных испытаний (лабораторных, стендовых, в том числе ускоренных, и эксплуатационных) необходимо определить техническую скорость коррозии (или коррозионную стойкость материала) и коэффициент расхода.

4.5. Факторы, вызывающие коррозию, защита против коррозии

Противокоррозионная защита – модифицирование коррозионной системы, ведущее к снижению скорости коррозии.

Ввиду сравнительно высокой химической активности наиболее подвержены коррозии металлы, при этом для металлов, эксплуатируемых при атмосферных условиях, наиболее характерна электрохимическая коррозия. Важнейшими характеристиками процесса электрохимической коррозии являются потенциал коррозии $\varphi_{\text{кор}}$, скорость катодных и анодных реакций.

При определенных условиях металлы способны переходить, в пассивное, более устойчивое состояние.

Пассивация материала - торможение коррозии, обусловленное действием специальных веществ или приемов.

Физическая сущность пассивации заключается в резком торможении реакции растворения металла после достижения определенного уровня термодинамической вероятности (участок CD на рис. 4.1.). Существует область значений $\phi_{кор}$, в которой скорость коррозии минимальна для данной системы.

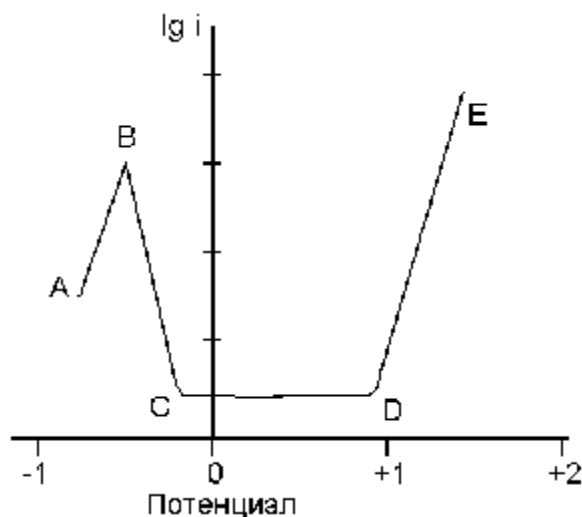


Рис. 4.1. Зависимость плотности тока анодного растворения (A/cm^2) хрома в однонормальном растворе H_2SO_4 при температуре 300K от потенциала (В)

Потенциал и скорость коррозии в данном случае называют критическими параметрами пассивации. Металлы можно пассивировать анодным внешним током (анодная пассивация) или путем окисления химическим реагентом (химическая пассивация).

Присутствие в эксплуатационной среде ионов Cl^- , Br^- , I^- и других может привести к нарушению пассивного состояния металла и вызвать развитие питтинговой коррозии, при которой анионы-депассиваторы, адсорбируясь на поверхности, вытесняют пассивирующий кислород и образуют растворимый комплекс. Важным следствием этого процесса является локальное разрушение пассивирующего слоя на поверхности изделия. Для предупреждения питтинговой коррозии тщательно очищают эксплуатационную среду от ионов-активаторов и вводят доноры пассивирующего элемента - кислорода.

Одним из эффективных распространенных путей пассивации металлов и увеличения длительности их пассивного состояния является их легирование. Например, легирование железа хромом резко снижает критический ток пассивации, смещает ее критический потенциал в сторону отрицательных значений, замедляет скорость растворения металла в пассивном состоянии. Легирование может обеспечить самопроизвольный переход сплава в пассивное состояние за счет окислительных компонентов, присутствующих в коррозионной системе.

Особый интерес в этом плане представляют сплавы, со структурой твердых растворов. Их наиболее уязвимыми участками являются места скопления примесей и дефекты

поверхности. Присутствие в сплаве компонента, легко переходящего в пассивное состояние, уменьшает скорость коррозии сплава. Например, атомы Мо, входящие в состав сплава Fe-Мо, блокируют выступы атомных ступеней, снижая скорость растворения сплава.

В некоторых сплавах селективное растворение одного из компонентов повышает их коррозионную стойкость.

Широкие возможности в повышении коррозионной стойкости сплавов дает метод регулирования их состава технологическими примесями. Последние условно можно разделить на две основные группы:

- примеси, образующие твердые растворы (фосфор, бор, кремний, азот и др.)
- примеси, образующие самостоятельные фазы (сульфиды, карбиды, нитриды, оксиды).

Влияние примесей разных групп на коррозионные процессы неоднозначно. Так, Р, В, Si, концентрируясь по границам зерен, интенсифицируют межкристаллитную коррозию. Инициаторами транскристаллитного коррозионного растрескивания сплавов могут служить 0.01 % примеси N₂, Мо, As, Pb, Bi.

Примеси, образующие самостоятельные фазы, могут как увеличивать, так и уменьшать скорость коррозии. Например, в коррозионно-стойких сталях карбиды способствуют достижению критического потенциала пассивации. Вместе с тем карбиды Ti, Мо, Nb способны ускорять разряд ионов водорода, увеличивая скорость анодной реакции. Сульфиды и сульфоксиды марганца, а также нерастворимые оксиды металлов служат центрами питтинга.

Современные методы защиты металлов от коррозии основаны на следующих приёмах:

- увеличение химической стойкости конструкционного материала
- снижение агрессивности технологической среды
- предотвращение непосредственного контакта металла с агрессивной средой
- электрохимическая защита.

Стойкость металлических материалов к воздействию коррозионных сред увеличивают их легированием. Более подробно этот вопрос рассмотрен ниже. Широкое распространение получили следующие методы:

- хромирование
- плакирование
- электрохимическое осаждение.

Для снижения агрессивности технологической среды используют различные технологические приемы. Кислород и СО₂ удаляют из нее физической или химической

деактивацией. Широко распространены методы введения в состав среды ингибиторов коррозии анодного и катодного классов - гидроксидов, хроматов, нитритов, сульфатов цинка и магния.

Для снижения коррозионной активности атмосферы применяют методы её фильтрации и кондиционирования. В открытой атмосфере эффективны летучие ингибиторы коррозии, создающие защитную адсорбционную пленку на поверхности металла.

Важным методом защиты металлов от коррозии является использование изолирующих покрытий, ингибированных упаковочных материалов, полимерных пленок, картона, смазок.

Методы электрохимической защиты металла от коррозии основаны на смещении его потенциала в сторону отрицательных (катодная защита) или положительных (анодная защита) значений. Потенциал, обеспечивающий допустимую скорость коррозии, называется *защитным потенциалом*. Его создают катодной поляризацией изделий от внешнего источника тока (*защита с внешним током*) или за счет их контакта с массивными электродами из более электроотрицательного металла (*гальваническая защита*). Метод катодной поляризации широко применяют для защиты трубопроводов, корпусов судов, эстакад, фундаментов, эксплуатируемых в нейтральных средах. В кислых средах этот вид защиты малоэффективен и может привести к наводороживанию металла.

Анодная защита эффективна для металлов, способных пассивироваться в агрессивных средах. Для поддержания пассивного состояния таких металлов требуется воздействие незначительных токов, меньших, чем при катодной защите. Этот метод применяют для защиты внутренних поверхностей сложных конструкций, ёмкостей в химической промышленности.

4.6. Антикоррозионное легирование металлов

Атмосферостойкие стали. Для повышения коррозионной стойкости металлических конструкций применяют низколегированные стали, содержащие в небольшом количестве (доли процента) такие элементы, как хром, никель и медь.

В конструкциях, подвергающихся атмосферным воздействиям, весьма эффективны стали с добавкой фосфора (например, стали 10ХНДП и 10ХДП). На поверхности таких сталей образуется тонкая окисная пленка, обладающая достаточной прочностью и защищающая металл от развития коррозии. Однако свариваемость стали при наличии фосфора ухудшается. Кроме того, в прокате больших толщин металл обладает пониженной хладостойкостью, поэтому применение сталей 10ХНДП и 10ХДП

рекомендуется при толщинах не более 16 мм. В больших (12 - 50 мм) толщинах следует применять сталь 12ХГДАФ.

Коррозионностойкие стали и сплавы, в том числе высоколегированные, обладают достаточной стойкостью против коррозии только в ограниченном числе сред. Они обязательно имеют в своем составе более 12.5% Cr, роль которого состоит в образовании на поверхности изделия защитной (пассивной) оксидной пленки, прерывающей контакт с агрессивной средой. При этом лучшей стойкостью против коррозии обладают те стали и сплавы, в которых все содержание хрома приходится на долю твердого раствора. Содержание углерода должно быть низким, чтобы уменьшить переход хрома в карбиды, так как это может уменьшить концентрацию хрома в защитной пленке. Для предотвращения выделений карбидов хрома используют также быстрое охлаждение из области g-твердого раствора или легирование титаном, ванадием, ниобием или цирконием для связывания углерода в более устойчивые карбиды.

Физико-химические свойства коррозионностойких сталей меняются в довольно широком диапазоне в зависимости от структуры. Структура для наиболее характерных сплавов этого назначения может быть:

- ферритно-карбидной и мартенситной (12Х13, 20Х13, 20Х17Н2, 30Х13, 40Х13, 95Х18) - для слабых агрессивных сред (воздух, вода, пар)
- ферритной (15Х28) - для растворов азотной и фосфорной кислот
- аустенитной (12Х18Н10Т) - для морской воды, органических и азотной кислот, слабых щелочей
- мартенситно-стареющей (10Х17Н13МЗТ, 09Х15Н8Ю) - для фосфорной, уксусной и молочной кислот.

Сплав 06ХН28МТ может эксплуатироваться в условиях горячих (до 60°C) фосфорной и серной (концентрации до 20%) кислот.

Коррозионная стойкость сталей может быть повышена термической обработкой (закалкой и высоким отпуском) и созданием шлифованной поверхности.

Коррозионностойкие стали и сплавы классифицируют в зависимости от агрессивности среды, в которой они используются, и по их основному потребительскому свойству на собственно коррозионно-стойкие, жаростойкие, жаропрочные и криогенные.

Изделия из собственно коррозионностойких сталей (лопатки турбин, клапаны гидравлических прессов, пружины, карбюраторные иглы, диски, валы, трубы и др.) работают при температуре эксплуатации до 550°C.

Для жаростойких и жаропрочных машиностроительных сталей используются малоуглеродистые (0.1 – 0.45% C) и высоколегированные (Si, Cr, Ni, Co и др.).

Жаростойкие стали и сплавы получают на базе системы Fe - Cr с добавками алюминия и кремния (*сильхромы, хромали, сильхромали*). Основным потребительским свойством этих сталей является температура эксплуатации, которая должна быть более 550°C. Жаростойкие стали устойчивы против газовой коррозии до 900 - 1200°C в воздухе, печных газах, в том числе, серосодержащих (15X5, 15X6CM, 40X9C2, 30X13H7C2, 12X17, 15X28), окислительных и науглероживающих (20X20H14C2) средах, но могут проявлять ползучесть при приложении больших нагрузок.

Жаростойкие стали характеризуют по температуре начала интенсивного окисления. Величина этой температуры определяется содержанием хрома в сплаве. Так при 15% Cr температура эксплуатации изделий составляет 950°C, а при 25% Cr - 1300°C. Жаростойкость зависит от состава стали, а не от её структуры, поэтому жаростойкость ферритных и аустенитных сталей при равном количестве хрома практически одинакова.

Жаростойкие стали и сплавы используются для производства труб, листов, деталей высокотемпературных установок, газовых турбин и поршневых двигателей, печных конвейеров, ящиков для цементации и др.

ГЛАВА 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

5.1. Характеристики электромагнитных волн

Уравнения, связывающие параметры электромагнитного поля и параметры среды, в которой оно распространяется, имеют вид:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (5.1.)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (5.2.)$$

, где

$\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ – векторы напряженности электрического и магнитного полей

$\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$ – векторы электрического смещения и магнитной индукции тех же полей

μ и ϵ – магнитная и диэлектрическая проницаемость среды (для изотропной среды – скаляры, для анизотропной – тензоры второго ранга).

Волновая поверхность – геометрическое место точек, до которых за одинаковое время волна доходит в одинаковой фазе. В изотропной среде для волны, идущей от точечного источника, волновая поверхность – сфера.

Волновой фронт – плоскость, касательная к волновой поверхности.

Вектор волновой нормали ($\mathbf{N}$) – вектор нормали к фронту волны.

Фазовая (лучевая) скорость волны (V_s) – скорость перемещения волнового фронта. Вектор V_s направлен по нормали к фронту волны, т.е. коллинеарен вектору $\mathbf{N}$.

Групповая (нормальная) скорость волны (V_N) – скорость передачи энергии. Вектор V_N коллинеарен направлению луча.

Для непроводящей, непоглощающей диэлектрической среды в оптическом диапазоне частот выполняются следующие основные условия:

- электромагнитное поле распространяется в виде плоской волны
- электромагнитные волны поперечны, т.е. вектора $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$ нормальны к направлению распространения волны
- векторы $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ взаимно перпендикулярны и колеблются в фазе
- векторы $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ и $\mathbf{P}$ ($\mathbf{P}$ – вектор потока энергии) образуют правую тройку векторов, т.е.

$$\mathbf{P} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{H}$$

- векторы $\mathbf{D}$ и $\mathbf{H}$ лежат в плоскости волнового фронта.

Плоскость поляризации – плоскость, в которой лежат векторы $\mathbf{N}$ и $\mathbf{H}$.

Направление поляризации – направление вектора $\mathbf{H}$.

Плоскость колебаний – плоскость, в которой лежат векторы $\mathbf{D}$ и $\mathbf{N}$.

Если свет не поляризован, то векторы $\mathbf{H}$ и $\mathbf{E}$, оставаясь все время взаимно перпендикулярными, могут непрерывно менять свои направления в плоскости,

нормальной к плоскости распространения волны. У линейнополяризованного (плоскополяризованного) света направления этих векторов остаются постоянными, меняется во времени только величина этих векторов.

В изотропной среде векторы V_S , V_N , N и P коллинеарны, векторы D и E в ней также коллинеарны.

Свойства электромагнитных волн в анизотропной среде можно с одинаковым правом характеризовать любой тройкой взаимно ортогональных векторов D , B , N или E , H , P (более подробно на этот счет см. раздел двойное лучепреломление).

Относительная степень поляризации (P_λ , безразмерная величина) - отношение разности интенсивностей пучков лучей с длиной волны λ , поляризованных ортогонально, к их сумме.

Угол полной поляризации - *угол Брюстера* (α_B) - угол падения, при котором отраженный луч полностью поляризован перпендикулярно плоскости падения

$$\alpha_B = \arctg(n''/n') \quad (5.3.)$$

Удельный угол вращения плоскости поляризации (ψ_0 , угл. град./мм) представляет собой угол, на который поворачивает плоскость поляризации образец кристалла толщиной 1 мм.

Угол вращения плоскости поляризации ψ средой толщиной d (вдоль хода луча) определяется из выражения:

$$\psi = \psi_0 d \quad (5.4.)$$

5.2. Преломление света

Показатель преломления (n , безразмерная величина) - отношение скорости электромагнитного излучения в вакууме к фазовой скорости излучения в данной среде

$$n = c/V_S \quad (5.5.)$$

В изотропной среде как для V_N , так и для V_S выполняется закон Снеллиуса — Декарта:

$$n = \sin i / \sin r \quad (5.6.)$$

, где

i - угол падения

r - угол преломления.

Луч падающий, луч преломленный и нормаль к плоскости падения лежат в одной плоскости.

Основной показатель преломления ($n_{\text{осн.}}$, безразмерная величина) - значение n для длины волны $\lambda = 546.07$ нм.

Величина n , а также χ (главный показатель поглощения, см. ниже) называют оптическими постоянными. Связь между n , электрической и магнитной характеристиками диэлектрической среды определяется уравнением:

$$n^2 = \epsilon\mu \quad (5.7.)$$

Для ряда газообразных и жидких диэлектриков результаты расчета n с помощью этого уравнения хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Для металлов связь их оптических постоянных с электрическими характеристиками задается уравнениями:

$$n^2(1-\chi^2) = \epsilon \quad (5.8.)$$

$$n^2\chi = 2\pi\sigma/\omega \quad (5.9.)$$

, где

σ - удельная проводимость металла

ω - круговая частота потока излучения.

Результаты расчетов по этим уравнениям достаточно хорошо согласуются с данными эксперимента в инфракрасной области спектра, где для оптических свойств металла главную роль играют свободные электроны.

В видимой и ультрафиолетовой областях спектра оптические свойства вещества в сильной степени зависят от связанных электронов. Значительно более явно выраженной становится зависимость n от длины волны потока излучения, поэтому выводы электромагнитной теории, приписывающие величине n некоторое квазипостоянное значение, характерное для данного вещества, расходятся с действительностью. В этом случае уравнения, учитывающие длину волны (частоту) излучения, его затухание в веществе, действие окружающих молекул на смещение электрона под действием внешнего поля, влияние свободных и связанных электронов, выводятся из теории дисперсии и, например, для диэлектриков имеют вид:

$$n^2 = 1 + 4\pi \frac{e}{m} N \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (5.10.)$$

, где

ω - круговая частота потока излучения,

ω_0 - круговая частота собственных колебаний свободных электронов атомов вещества.

Расчет показателя преломления n для любой длины волны в пределах определенного интервала длин волн производится по дисперсионным формулам; эти формулы для различных классов материалов имеют схожее построение, но различаются обычно коэффициентами формулы дисперсии. Так, например, расчет n для воздуха в интервале длин волн в вакууме $\lambda = 0.2 - 50$ мкм выполняется по формуле дисперсии:

$$n = 1 + 64.328 \cdot 10^{-6} + \frac{29498.1 \cdot 10^{-6}}{146 - 10^6 \cdot \lambda^{-2}} + \frac{255.4 \cdot 10^{-6}}{41 - 10^6 \cdot \lambda^{-2}} \quad (5.11.)$$

Дисперсия ($dn/d\lambda$) – зависимость показателя преломления от длины волны. При $dn/d\lambda > 0$ дисперсия считается нормальной, при $dn/d\lambda < 0$ – аномальной.

Средняя дисперсия [$n(\lambda_1) - n(\lambda_2)$] - разность показателем преломления волн длиной λ_1 и λ_2 .

Коэффициент дисперсии (n_3) - отношение вида:

$$v_3 = (n_3 - n_1)/(n_1 - n_2) \quad (5.12.)$$

, где n_1, n_2, n_3 - показатели преломления, соответствующие длинам волн $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$.

Термооптическая постоянная ($\beta_{осн}, K^{-1}$) - изменение основного показателя преломления при повышении температуры вещества на 1К:

$$\beta_{осн} = \Delta n_{осн} / \Delta T \quad (5.13.)$$

5.3. Поглощение света

При попадании света на поверхность вещества и прохождение через него возможны процессы, приводящие к снижению его мощности на выходе из объекта. К числу таковых относятся *поглощение* и *рассеяние*, а также *отражение света*.

Коэффициент пропускания ($\tau, \%$) - отношение потока излучения, прошедшего сквозь тело (I), к потоку излучения, упавшему на него (I_0):

$$\tau = I/I_0 \quad (5.14.)$$

Падающий поток должен быть монохроматическим, параллельным и направленным перпендикулярно плоско-параллельной пластинке. Пропускание зависит от длины волны падающего света. Свойства материала обычно характеризуют *спектральным пропусканием*, т.е. зависимостью $\tau(\lambda)$ – спектром поглощения (пропускания).

Коэффициент внутреннего пропускания (τ^* , %) - отношение потока излучения, прошедшего к выходной поверхности среды, к потоку излучения, вошедшего в среду.

Коротковолновая граница пропускания ($\lambda_{\min}$) - длина волны со стороны более коротких волн, при которой спектральный коэффициент внутреннего пропускания для толщины вещества 10 мм не ниже 0.50. Аналогично определяется *длинноволновая граница пропускания* ($\lambda_{\max}$), но для длинноволновой части спектра. Эти величины измеряют в единицах длины.

Коэффициентом отражения называют отношение потока излучения, отраженного данным телом, к потоку излучения, упавшего на него. Характер отражения света поверхностью данного вещества зависит от качества ее обработки. В общем случае отражение имеет характер *направленно-рассеянного* отражения, когда максимум силы отраженного света совпадает с направлением, соответствующим закону отражения. В зависимости от того, какая из составляющих отраженного потока (зеркальная или диффузионная) превалирует, отражение рассматривается как зеркальное (коэффициент зеркального отражения ρ) или как диффузное (коэффициент диффузионного отражения $\rho_{\text{диф}}$). Поверхности, для которых в отраженном потоке излучения преобладает диффузная составляющая, в той или иной степени приближаются к поверхностям, яркость которых не зависит от направления, а сила света убывает пропорционально косинусу угла между нормалью к поверхности и рассматриваемым направлением (равнояркостные или ламбертовские поверхности).

Главный показатель поглощения (χ) - уменьшение интенсивности излучения в веществе в результате поглощения.

Коэффициент поглощения (α) - отношение потока излучения, поглощенного данным телом, к потоку излучения, упавшему на него.

Величины τ , τ^* , α , ρ - безразмерные. Связь между τ , α и ρ устанавливается соотношением:

$$\tau + \alpha + \rho = 1 \quad (5.15.)$$

Для потока излучения длины волны λ соответствующие коэффициенты обозначают τ_λ , τ^*_λ , α_λ , ρ_λ (*спектральные коэффициенты пропускания, внутреннего пропускания, отражения и поглощения*).

Значения τ , τ^* , α , ρ зависят от спектрального состава падающего на тело потока излучения. В частном случае, если излучатель имитирует Солнце, то соответствующий

коэффициент дополняется в индексе буквой S , например: коэффициент поглощения солнечного излучения α_S .

Показатель поглощения (a , м^{-1})- величина, обратная расстоянию, на котором в результате поглощения в веществе поток излучения, образующего параллельный пучок, ослабляется в 10 раз. Для потока излучения с длиной волны λ соответствующую величину обозначают a_λ (м^{-1}) и называют *спектральным показателем поглощения*.

Имеются следующие соотношения между перечисленными величинами:

$$a_\lambda = 4\pi\chi/\lambda \quad (5.16.)$$

$$\tau^* = \tau/(1 - \rho)^2 \quad (5.17.)$$

$$\tau^* = 10^{-ad} \quad (5.18.)$$

, где d – толщина поглощающего слоя (м).

Оптическая плотность (A) - логарифм величины, обратной коэффициенту пропускания:

$$A = \lg (1/\tau) \quad (5.19.)$$

Если поток излучения проходит последовательно через среды с коэффициентом пропускания $t_1, t_2, t_3, \dots$ и оптическими плотностями $A_1, A_2, A_3, \dots$, то для совокупности этих сред коэффициент пропускания τ и суммарная оптическая плотность A вычисляются их суммированием.

5.4. Двойное лучепреломление и поляризация света в кристаллах

В анизотропной среде, для которой справедливо выражение:

$$D_i = \epsilon_{ij}E_j \quad (5.20.)$$

, диэлектрическая проницаемость (ϵ_{ij}) – симметричный тензор второго ранга, т.е. в общем случае в кристалле векторы $\mathbf{D}_i$ и $\mathbf{E}_j$ не коллинеарны.

Условие ортогональности и однофазности векторов $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ сохраняется и в анизотропной среде. Однако, поскольку $\mathbf{D} \perp \mathbf{H}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{P}$, векторы волновой нормали $\mathbf{N}$ и потока энергии $\mathbf{P}$ в общем случае не коллинеарны, а значит и скорости - *фазовая* (V_S) и *групповая* (V_N) тоже не коллинеарны. В анизотропной среде луч (направление потока энергии) и нормаль к волновому фронту (направление распространения волнового фронта) в общем случае не совпадают. Векторы $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{P}$ составляют правую тройку ортогональных векторов, так же как и $\mathbf{D}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{N}$, но эти тройки не коллинеарны.

Электромагнитная волна в кристалле тоже поперечна, но в плоскости волнового фронта лежат только векторы электрического смещения $\mathbf{D}$, а векторы напряженности $\mathbf{E}$ не обязательно находятся в этой плоскости (рис. 5.1.). Степень несовпадения векторов $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$ зависит от свойств среды, а именно от диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} .

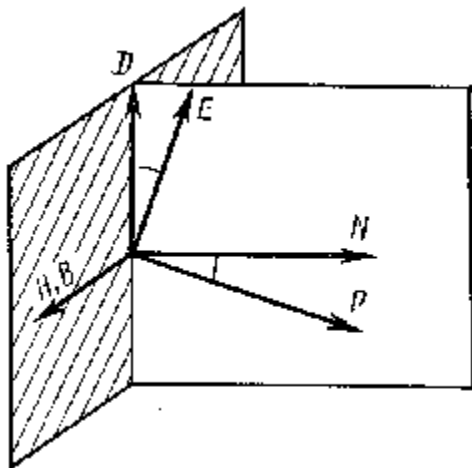


Рис. 5.1. Расположение векторов $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{P}$, $\mathbf{D}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{N}$ в электромагнитной волне, распространяющейся в анизотропном прозрачном диэлектрике

Форма тензора ϵ_{ij} определяется симметрией кристалла:

- кристаллы высшей категории - $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$
- кристаллы средней категории - $\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$
- кристаллы низшей категории - $\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon_3$.

Для кристаллов высшей категории симметрия оптических свойств кристалла всецело определяется его кристаллографической категорией.

В кристаллах высшей категории векторы $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$ всегда коллинеарны. В отношении оптических свойств (как и в отношении всех других свойств, характеризуемых тензорами второго ранга) кристаллы высшей категории изотропны.

В кристаллах низшей и средней категории распространение света анизотропно. Луч света, падающий на такой кристалл, испытывает *двойное преломление* и поляризуется, т.е. по любому направлению в кристалле распространяются два плоскополяризованных луча с разными скоростями v' и v'' , разными показателями преломления n' и n'' и взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации (рис. 5.2.). Здесь и далее используются обозначения: n_1, n_2, n_3 – главные показатели преломления; n' и n'' – показатели преломления двух волн, распространяющихся по одному направлению.

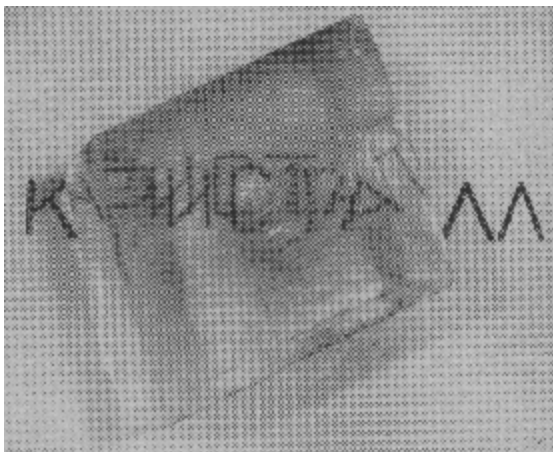


Рис. 5.2. Двойное лучепреломление в кристалле исландского шпата (CaCO_3)

Луч и нормаль к волновому фронту в кристалле не совпадают по направлению. Векторы фазовой и групповой скоростей неколлинеарны. Волновые поверхности в общем случае несферичны.

Показатели преломления и скорости волн и лучей в кристалле - величины не тензорные, но соотношения между ними зависят, в конечном счете, от симметрии *тензора диэлектрической проницаемости*. Соответственно от симметрии тензора ϵ_{ij} зависит и форма волновых поверхностей в кристаллах.

В кристаллах высшей категории волновая поверхность - сфера. Кристаллы кубической сингонии оптически изотропны ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$; $n_1 = n_2 = n_3 = n$). Однако внешние электрические или механические воздействия, меняющие согласно принципу Кюри, симметрию кристалла, могут вызвать двойное лучепреломление и в кубических кристаллах.

В кристаллах средней категории ($n_1 = n_2 \neq n_3$, $n_1 = n_2 = n_o$, $n_3 = n_e$) волновая поверхность - двойная, состоящая из сферы и эллипсоида. Световая волна в этих кристаллах распадается на две: *обыкновенную волну*, для которой скорость V_o и показатель преломления n_o не зависят от направления распространения волны, и *необыкновенную волну*, для которой скорость V_e и показатель преломления n_e в разных направлениях различны.

Показатель преломления обыкновенного луча (n_o) - отношение скорости электромагнитного излучения в вакууме к фазовой скорости обыкновенного луча с длиной волны λ в анизотропной среде.

Показатель преломления необыкновенного луча (n_e) - отношение скорости электромагнитного излучения в вакууме к фазовой скорости необыкновенного луча с длиной волны l в анизотропной среде. Если распространение необыкновенного луча рассматривается в направлении, перпендикулярном оптической оси анизотропной среды

(одноосная анизотропия), или в направлении, перпендикулярном биссектрисе угла между оптическими осями (двухосная анизотропия), то n_e , называют *главным показателем преломления необыкновенного луча* (ГПП).

Важной характеристикой анизотропных тел является *показатель двулучепреломления* (b), представляющий собой разность между главным показателем преломления необыкновенного луча в анизотропной среде и показателем преломления обыкновенного луча:

$$b = n_e - n_o \quad (5.21.)$$

Сфера и эллипсоид касаются друг друга в двух точках, которые определяют направление *оптической оси*, совпадающей с главной осью симметрии кристалла. Волна, распространяющаяся вдоль оптической оси, не испытывает двойного преломления. Кристаллы средней категории *оптически одноосны*. Принято считать одноосные кристаллы *оптически положительными*, если $n_e > n_o$, т.е. $V_e < V_o$, и *оптически отрицательными*, если $n_e < n_o$, т.е. $V_e > V_o$.

Названия обыкновенного (ordinaire) и необыкновенного (éxtraordinaire) лучей связаны с законами их преломления. Обыкновенный луч (o) подчиняется обычному закону Снеллиуса – Декарта ($n_o = \sin i / \sin r_o$), лучи падающий и преломленный и перпендикуляр к плоскости падения лежат в одной плоскости. Необыкновенный луч (e) ведет себя необычно: $n_e = \sin i / \sin r_e$, но $n_e \neq \text{const}$; для разных направлений падения n_e имеет различные значения; кроме того, луч преломленный может не лежать в плоскости падения.

Лучи o и e поляризованы во взаимно перпендикулярных плоскостях: луч o - в главной плоскости кристалла, луч e — в перпендикулярной ей плоскости.

Главной плоскостью называется плоскость, проведенная через падающий луч и оптическую ось.

В кристаллах низшей категории ($n_1 \neq n_2 \neq n_3$) волновая поверхность представляет собой поверхность четвертого порядка. Она состоит из частично пересекающихся сфер и эллипсоидов. Кристаллы низшей категории *оптически двуосны*. В двуосных кристаллах оба луча необыкновенные: лучи падающий и преломленный не обязательно лежат в одной плоскости и показатели преломления в разных направлениях различны. Плоскости колебаний зависят от направления лучей.

Итак, световая волна в кристалле раздваивается и поляризуется. В каждом направлении распространяются две плоскополяризованные волны с разными показателями

преломления n' и n'' , и плоскости поляризации обеих волн взаимно перпендикулярны: $D_1 \perp D_2$. Значения n' и n'' и ориентировку плоскостей поляризации находят с помощью *оптической индикатрисы*.

Оптическая индикатриса – характеристическая поверхность тензора *диэлектрической непроницаемости* (величина, обратная *диэлектрической проницаемости*). Для оптических частот ($n^2 = \epsilon$) это эллипсоид, полуоси которого равны значениям показателей преломления n_1, n_2, n_3 :

$$x_1^2/n_1^2 + x_2^2/n_2^2 + x_3^2/n_3^2 = 1 \quad (5.22)$$

Материалы, обладающие двупреломлением в инфракрасной области спектра, используются для изготовления интерференционно-поляризационных фильтров, компенсаторов, оптических систем. Способность кристаллов по-разному поглощать свет с различными направлениями распространения и плоскостями колебаний называется *плеохроизмом*. Цвет сильно плеохроичных кристаллов (*рубин, брукит*) зависит от направления, в котором их рассматривают.

Очень сильно проявляется плеохроизм в кристаллах турмалина, где обыкновенный луч поглощается полностью в слое толщиной ~ 0.2 мм, а необыкновенный проходит без поглощения. Поэтому тонкая турмалиновая пластинка может служить поляризатором: из двух лучей, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях, она пропускает только один. Так же, как турмалиновая пластинка, действует *поляроид*, т.е. текстура из мелких одинаково ориентированных кристалликов, обладающих сильным плеохроизмом и, следовательно, пропускающих лишь один, полностью поляризованный луч. Так, поляроиды из герапатита полностью поляризуют свет с длиной волны от 0.4 до 0.8 мкм, т.е. почти во всей видимой области спектра. Существуют поляроиды и для ультрафиолетовой и инфракрасной областей спектра. Преимуществом поляроидов является возможность изготовления поляризатора практически любой площади, широкая *апертура*, а также малый вес, компактность, относительная дешевизна. Поляроидные пленки обычно значительно поглощают и рассеивают свет, не стойки по отношению к нагреву. (*Угловой апертурой* оптического прибора называется угол между падающими лучами, максимально отклоненными от оптической оси, при которых еще не нарушается действие прибора)

Принцип устройства всех поляризационных призм из монокристаллов заключается в использовании явления двойного лучепреломления. Простейшая из таких призм - *призма Николя*, или *николь* (рис. 5.3.). Призма Николя изготавливается из прозрачного кристалла

исландского шпата (кальцита). Это кристалл тригональный, одноосный, оптически отрицательный, с очень сильным двойным лучепреломлением: $n_e = 1.486$, $n_o = 1.658$.

Призма из исландского шпата распиливается, как показано на рис., по направлению AB и склеивается канадским бальзамом, т. е. прозрачным клеем, у которого показатель преломления $n_{кб} = 1.54$, т.е. лежит посередине между указанными значениями для кальцита.

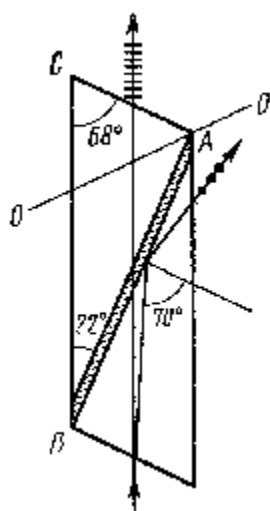


Рис. 5.3.Ход лучей в призме Николя

Черточками и точками изображены направления световых колебаний, штриховкой - слой клея; OO - направление оптической оси кристалла

Естественный луч света, входя в призму Николя, испытывает двойное лучепреломление и разделяется на два луча - обыкновенный и необыкновенный; каждый из этих лучей линейно поляризован, плоскости их поляризации взаимно перпендикулярны. Дойдя до слоя канадского бальзама, т. е. среды с меньшим показателем преломления, обыкновенный луч испытывает полное внутреннее отражение и полностью отклоняется в сторону. Наоборот, необыкновенный луч проходит через слой бальзама и распространяется дальше. Таким образом, николь пропускает один плоскополяризованный луч с интенсивностью, равной $1/2$ интенсивности падающего луча. Условие полного внутреннего отражения для обыкновенного луча выполняется лишь при определенных углах его падения на слой бальзама, поэтому *апертура николя*, т.е. допустимые значения угла падения лучей на николь, невелика - всего 28° ; лучи, падающие под углами больше 28° , не поляризуются полностью.

Принцип действия других монокристаллических поляризующих призм сходен с николем. Преимущества монокристаллических призм перед поляроидом - большая степень поляризации и большая интенсивность пропускаемого света, недостатки - меньшая апертура, значительно большая стоимость и ограниченность размеров кристалла.

5.5. Оптические квантовые генераторы (лазеры)

Как диэлектрические, так и полупроводниковые кристаллы широко используются еще и в качестве материалов для оптических квантовых генераторов (ОКГ) - лазеров и для управления лазерным излучением.

Кристаллы, применяемые как материалы для оптических квантовых генераторов, так называемые активные кристаллы, состоят из двух основных компонент: кристаллической основы и равномерно распределенных в ней атомов или ионов активатора, т. е. примеси, изоморфно замещающей ионы основы. Для полного изоморфного замещения радиус иона активатора должен быть близок к радиусу ионов основы. Основой служат прозрачные кристаллы, обычно бесцветные. Введение в них ионов активатора приводит к появлению областей избирательного поглощения света, в результате чего кристалл становится окрашенным. Так, ионы-активаторы хрома придают рубину красный цвет. Взаимодействие ионов-активаторов с электромагнитным полем кристаллической решетки создает изменение энергетических уровней атомов в кристалле-основе, в результате чего кристалл приобретает способность генерации излучения, необходимую для работы ОКГ.

Кристаллические материалы для ОКГ должны быть прозрачными, не поглощающими свет, оптически однородными. Кроме того, к ним предъявляются требования высокой твердости и прочности, механической однородности, минимальной дефектности структуры, термической и химической стойкости. Из кристаллов для ОКГ наибольшее применение имеют сейчас рубин $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, гранаты, в основном иттрий-алюминиевый $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, окислы редкоземельных элементов, фториды щелочноземельных металлов типа флюорита с редкоземельными активаторами и др. Из полупроводниковых кристаллов чаще всего используется для ОКГ арсенид галлия (структура типа сфалерита).

5.6. Явление волнового синхронизма

В ряде кристаллов наблюдается так называемое явление *волнового синхронизма* или *генерация второй гармоники*.

Примером таких кристаллов может служить дигидрофосфат калия (KH_2PO_4 , сокращённо *KDP*). В этом кристалле осуществляется редкий случай, когда для света от рубинового лазера ($\lambda = 0.69$ мкм) показатель преломления обыкновенной волны на основной частоте ω равен показателю преломления необыкновенной волны на частоте 2ω . Если на кристалл *KDP* в этом направлении падает плоская волна частоты ω от лазера, причем поляризация этой волны совпадает с поляризацией обыкновенной волны, то в кристалле возникает необыкновенная волна с частотой 2ω . Благодаря этому часть энергии

падающей волны превращается в энергию необыкновенной волны, имеющей удвоенную частоту, причем на опыте во вторую гармонику удастся преобразовать более 20% энергии падающей волны.

Таким образом, если в кристалле выполняется условие волнового синхронизма, то кристалл может служить эффективным преобразователем света одной частоты в свет с удвоенной частотой. Так, например, излучение лазера с длиной волны 1.058 мкм, приходящейся на невидимую инфракрасную область спектра, можно преобразовать в свет с длиной волны 0.529 мкм, находящейся в зеленой части видимого диапазона.

В некоторых кристаллах удастся наблюдать генерацию третьей и даже четвертой гармоник.

Явление волнового синхронизма имеет огромное практическое значение в нелинейной оптике. Нелинейные оптические свойства кристаллов используются для модуляции и управления лазерным пучком. Из таких кристаллов широко применяются сейчас *KDP*, дигидрофосфат аммония (*ADP*), ниобат лития, ниобат бария-натрия, прустит, пираргирит и др.

ГЛАВА 6. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

6.1. Основные положения

Механические свойства материалов характеризуют возможность их использования в изделиях, эксплуатируемых при воздействии механических нагрузок. Это понятие объединяет три вида взаимосвязанных свойств:

- прочность
- твёрдость
- триботехнические характеристики.

Эти свойства зависят не только от фундаментальных характеристик вещества материала, но и от формы, размеров и состояния поверхности, а также от режимов испытаний – скорости нагружения, температуры, воздействия сред и других факторов.

При описании прочности и твёрдости используют следующие понятия.

Деформирование – процесс изменения относительного расположения частиц в материале. Наиболее простыми его видами являются: растяжение, сжатие, изгиб, кручение, сгиб.

Деформация – результат изменения формы и размеров образца или его частей в результате его деформирования. Различают следующие виды деформации:

- *упругая деформация* – исчезает после снятия нагрузки
- *пластическая деформация* – не исчезает после снятия нагрузки (пластическими свойствами материалов при малых деформациях зачастую пренебрегают).

Для описания деформирования тел произвольной формы используют величину тензор деформаций, который сформирован из относительных удлинений микрообъёма материала в направлениях осей прямоугольной системы координат и углы сдвига между осями.

Количественно результат деформирования характеризуют следующими параметрами:

- *относительное удлинение* $E = (l - l_0)/l_0$ (l_0 и l – длина объекта вдоль выбранного направления до и после деформирования)
- *угол сдвига* – изменение прямого угла между двумя лучами, исходящими из одной точки, при деформации образца.

Напряжение (Q) – внешняя или внутренняя сила, направленная против силы притяжения (взаимодействия) связанных атомов или молекул материала.

6.2. Прочность

Прочность – свойство материала, отражающее его способность сопротивляться необратимому деформированию и разрушающим нагрузкам. Она обусловлена силами взаимодействия структурных частиц материала (атомов, молекул). Зависимость этой силы от расстояния между частицами показана на рис. 6.1.

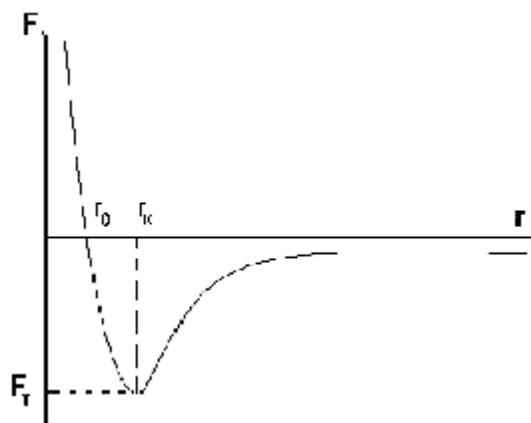


Рис. 6.1. Зависимость силы взаимодействия двух атомов от расстояния между ними

При равновесном расстоянии (r_0) она равна нулю. Критическому расстоянию (r_k) соответствует максимальная (по абсолютной величине) сила притяжения (F_T). Если при растяжении образца внешняя сила, действующая на пару частиц будет превосходить F_T , частицы будут удаляться друг от друга. Чтобы разделить образец на две части, нужно, чтобы на каждую пару частиц, расположенных по обе стороны от поверхности раздела, действовала сила, большая F_T . Напряжение Q_T , отвечающее силе F_T , соответствует теоретической прочности.

Если в твердом материале на участке, размер которого соизмерим с межатомным расстоянием, локальное напряжение больше Q_T , по этому участку произойдет разрыв материала. Это приведет к образованию трещины. Локальные напряжения особенно велики у краев трещины, где концентрация напряжений растет с увеличением ее размера. Когда последний превысит некоторую критическую величину, вблизи края трещины будет действовать напряжение, большее Q_T . Рост трещин продолжается, пока в результате их слияния одна из трещин не распространится на всё сечение образца и не произойдет его разрушение. Многие параметры механических свойств, особенно связанные с разрушением образцов, зависят от структуры материалов, поэтому их называют структурно-чувствительными.

Значения прочности материалов, полученные экспериментально, в 400 - 1000 раз меньше значений *теоретической прочности*.

Теоретическая прочность – напряжение в образце, отвечающее значению F_T (рис. 6.1.).

Это обусловлено дефектами структуры материалов, из-за чего нагрузка при испытаниях распределяется неравномерно по сечению образца. Реальные материалы характеризуются *технической прочностью*, основные характеристики которой удобно рассмотреть с помощью диаграммы растяжения образца из пластичного металла (рис. 6.2).

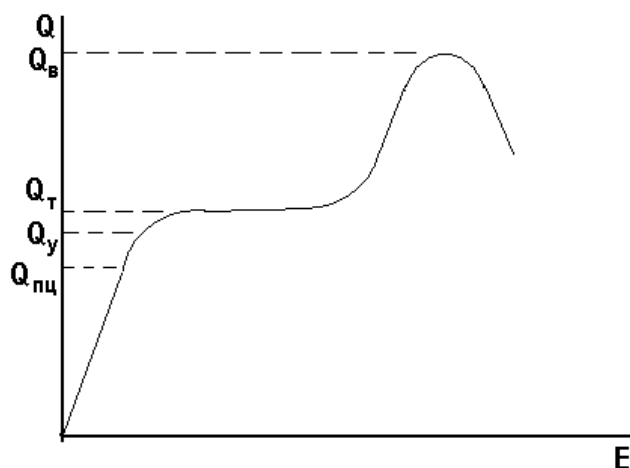


Рис. 6.2. Зависимость напряжения в образце (Q) от его относительного удлинения (E)

Предел пропорциональности ($Q_{пц}$) — напряжение, при котором отступление от линейной зависимости между напряжением и деформациями достигает значения, установленного техническими условиями эксплуатации материала. Это верхняя граница напряжений, где реализуется закон Гука.

Предел упругости (Q_y) — напряжение, при котором остаточные деформации (т.е. деформации, сохраняющиеся после разгрузки образца) достигают значения, установленного техническими условиями эксплуатации материала. Обычно допуск на остаточную деформацию составляет сотые и тысячные процента. Эта величина ограничивает предел упругих деформаций материала.

Понятие о модуле, как о характеристике упругости материалов, возникло при рассмотрении идеально упругих тел, деформация которых линейно зависит от напряжения. При простом растяжении (сжатии) справедливо соотношение 6.1. (закон Гука)

$$Q = k \cdot E \quad (6.1.)$$

, где

k — модуль Юнга или модуль продольной упругости, который характеризует сопротивление материалов упругой деформации (растяжению, сжатию)

E — относительное удлинение (сжатие).

При чистом сдвиге в материале по двум взаимно перпендикулярным площадкам действуют только *касательные напряжения* (Q')

$$Q' = G \cdot \gamma \quad (6.2.)$$

, где

G — модуль сдвига, характеризующий упругость материала при изменении формы образца неизменного объема

γ - угол сдвига.

При всестороннем сжатии в материале по всем направлениям действует *нормальное напряжение*

$$Q = K \cdot \Delta \quad (6.3.)$$

, где

K - модуль объемной упругости, который характеризует сопротивление материала изменению объема, не сопровождающемуся изменением формы образца

Δ - относительное объемное сжатие.

Постоянной величиной, характеризующей упругость материалов при одностороннем растяжении, является *коэффициент Пуассона* (ν)

$$\nu = |E'|/E \quad (6.4.)$$

, где

E' - относительное поперечное сжатие

E - относительное продольное удлинение образца.

Для однородных изотропных тел модули упругости одинаковы по всем направлениям и связаны соотношениями:

$$G = k/[2(1+\nu)] \quad (6.5.)$$

$$K = k/[3(1 - 2\nu)] \quad (6.6.)$$

Следовательно, упругие свойства изотропных материалов определяются двумя независимыми постоянными E и k . Для большинства металлов $\nu = 0.3$. Для несжимаемого материала $\nu = 0.5$, поэтому $G = k/3$ и $K \rightarrow \infty$. У анизотропных материалов постоянные k , G и ν зависят от направления действия нагрузки.

Предел текучести (Q_T) – напряжение, отвечающее нижнему положению площадки текучести на рис. 6.2. для материалов, разрушению которых предшествует заметная пластическая деформация. Прочие материалы характеризуют условным пределом текучести.

Условный предел текучести - напряжение, при котором остаточная деформация достигает значения, установленного техническими условиями (большого, чем для Q_y).

Обычно остаточная деформация образцов не превышает 0.2%. Тогда условный предел текучести обозначают $Q_{0.2}$.

Предел текучести является основной характеристикой прочности пластичных материалов. В практических расчетах на прочность $Q_{\text{пц}}$ и Q_y часто принимают равными пределу текучести.

Предел прочности (Q_b) – напряжение или деформация, соответствующие максимальному (в момент разрушения материала) значению нагрузки. Отношение наибольшей силы, действующей на образец, к исходной площади его поперечного сечения называют *условным пределом прочности*, а также *временным сопротивлением, разрушающим напряжением*.

При растяжении образцов из металлов и многих других материалов разрыву обычно предшествует образование шейки, т. е. местное утоньшение образца.

Истинный предел прочности - отношение растягивающей силы непосредственно перед разрывом к наименьшей площади поперечного сечения образца в шейке.

Удельная прочность - отношение предела прочности материала к его плотности.

Относительное удлинение при разрыве - отношение приращения длины образца в момент разрыва к его первоначальной длине.

Предел прочности - это основная характеристика механических свойств хрупких материалов, т.е. материалов, которые разрушаются при малых пластических деформациях. Временное сопротивление материалов, разрушающихся без местного изменения площади поперечного сечения в зоне разрушения, обозначают $Q_{\text{пч}}$.

Правила определения характеристик технической прочности материалов при растяжении, сжатии, изгибе, кручении и других видах напряженного состояния установлены Государственными стандартами РФ (ГОСТами).

Динамическая прочность – сопротивление материалов динамическим нагрузкам (взрыв, удар), т.е. нагрузкам, значение, направление и точка приложения которых быстро меняется во времени.

При действии динамических нагрузки (удара, взрыва и т. п.) деформирование материалов имеет специфические черты.

Запаздывание текучести - явление, которое характеризуется тем, что при мгновенном (очень быстром) приложении нагрузки, вызывающей текучесть материала при статическом нагружении, пластическая деформация возникает не тотчас, а по истечении некоторого промежутка времени - так называемого *периода запаздывания текучести*.

Период запаздывания текучести – время, в течение которого можно снять нагрузку и при этом остаточная деформация не возникает, т.е. на этой стадии материал деформируется упруго.

Вследствие запаздывания текучести пластичные при статическом нагружении материалы могут разрушаться хрупко под действием ударных нагрузок.

Для оценки склонности материалов к запаздыванию текучести введена специальная характеристика - *ударная вязкость*, измеряемая работой разрушения надрезанного образца при ударном изгибе на маятниковом копре. Полную работу удара относят к начальной площади сечения образца, снабженного концентратором напряжений (надрезом), и обозначают КС. Образцы по форме надреза подразделяют на U-, V- и Т-образные.

Усталость материалов - процесс постепенного накопления повреждений под действием переменных напряжений, приводящий к изменению свойств материалов, образованию и разрастанию трещин. Усталостное повреждение материала вначале проявляется в изменении плотности дислокаций и концентраций вакансий, образовании линий скольжения, локальных напряжений, искажении микрогеометрии свободной поверхности образца, изменении плотности и др. На следующей стадии накопление повреждений оценивают скоростью прорастания микротрещин и уменьшением сопротивления материала статическому разрушению.

Количественно усталостный процесс описывают зависимостью между накопленным повреждением и числом циклов или длительностью нагружения - так называемой *кривой усталости*.

Цикл напряжений (деформаций) - совокупность последовательных значений напряжений (деформаций) за один период их изменения при регулярном нагружении.

База испытаний - предварительно задаваемая наибольшая продолжительность испытаний на усталость.

Предел выносливости - максимальное по абсолютному значению напряжение цикла, при котором еще не происходит усталостное разрушение до базы испытаний.

Предел ограниченной выносливости - максимальное по абсолютному значению напряжение цикла, т. е. то, которое материал может выдержать N раз.

Характеристики усталости материалов зависят от напряженного состояния образцов, частоты нагружения, состояния поверхности и размеров образцов.

Длительную прочность материалов характеризуют временем с момента нагружения образца до его разрушения при фиксированном напряженном состоянии и заданной температуре.

Предел длительной прочности - напряжение, вызывающее разрушение материала при заданной температуре за определенное время.

Предел длительной прочности меньше временного сопротивления, определенного при той же температуре.

Чем больше напряжение, тем меньше времени проходит до разрушения образцов, которому предшествует деформация ползучести.

Ползучесть - непрерывное пластическое деформирование материалов под действием постоянной нагрузки. Любые твердые материалы в той или иной мере подвержены ползучести во всем диапазоне температур переработки и эксплуатации. Вредные последствия ползучести материалов особенно проявляются при повышенных температурах. Процесс ползучести описывают зависимостью деформации от продолжительности нагружения при постоянной температуре - так называемой *кривой ползучести*.

Предел ползучести - наибольшее напряжение при котором скорость или деформация ползучести за определенный промежуток времени не превышает значения, установленного техническими условиями.

Ползучесть кристаллических материалов вызвана перемещением дефектов кристаллической решетки, вследствие чего локальные напряжения у краев трещины уменьшаются (релаксируют).

Релаксация - процесс установления термодинамического равновесия в материалах, приводящий к выравниванию напряжений в материале при постоянном деформировании.

Случайное распределение структурных неоднородностей по объему образца приводит к разбросу значений прочности. "Слабых" мест в образце тем больше, чем больше его объем. Поэтому прочность малых образцов, например тонких нитей, выше, чем больших из того же материала (так называемый *масштабный эффект*).

Причиной неудовлетворительной прочности изделий может быть влияние поверхностных дефектов и напряжений, которые возникают из-за неравномерного распределения нагрузки, обусловленного особенностями конструкции. Поэтому прочность конструктивных элементов (сварных швов, болтов, лопаток турбин и т. д.) - *конструкционная прочность* - во многих случаях ниже технической прочности исходных материалов.

6.3. Твердость

Твердость - механическая характеристика материалов, комплексно отражающая их прочность, пластичность, а также свойства поверхностного слоя образцов.

Она выражается сопротивлением материала местному пластическому деформированию, возникающему при внедрении в образец более твердого тела - индентора. В зависимости от способа внедрения и свойств индентора твердость материалов оценивают по различным критериям, используя несколько методов. Наибольшее распространение получили три группы методов, указанные в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Методы измерения твёрдости материалов

Метод	Критерий оценки твёрдости
Вдавливание индентора: • по Бринелю • по Роквеллу • по Виккерсу • по Шору • измерение микротвёрдости • измерение пластической твёрдости	Размер отпечатка, оставшегося на образце
Динамические методы: • по отскакиванию ударного бойка от образца • с помощью ультразвуковых колебаний	Затухание колебаний, генерируемых в измерительной системе
Царапание: • по минералогической (10-и бальной) шкале Ф. Мооса • по 15-бальной шкале М.М. Хрущева • измерение микротвёрдости	Наличие на образце следа от взаимодействия с эталоном

Вдавливание индентора в образец с последующим измерением размеров отпечатка является основным технологическим приемом при оценке твердости материалов. Он характеризуют сопротивление материала пластической деформации. Обычно это неразрушающий метод, не требующий приготовления специальных образцов (в отличие от методов изучения прочности). Конкретные приёмы реализации этого метода различаются в зависимости от особенностей приложения нагрузки, конструкции

инденторов и определения чисел твердости. При измерении микротвердости на поверхности образца остаются отпечатки незначительной глубины, поэтому такой метод используют, когда образцы выполнены в виде фольги, плёнок, покрытий малой толщины. Метод определения пластической твердости заключается во вдавливании в образец сферического наконечника путем последовательного приложения различных нагрузок.

Динамические методы измерения твердости не приводят к возникновению дефектов на поверхности образцов. Распространен способ определения этой характеристики в условных единицах по высоте отскакивания легкого ударника (бойка), падающего на поверхность образца с определенной высоты. В приборостроении один из наиболее точных сравнительных методов оценки твердости образцов с идентично обработанной поверхностью состоит в регистрации времени затухания колебаний маятника, который опирается на образец. Получает распространение метод измерения твердости с помощью ультразвуковых колебаний, основанный на регистрации изменения частоты колебаний измерительной системы в зависимости от твердости исследуемого образца.

Путем царапания сравнивают твердость исследуемого и эталонного образцов. Для реализации этого метода в 1811 г. немецким минералогом Ф. Моосом предложена минералогическая шкала твердости. В качестве эталонов приняты 10 минералов, расположенных в порядке возрастания твердости: 1 - тальк, 2 - гипс, 3 - кальцит, 4 - флюорит, 5 - апатит, 6 - ортоклаз, 7 - кварц, 8 - топаз, 9 - корунд, 10 - алмаз.

Более точная 15-бальная шкала твердости материалов предложена в 1950 г. советским ученым М. М. Хрущовым.

Разработаны специальные измерительные приборы, позволяющие производить царапанье в нормированных условиях.

Микротвёрдость определяют царапаньем образцов четырехгранной или трехгранной алмазной пирамидой, передающей нормированную нормальную нагрузку. Значение микротвердости вычисляют путем деления нагрузки на условную площадь контакта пирамиды с образцом.

6.4. Триботехнические характеристики

Триботехнические характеристики – характеристики материала, отражающие эффективность его использования в узлах трения.

Триботехника – совокупность технических средств, обеспечивающих оптимальное функционирование узлов трения.

Ниже приведены основные триботехнические термины.

Внешнее трение – сопротивление относительному перемещению двух соприкасающихся тел в плоскости их касания, сопровождаемому рассеянием энергии.

Изнашивание – процесс разрушения и отделения частиц материала с поверхности твердого тела и/или накопления его остаточной деформации.

Износ – результат изнашивания. Количественно износ выражают в единицах длины, объема или массы (линейный, объемный или массовый износ).

Отношение значения износа U к интервалу времени t , в течение которого он возник, или к пути L , на котором происходило изнашивание, представляет собой соответственно *скорость изнашивания* (V) и *интенсивность изнашивания* (I):

$$V = U/t \quad (6.7.)$$

$$I = U/L \quad (6.8.)$$

Устойчивость материалов к износу оценивают величинами, обратными скорости и интенсивности изнашивания. На графике зависимости износа от времени изнашивания (рис. 6.3) в общем случае можно выделить три участка, соответствующие трем стадиям изнашивания:

I этап - начальное изнашивание, наблюдаемое при приработке деталей узла трения, которое сопровождается изменением геометрии поверхностей трения, структуры поверхностных слоев материала и протекает с замедляющейся скоростью

II этап - установившееся (нормальное) изнашивание, для которого характерна небольшая и постоянная скорость изнашивания

III этап - резкое возрастание скорости изнашивания (катастрофическое изнашивание).

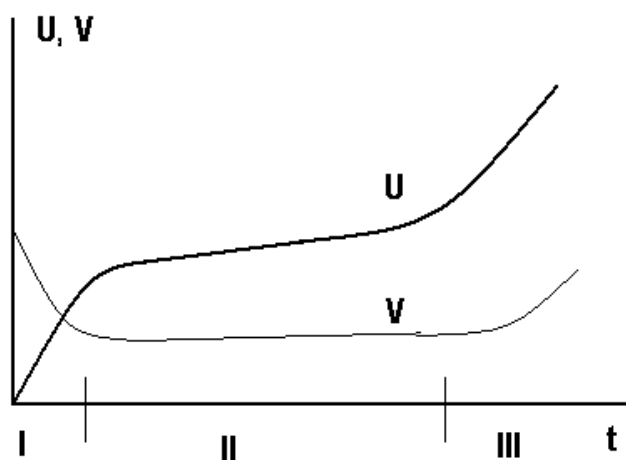


Рис. 6.3. Зависимость скорости изнашивания (V) и износа (U) от времени (t)
Этапы:
I – начальное изнашивание
II – установившееся изнашивание
III – катастрофическое изнашивание

Смазывание – действие смазочного материала, в результате которого уменьшается сила трения или интенсивность изнашивания.

Триботехнические параметры

Износостойкость – свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения. Обеспечение износостойкости связано с предупреждением катастрофического изнашивания, прирабатываемостью и уменьшением скорости установившегося изнашивания материалов.

Прирабатываемость – свойство материала уменьшать силу трения, температуру и интенсивность изнашивания в процессе начальной эксплуатации материала (приработки).

Коэффициент трения – отношение силы трения двух тел к силе, прижимающей их друг к другу. Его значения зависят от скорости скольжения, давления и твердости материалов трущихся образцов.

Триботехнические характеристики материалов относятся к системе, в которой работают материалы, т.е. к узлу трения. Поэтому они зависят от следующих основных групп факторов, влияющих на работу узлов:

- внутренних факторов, определяемых природой материала
- внешних факторов, характеризующих вид трения (скольжение, качение)
- режима трения – скорости, нагрузки, температуры.
- среды, в которой эксплуатируется материал
- вида смазочного материала.

Совокупность этих факторов обуславливает виды изнашивания: *абразивное, адгезионное, эрозионное, усталостное* и др.

Основная причина всех видов изнашивания - работа сил трения, под действием которых происходит многократное деформирование поверхностных слоев трущихся тел, изменение их структуры, выделение теплоты и т.д. Объемная структура материалов лишь определенным образом влияет на протекание этих процессов. Поэтому предсказать триботехнические характеристики материалов, зная другие их параметры, например деформационно-прочностные, в большинстве случаев нельзя.

В триботехнике установилась методологическая последовательность экспериментального определения триботехнических характеристик материалов, включающая лабораторные, стендовые и эксплуатационные испытания.

ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

7.1. Общие положения

Электропроводность – свойство материалов проводить электрический ток.

Электропроводность материалов обусловлена наличием в них свободных носителей заряда – электронов и/ионов. Если таковые имеются в материале, то под действием электрического поля они перемещаются к полюсу с противоположенным зарядом. Соответственно различают электронную и ионную проводимость. Интенсивность движения зарядов характеризуют *силой тока*.

Сила тока (I , Ампер) – количество электричества, протекающее через единицу поперечного сечения проводника за единицу времени.

$$I = q_0 \cdot n \cdot S \quad (7.1.)$$

, где

q_0 – величина заряда частицы

n – количество заряженных частиц, прошедших через единицу поперечного сечения проводника за единицу времени

S – площадь поперечного сечения проводника.

Скорость движения заряженных частиц пропорциональна разности потенциалов на концах проводника (U), т.е. $I \sim U$.

Физическая природа электронной проводимости твердых материалов на количественном уровне объясняется *зонной теорией* (рис. 7.1.).

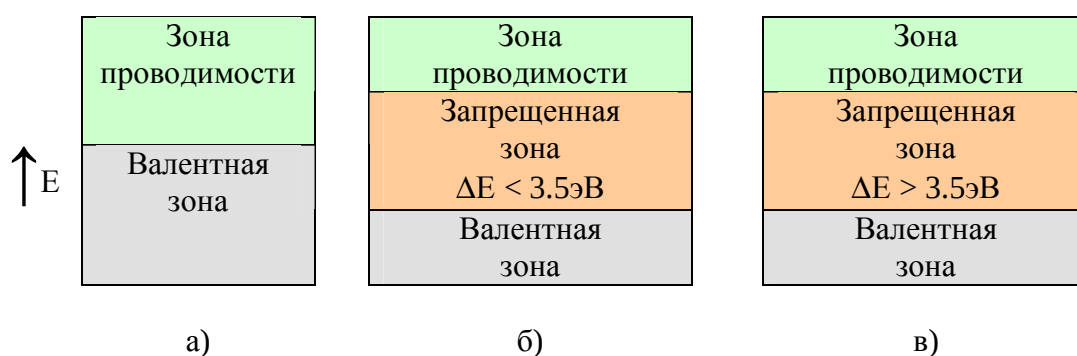


Рис. 7.1. Структура энергетических зон в проводниках (а), полупроводниках (б) и диэлектриках (в)

Согласно представленной на рис. 7.1. классификации материалы подразделяют на проводники, полупроводники и диэлектрики. В проводниках внешние электроны атома свободно переходят в зону проводимости, т.е. становятся свободными носителями заряда. В полупроводниках имеется запрещенная зона, для преодоления которой требуется

подвод некоторого количества энергии, например путём нагревания. В диэлектриках ширина запрещённой зоны настолько велика, что нагревание до требуемой температуры привело бы к разрушению самого материала. В соответствии с этой классификацией материалы подразделяют на *проводниковые, полупроводниковые и электроизоляционные (диэлектрики)*.

В случае ионной проводимости в основе описания процесса лежит *теория электролитической диссоциации* и проводящие электрический ток материалы называются *электролиты*. Последние могут быть как жидкими (водный раствор серной кислоты), так и твёрдыми (оксид циркония с добавкой оксида иттрия).

При движении зарядов в материале они испытывают сопротивление со стороны структурных частиц вещества. Это свойство характеризуют величиной, называемой *электрическое сопротивление*.

Электрическое (омическое) сопротивление (R , Ом) – свойство материалов как проводников противодействовать электрическому току. Наличие омического сопротивления приводит к необратимому преобразованию электрической энергии в тепловую.

Электрическое сопротивление переменному току называется *полным*: в цепи переменного тока любой проводник, помимо активного сопротивления, обладает также ёмкостным и индуктивным сопротивлением, которые обусловлены передачей энергии электрическому и магнитному полям. С увеличением частоты тока полное сопротивление возрастает, так как ток концентрируется у поверхности проводника (*скин-эффект*).

Соотношение между электрическим сопротивлением, напряжением и электрическим током в проводнике определяется *законом Ома*.

$$R = U/I \quad (7.2.)$$

Каждый материал оказывает различное сопротивление электрическому току. Это свойство отражается величиной их *удельного электрического сопротивления*.

Удельное электрическое сопротивление (ρ , Ом·м) – параметр, характеризующий электропроводность материала.

$$\rho = RS/l \quad (7.3.)$$

, где

R – сопротивление проводника l

l – длина проводника

S – площадь поперечного сечения проводника.

Удельная электропроводность (σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$) – величина, обратная удельному электрическому сопротивлению:

$$\sigma = 1/\rho \quad (7.4.)$$

Рассмотренные нами материалы характеризуются следующими значениями удельной электропроводности:

- проводники - $10^5 \div 10^8 (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$
- полупроводники - $10^5 \div 10^{-8} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$
- диэлектрики - $10^{-8} \div 10^{-16} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$

Сопротивление материалов зависит от температуры, что отражается следующим соотношением

$$\rho = \rho_0(1+\alpha\cdot T) \quad (7.5.)$$

, где

α – температурный коэффициент электрического сопротивления $\alpha = \frac{1}{\rho_0} \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta T} \right)$, K^{-1}

ρ_0 – удельное сопротивление материала при $T = 0\text{K}$.

На рис. 7.2. схематично показан вид зависимости сопротивления различных материалов от температуры.

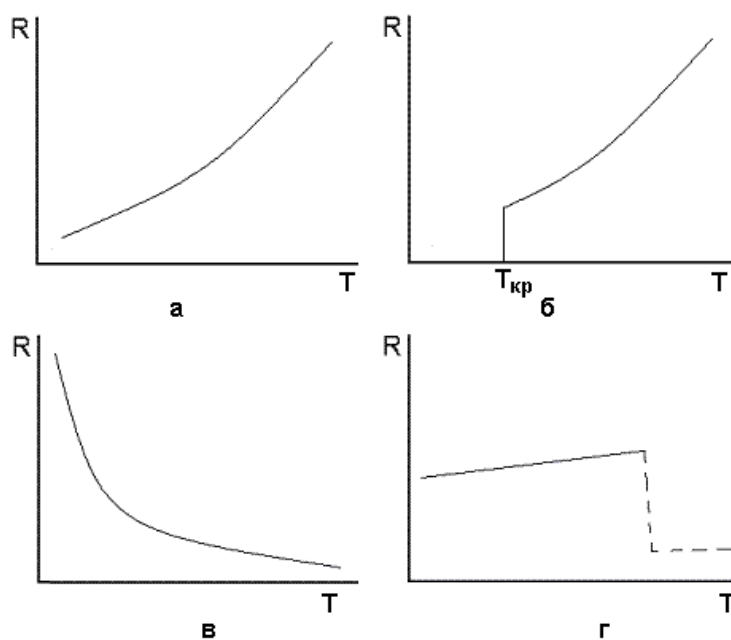


Рис. 7.2. Зависимость проводимости различных типов материалов от температуры:

а – проводники (металлы), б – сверхпроводники, в - полупроводники, 4 – диэлектрики (пунктир –

после плавления может образоваться электролит)г

Для всех металлических проводников $\alpha > 0$ и незначительно меняется с изменением температуры.

Хотя коэффициент α довольно мал, учёт зависимости сопротивления от температуры при расчёте мощности нагревательных приборов необходим. Так, сопротивление вольфрамовой нити лампы накаливания увеличивается при её включении в ~ 10 раз.

У некоторых сплавов, например у сплава меди и никеля (*константан*) $\alpha \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Удельное сопротивление константана велико: $\rho_0 \approx 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Такие сплавы используют для изготовления эталонных сопротивлений и добавочных сопротивлений к измерительным приборам, т.е. в тех случаях, когда требуется, чтобы сопротивление заметно не менялось при колебаниях температуры.

Зависимость сопротивления металлов от температуры используют и в *термометрах сопротивления*. Обычно в качестве основного рабочего элемента такого термометра берут платиновую проволоку, зависимость сопротивления которой от температуры хорошо известна. Об изменениях температуры судят по изменению сопротивления проволоки, которое можно измерить. Такие термометры позволяют измерить очень низкие и очень высокие температуры, когда обычные жидкостные термометры не пригодны.

7.2. Металлические проводники

Широкое применение в машинах нашли металлы и сплавы высокой проводимости: серебро, медь, золото, бронзы и латуни. Для них характерны высокая электропроводимость, достаточная прочность, пластичность, коррозионная стойкость в атмосферных условиях (табл. 7.1).

Металлы обладают наиболее высокой проводимостью при минимальном содержании примесей и дефектов. Металлы высокой проводимости применяют для передачи электрической энергии, а также в качестве контактных материалов.

Таблица 7.1. Свойства металлов высокой проводимости при 20°C

Показатель	Значение показателя			
	Ag	Au	Cu	Al
Плотность, кг/м ³	10500	19300	8900	2700
Температура плавления, °C	960	1063	1084	658
Температурный коэффициент электросопротивления $\alpha \cdot 10^{-3}, \text{ K}^{-1}$	3.6	0.4	4.5	4.3
Удельное электросопротивление ρ , мкОм·м	0.016	0.024	0.018	0.027

Для изготовления неокисляющихся проводников, электрических контактов приборов высоких и ультравысоких частот, печатных микросхем используют серебро, которое относится к благородным металлам и практически не окисляется на воздухе. Образующееся на поверхности деталей сернистое серебро Ag₂S мало влияет на их электропроводность. Для защиты поверхности серебра от воздействия соединений серы применяют тонкие полимерные и палладиевые покрытия. Специальными методами из серебра изготавливают покрытия на меди, латуни и непроводящих материалах: керамике, стекле, кварце, полимерах. В отдельных случаях серебро заменяют в покрытиях и контактах золотом.

Медь имеет широкое применение в практике благодаря высокой проводимости, хорошим механическим характеристикам, более низкой по сравнению с серебром стоимостью. Наибольшей электропроводностью и пластичностью обладает бескислородная медь, которую получают индукционной плавкой в вакууме. Для защиты меди от окисления высокочастотные токоведущие элементы серебруют. В отожженном виде медь (марки ММ) имеет более высокую проводимость, в нагартованном (марки МТ) - высокую прочность. Мягкую медь (М0, М1) применяют для изготовления жил кабелей, обмоточных проводов. Твердую медь используют для подвесных токонесущих и контактных проводов. Бескислородную медь марки М00 (не более 0.02 % кислорода) применяют в электровакуумных приборах, СВЧ-приборах, для изготовления фольги. Медь марки М2, М3, М4 используют преимущественно для получения сплавов.

В изделиях с повышенными механическими характеристиками используют латуни, кадмиевые и бериллиевые бронзы. Кадмиевую бронзу используют для изготовления троллей, скользящих контактов, мембран. Латуни применяют для изготовления различных токопроводящих деталей.

Алюминий характеризуется достаточно высокой электропроводностью в сочетании с пластичностью и малой плотностью. Он более распространен в природе, чем медь, более стоек к коррозии. Промышленностью выпускаются сверхчистый алюминий марок А999 и А995, алюминий высокой чистоты марок А99, А95. Их используют для изготовления электролитических конденсаторов, защитных кабельных оболочек. Из алюминия технических марок (А85, А7) изготавливают кабели, токопроводящие шины. Для токонесущих проводов линий электропередач используют алюминиевые сплавы (А1 - Mg - Si), имеющие большую по сравнению с чистым алюминием прочность. Для соединения алюминиевых проводников применяют специальные припои и устройства, разрушающие

в месте контакта пленку с высоким сопротивлением. В ряде случаев для проводов линий электропередач используют биметаллическую проволоку, состоящую из стальной сердцевины и медной или алюминиевой оболочки. Покрытие наносят гальваническим способом или плакированием.

В ряде устройств наоборот требуются металлические материалы с высоким сопротивлением. Такими свойствами обладают сплавы, имеющие структуру твердых растворов. Электросопротивление таких сплавов зависит от соотношения компонентов в них. Наибольшим сопротивлением обладают сплавы со структурой твердых растворов замещения с высокой концентрацией вводимых компонентов. В зависимости от назначения сплавы с высоким сопротивлением подразделяют на:

- сплавы для нагревательных элементов
- сплавы для резистивных элементов
- тензорезисторов
- терморезисторов.

В частности для нагревательных элементов используют сплавы:

- нихром – сплав на основе никеля и хрома (предельная температура эксплуатации ~1100°C)
- фехраль – сплав на основе железа, хрома и алюминия (предельная температура эксплуатации ~1300°C).

Они обладают высокой жаростойкостью, пластичностью в холодном состоянии. Для снижения окисляемости на воздухе такие сплавы легируют алюминием, хромом, кремнием, легко образующими оксидные плёнки.

С увеличением содержания легирующих элементов (Al, Cr) повышаются окислостойкость и рабочая температура эксплуатации сплава. Сплавы типа нихром (X20H80, X15H60) пластичны и технологичны в обработке, типа фехраль (X13Ю4, X23Ю5, X27Ю5Т) более дешевы, но хрупки и менее технологичны.

Сплавы для резистивных элементов на основе никеля и марганца применяют для изготовления деталей машин и приборов с высоким электрическим сопротивлением: реостатов, резисторов, образцовых сопротивлений и т. п. Эти материалы характеризуются наибольшей термоэлектродвижущей силой в паре с медью и высокой температурно-временной стабильностью электросопротивления. В зависимости от соотношения компонентов изменяются электрические и тепловые характеристики сплавов. Сплавы системы Cu - Ni (константан, никелин) используют для изготовления проволочных и ленточных резисторов. Наименьший температурный коэффициент электросопротивления

имеет магнанин, имеющий структуру твердых растворов марганца, меди и никеля, легированных алюминием и железом. Для стабилизации характеристик манганина применяют его рекристаллизационный отжиг в вакууме при 400°C с последующим нагревом до 250°C.

Для изготовления тензорезисторов - приборов для измерения деформации и конструкциях - используют сплавы, которые под действием механических напряжений изменяют электросопротивление. К числу таких сплавов относят константан, фехрали, нихромы. Сплавы для изготовления терморезисторов должны обладать высоким температурным коэффициентом электросопротивления. Широкое распространение получил сплав Н50КЮ (50 ÷ 52 % Ni, 10 ÷ 11 % Co, остальное - Fe). Он имеет практически линейную зависимость электросопротивления от температуры в диапазоне 20 ÷ 200°C. Хромаль ОХ21109 используют при температурах от 196 до 480 °С, константан - от -60 до 300 °С.

Кроме того, разработаны различные сплавы для изготовления термопар, элементов Пельтье и др.

7.3.Сверхпроводники

В 1911 г. голландский физик Камерлинг-Оннес открыл новое явление - *сверхпроводимость*. Он обнаружил, что при охлаждении ртути в жидком гелии её сопротивление сначала меняется постепенно, а затем при температуре 4.1 К резко падает до нуля (рис. 7.2-б). Позже было открыто много других сверхпроводников при очень низких температурах - около 25 К.

Переход металла в состояние сверхпроводимости представляет собой фазовое превращение. В настоящее время сверхпроводимость обнаружена у 10 непереходных из 24 переходных металлов.

Примеси оказывают существенное влияние на свойства сверхпроводящих металлов. Металлические примеси оказывают меньшее влияние на $T_{кр}$. Сверхпроводящие металлы образуют сплавы со свойствами сверхпроводимости. К наиболее перспективным сверхпроводящим относят сплавы систем Nb - Zr, Nb - Ti, V - Ti, Ta - Ti. Для сплавов Nb - Ta и V - Nb повышения критического тока достигают их холодным пластическим деформированием. Например, сплав Nb+60% Ti имеет $T_{кр} \approx 10K$, у сплава Nb+33% Zr $T_{кр} \approx 1.2K$

Наиболее высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние характеризуются интерметаллические соединения типа β -W(A₃B), где А - Ti, V, Cr, Zn, Nb; В - Al, Si, Ga, Ge, Sn. Для соединения Nb₃Ga $T_{кр} = 20.3$ К, для Nb₃Ge - $T_{кр} = 23.2$ К.

Массивные детали из сверхпроводящих соединений получают методами порошковой металлургии; разработаны методы получения сверхпроводящих проволоки и покрытий на металлах.

Сверхпроводники находят широкое применение. Так, если в кольцевом проводнике, находящемся в сверхпроводящем состоянии, создать ток, а затем устранить источник электрического тока, то сила этого тока не меняется сколь угодно долго. В обычном же несверхпроводящем проводнике электрический ток в этом случае прекращается за счёт сопротивления. Сооружают мощные электромагниты со сверхпроводящей обмоткой, которые создают магнитное поле на протяжении длительных интервалов времени без затрат энергии, т.к. выделения теплоты в сверхпроводящей обмотке не происходит.

Однако получить сколь угодно сильное магнитное поле с помощью сверхпроводящего магнита нельзя. Очень сильное магнитное поле разрушает сверхпроводящее состояние. Такое поле может быть создано током в самом сверхпроводнике. Поэтому для каждого проводника в сверхпроводящем состоянии существует критическое значение силы тока, превзойти которое, не нарушая сверхпроводящего состояния, нельзя.

Сверхпроводящие магниты используются также в ускорителях элементарных частиц, магнитогидродинамических генераторах, преобразующих механическую энергию струи раскаленного ионизованного газа, движущегося в магнитном поле, в электрическую энергию.

Если бы удалось создать сверхпроводящие материалы при температурах, близких к комнатным, то была бы решена важнейшая техническая проблема - передача энергии по проводам без потерь.

Объяснение сверхпроводимости возможно только на основе квантовой теории. Оно было дано лишь в 1957 г. американскими учеными Дж. Бардиным, Л. Купером, Дж. Шриффером и советским ученым академиком Н.Н. Боголюбовым.

При температурах приближающихся к абсолютному нулю, меняется характер взаимодействия электронов между собой и атомной решеткой, так что возможно притягивание одноименно заряженных электронов и образование *Куперовских пар*. Куперовские пары в состоянии сверхпроводимости обладают большей энергией взаимодействия, обмен энергетическими импульсами между ними и решеткой не наблюдается. При этом увеличение сопротивления происходит при увеличении

температуры, некоторые частицы электронов термически возбуждаются и переходят в одиночное состояние характерное для металлов. При достижении критической температуры ($T_{кр}$ для каждого металла она своя) пары распадаются и явление сверхпроводимости исчезает. Таким образом, явление сверхпроводимости - состояние металла при котором скачкообразно происходит уменьшение сопротивления при температурах около абсолютного нуля.

В 1986 г. была открыта высокотемпературная сверхпроводимость. Получены сложные оксидные соединения (*керамики*, например $YBa_2Cu_3O_{7-x}$) с температурой перехода в сверхпроводящее состояние около 100 К.

7.4. Полупроводники

Полупроводниками называют класс материалов с электронной проводимостью, характеризующихся большей удельной электропроводностью, чем у металлов, но меньшей, чем у диэлектриков.

Важнейшей особенностью полупроводников в отличие от металлов является положительный температурный коэффициент электрической проводимости. При нулевой абсолютной температуре полупроводник становится изолятором.

Физические свойства полупроводников (теплопроводность, фотопроводность, ширина запрещенной зоны, подвижность носителей заряда и др.) определяются химическими связями ячейки твердого тела.

В большинстве полупроводников преобладают ковалентные связи. Как уже отмечалось выше появление электрического тока связано с переходом носителей зарядов в зону проводимости.

В полупроводниковых элементах с ковалентной связью прохождение электрического тока осуществляется за счет движения электронов (n-проводимость) и дырок (р-проводимость). Проводимость химически чистого полупроводника, обусловленная разрушением ковалентных связей, называется собственной.

Для получения полупроводников с заданными удельным электросопротивлением и типом проводимости осуществляют их легирование. Электропроводность полупроводника, обусловленная введением строго определенного количества примесных легирующих атомов, называется примесной. В зависимости от характера проводимости легированного полупроводника различают донорные и акцепторные примеси.

Примеси (легирующие элементы), которые отдают электроны в зону проводимости, называют донорными, а полупроводники - *электронными* или *n-типа*. Такими свойствами обладают элементы V группы периодической системы: As, Sb, P.

Элементы III группы образуют в кристалле незаполненные электронные вакансии, что приводит к появлению в валентной зоне *дырок*. Такие примеси, способные принимать электроны из валентной зоны, называют *акцепторными*, а полупроводники, их содержащие, - *дырочными* или *p-типа*. Основные требования к полупроводниковым материалам - высокая химическая чистота и максимально возможное совершенство кристаллической решетки. Технология их получения включает два важнейших этапа: очистку полупроводников от примесей и выращивание легированных бездефектных монокристаллов.

По степени очистки полупроводниковые материалы относят к веществам ультравысокой чистоты с содержанием примесей $10^{-10} \div 10^{-7} \%$. Получение ультрачистых веществ - сложный и трудоемкий процесс, включающий комплекс физико-химических методов очистки веществ, обеспечение мер защиты продукта от случайных загрязнений на всех этапах его получения и переработки, специальные методы сборки полупроводниковых приборов.

Наиболее распространенными методами получения полупроводниковых материалов являются зонная плавка, вытягивание монокристалла по Чохральскому, бестигельная зонная очистка, поверхностное легирование и др.

Согласно химической классификации полупроводниковых материалов, их разделяют на два класса:

- простые полупроводники, имеющие в своем составе один элемент (B, C, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, S, Se, Te, I)
- сложные полупроводники, являющиеся химическими соединениями и сплавами.

Во втором классе различают двойные полупроводниковые сплавы и соединения типа $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$, $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$ и др. (A и B – условные символы химических элементов, римские цифры указывают номер группы периодической системы, арабские - число атомов). Примерами двойных сплавов и соединений являются CuO, ZnO, Ag_2Se , PbS, Si - Te, Ge - Si. В настоящее время созданы более сложные полупроводниковые вещества, включающие три и более элементов (CuFeS_2 , AgFeTe_2 , ферриты, оксидные полупроводниковые вещества, халькогенидные полупроводниковые вещества, органические полупроводники).

Одним из наиболее широко применяемых полупроводников является германий (легированный и нелегированный). По существующей системе маркировки монокристаллов германия буквой Г обозначают исходный материал, Д и Э — тип проводимости (дырочная или электронная), Ф, Б, С, Г и другими — легирующие элементы (Р, В, Sb, Ga). В марку входит дробь, в числителе которой указывается номинальное значение электрического сопротивления при 27°C (Ом·см), в знаменателе - гарантируемое значение диффузионной длины (мм) неосновных носителей заряда при 27°C.

Германий используют для изготовления выпрямителей, транзисторов, фотодиодов, линз для инфракрасных лучей и др.

Полупроводниковые приборы на основе кремния работоспособны при более высоких температурах (120 ÷ 150°C), чем германиевые (70 ÷ 85°C). Промышленные сплавы на основе кремния маркируют аналогично германиевым. Первая буква маркировки К обозначает основной материал - кремний. Нелегированный кремний применяют при создании мощных силовых выпрямителей, стабилизаторов напряжения, солнечных батарей и др.

Достаточно широко используются в электронной промышленности селен, теллур и их соединения.

Для изготовления лазерной техники применяют полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$. Полупроводниковые терморезисторы изготавливают с применением оксидных соединений (CuO, MgO, Al₂O₃ и др.).

7.5. Диэлектрики

Согласно зонной теории диэлектрики не должны проводить электрический ток. Однако невозможно получить идеально совершенный материал без примесей и дефектов. Поэтому всё же некоторая проводимость у диэлектриков имеется. Такой ток называют током утечки, различая объемный ток, проходящий через объем материала, и поверхностный — протекающий по поверхности образцов. Соответственно токам утечки диэлектрики характеризуют объемным удельным электрическим сопротивлением ρ_v (Ом·м) и поверхностным ρ_s (Ом).

Важным и характерным свойством диэлектриков является их способность *поляризоваться*.

Поляризация диэлектриков — смещение зарядов в диэлектрических материалах под действием внешнего электрического поля.

Смещенные заряды создают собственное внутреннее электрическое поле, направленное противоположно внешнему. Механизмы поляризации обусловлены природой химических связей в диэлектриках. Смещение электронов превращает атом или ион в диполь - совокупность двух равных по абсолютной величине разноименных точечных зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга.

Поляризацию диэлектриков количественно характеризуют дипольным моментом единичного объема материала, или вектором поляризации (Кл/м^2).

Вектор поляризации - сумма всех дипольных моментов единицы объема диэлектрика

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \quad (7.6.)$$

, где

$\vec{p}_i$ - дипольные моменты структурных частиц вещества материала (атомов, ионов, молекул)

N - число частиц в единичном объеме диэлектриков.

Для изотропных диэлектриков вектор поляризации совпадает по направлению и пропорционален напряженности $\vec{E}$ внешнего электрического поля:

$$\vec{P} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \vec{E} \quad (7.7.)$$

, где

ϵ – диэлектрическая восприимчивость, характеризующая свойство диэлектрика поляризоваться в электрическом поле

$\epsilon_0 = 10^{-9}/(36\pi)$, Ф/м - электрическая постоянная

ϵ - диэлектрическая проницаемость (отношение напряженности электрического поля в вакууме к напряженности поля в однородном бесконечном диэлектрике при неизменных значениях и расположении свободных электрических зарядов, создающих поле; в единицах СИ $\epsilon = 1 + \epsilon$).

У анизотропных кристаллических диэлектриков направление вектора $\vec{P}$ определяется не только направлением поля $\vec{E}$, но и зависит от направления осей симметрии кристалла.

Диэлектрические потери – часть энергии переменного электрического поля, необратимо преобразующейся в теплоту в диэлектрике.

Количественно диэлектрические потери характеризуют величиной тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, где δ - разность фаз между векторами поляризации $\vec{P}$ и напряженности $\vec{E}$ электрического поля. Диэлектрические потери, приходящиеся на единицу объема диэлектрика (Вт/м^3) рассчитывают по соотношению:

$$P' = k \cdot E^2 \cdot f \cdot \epsilon \cdot \text{tg}\delta \quad (7.8.)$$

, где

k – коэффициент пропорциональности

E - напряженность, В/м

f - частота внешнего электрического поля, Гц

$\epsilon \cdot \operatorname{tg} \delta$ - коэффициентом диэлектрических потерь.

В определённых ситуациях материал может утратить свои диэлектрические свойства. Это происходит при плавлении диэлектрика, если расплав представляет собой электролит, а также при *пробое диэлектрика*.

Пробой диэлектрика – резкое возрастание его электропроводности в электрическом поле, напряженность которого превышает определенное значение.

При пробое почти весь ток течет по узкому каналу в диэлектрике (так называемое *индуирование тока*). Напряженность однородного электрического поля, при которой наступает пробой, называют *электрическая прочность* диэлектрика или *пробивная напряженность*.

ГЛАВА 8. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

8.1. Основные характеристики магнитного поля

Основной характеристикой магнитного поля является магнитная индукция - среднее результирующее магнитное поле в веществе. Индукция $\vec{B}$ (Тесла) связана с напряженностью магнитного поля $\vec{H}$ (Ампер/метр) и намагниченностью материала $\vec{J}$ (А/м) соотношением (в СИ)

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{J}) \quad (8.1.)$$

, где μ_0 – магнитная постоянная ($\mu_0 = 4 \cdot 10^{-7}$ Гн/м).

Все вещества, помещенные во внешнее магнитное поле, могут приобрести свойство *намагниченности*. Намагничивание связано с наличием магнитных моментов у частиц вещества.

Магнитный момент - векторная величина, характеризующая вещество как источник магнитного поля.

Для единичного атома он складывается из векторов орбитальных и собственных (спиновых) моментов электронов, принадлежащих атому. Магнитный момент ядра значительно меньше магнитных моментов электронов.

Намагниченность ($\vec{J}$) служит характеристикой намагничивания материалов. Она равна суммарному магнитному моменту атомов в единичном объеме материала. Для однородного намагниченного материала справедливо соотношение

$$\vec{J} = \vec{M} / V \quad (8.2.)$$

, где

$\vec{M}$ - магнитный момент образца

V - объем образца.

Величина, характеризующая связь намагниченности с магнитным полем в материале, называется *магнитной восприимчивостью* (k_m):

$$\vec{J} = k_m \vec{H} \quad (8.3.)$$

, где $\vec{H}$ - напряженность намагничивающего поля.

С учётом этого для изотропных материалов

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \quad (8.4.)$$

, где μ – магнитная проницаемость ($\mu = 1 + k_m$), характеризующая интенсивность роста магнитной индукции при увеличении напряженности намагничивающего поля.

8.2. Виды магнитных материалов

В зависимости от знака и значения магнитной восприимчивости k_m материалы делят на *диамагнетики*, *парамагнетики* и *ферромагнетики*.

Диамагнетизм - свойство материалов намагничиваться во внешнем магнитном поле в направлении, противоположном полю.

Диамагнетизм присущ всем веществам, но проявляется только тогда, когда спиновые моменты всех электронов в атоме взаимно скомпенсированы или диамагнитный эффект преобладает над нескомпенсированным спиновым моментом. Диамагнетики обладают отрицательной магнитной восприимчивостью ($k_m = -10^{-6} \div -10^{-5}$). Во внешнем магнитном поле они намагничиваются против поля. В отсутствие внешнего магнитного поля диамагнетики немагнитны.

Парамагнетики обладают положительной магнитной восприимчивостью ($k_m = 10^{-6} \div 10^{-3}$). Они слабо намагничиваются по направлению поля, а в отсутствие поля - немагнитны. В парамагнетиках постоянные магнитные моменты атомов (молекул, ионов или электронов проводимости) разориентированы в пространстве из-за теплового движения атомов. Под действием внешнего поля магнитные моменты атомов получают преимущественную ориентировку, придавая материалу намагниченность.

Ферромагнетизм - магнито-упорядоченное состояние микроскопических объемов материала, в котором магнитные моменты атомов (ионов) параллельны и одинаково ориентированы.

Эти объемы - домены - обладают магнитным моментом (самопроизвольной намагниченностью) даже в отсутствие внешнего намагничивающего поля. Ферромагнетики характеризуются большим значением магнитной восприимчивости ($k_m \gg 1$) и её нелинейной зависимостью от напряженности поля и температуры.

Антиферромагнетики - материалы, в которых магнитные моменты соседних атомных частиц - носителей магнетизма ориентированы навстречу друг другу (антипараллельно), и поэтому намагниченность материалов в отсутствие магнитного поля равна нулю.

У *ферримагнетиков* эти магнитные моменты частично не скомпенсированы, поэтому такие материалы имеют некоторый результирующий магнитный момент.

Напряженность магнитного поля, в котором ферромагнитный образец, первоначально намагниченный до насыщения, размагничивается, называют *коэрцитивным полем* или *коэрцитивной силой* H_c .

При дальнейшем увеличении напряженности размагничивающего поля образец перемагнитится - вновь намагнитится до отрицательной индукции насыщения (точка D). Перемагничиванию образца соответствует участок 3 кривой намагничивания, которому принадлежат точки $-B_r$, $+H_c$, $+B_s$.

Уменьшая амплитуду изменения поля до нуля и повторяя цикл перемагничивания, можно полностью размагнитить образец (прийти в исходную точку O).

Магнитные материалы характеризуют *объемной плотностью магнитной энергии* (W_m , Дж/м³), которую для изотропных неферромагнитных материалов определяют как

$$W_m = B \cdot H / 2 \quad (8.5.)$$

, где B - магнитная индукция (Тл); H - напряженность магнитного поля (А/м).

Наиболее практически важными характеристиками магнитных материалов являются магнитная проницаемость (μ), коэрцитивная сила (H_c) и остаточная индукция (B_r).

В зависимости от значений этих величин магнитные материалы разделяют на *магнитно-мягкие* и *магнитно-твердые* (*магнитно-жесткие, высококоэрцитивные*) материалы. Кроме того, выделяют группу материалов со специальными магнитными свойствами (*парамагнетики*¹, *сплавы с прямоугольной петлей гистерезиса*², *термомагнитные сплавы, магнитодиэлектрики* и др.). Указанные материалы классифицируют по технологическим особенностям производства на *деформируемые, литые, спеченные* и *пресс-магниты*.

Магнитно-мягкие материалы

Магнитно-мягкие материалы, которые являются по своей природе ферромагнетиками, отличаются легкой намагничиваемостью в относительно слабых магнитных полях ($H \approx 8$

¹ Примером широко используемых *парамагнитных материалов* являются аустенитные стали, которые применяют для изготовления немагнитных деталей конструкций в электротехнике, приборостроении, судостроении и специальных областях техники. Их химический состав базируется на системе Fe - Cr - Ni - Ti. Основными их потребительскими свойствами являются немагнитность и высокая прочность. Необходимая прочность достигается при деформационном и дисперсионном упрочнении изделий. К недостаткам этих сталей и сплавов следует отнести низкий предел текучести (150 ÷ 350 МПа), что ограничивает область применения только малонагруженными конструкциями. Повышение износостойкости деталей, работающих в узлах трения достигается их азотированием.

² Основными требованиями к материалам с прямоугольной петлей гистерезиса являются высокая степень прямоугольности этой петли, заданное значение коэрцитивной силы и минимальное время перемагничивания.

$\div 800$ А/м). Их основными потребительскими свойствами являются высокая магнитная проницаемость ($10^3 \div 10^6$), низкая коэрцитивная сила ($0.8 \div 13.5$ А/м), малые потери на вихревые токи при перемагничивании ($\text{tg}\delta/\mu = 0/01 \div 40$). Эти свойства обеспечивает гомогенная чистая от примесей структура (чистый металл или твердый раствор).

Магнитно-мягкие материалы должны быть полностью рекристаллизованы для устранения внутренних напряжений, так как даже слабый наклеп существенно снижает магнитную проницаемость и повышает коэрцитивную силу. Магнитная проницаемость возрастает при микроструктуре из более крупных зерен.

По химическому составу промышленно применяемые магнитно-мягкие материалы делятся на технически чистое железо и низкоуглеродистые стали ($0.05 \div 0.005\%$ С; с содержанием кремния $0.5 \div 5\%$), сплавы на основе железа, ферриты.

Технически чистое железо и электротехнические стали с содержанием кремния до 4,5 % имеют высокую индукцию насыщения. Технически чистое железо из-за повышенных электрических потерь применяется в магнито-проводах постоянного тока. В низкоуглеродистых сталях кремний, образуя с α -железом твердый раствор, увеличивает электрическое сопротивление и, следовательно, уменьшает потери на вихревые токи; кроме того, кремний повышает магнитную проницаемость, немного снижает коэрцитивную силу и потери на гистерезис вследствие вызываемого им роста зерна, графитизирующего действия и лучшего раскисления сталей. Однако кремний понижает индукцию в сильных магнитных полях и повышает хрупкость, особенно при его содержании $3 \div 4\%$.

Электротехнические (динамные) стали содержат $0.5 \div 2.3\%$ Si, а трансформаторные – $3.5 \div 5\%$ Si. Для восстановления магнитных свойств после технологических операций (штамповки и др.) изделия из электротехнических сталей отжигают в безокислительной ненауглероживающей среде при $750 \div 900^\circ\text{C}$.

Электротехнические стали изготавливают в виде рулонов, листов и резаной ленты. Они предназначены для изготовления магнитопроводов постоянного и переменного тока, якореi и полюсов электротехнических машин, роторов, статоров, магнитных цепей трансформаторов и др.

Сплавы на основе систем Fe - Ni с содержанием никеля $36 \div 83\%$ (*пермаллой*) и Fe - Al - Si (*альсиферы*) являются материалами с высокой магнитной проницаемостью. Величина их магнитной проницаемости превосходит аналогичные показатели для низкоуглеродистых сталей в $15 \div 10^3$ раз. Они не содержат дорогостоящих элементов, имеют большое электросопротивление и низкие гистерезисные потери. Более высокие

технологические свойства и обрабатываемость имеют пермаллои. Для улучшения служебных характеристик их легируют медью, молибденом, хромом, кремнием, марганцем. Пермаллои разделяют на низконикелевые ($35 \div 65 \% \text{Ni}$) и высоконикелевые ($75 \div 80 \% \text{Ni}$). Низконикелевые сплавы применяют для изготовления деталей трансформаторов, дросселей, работающих при повышенной магнитной индукции. Сплавы с повышенным содержанием никеля используют для устройств, эксплуатируемых в слабых магнитных полях. Магнитные свойства пермаллоев зависят от их напряженного состояния. Пермаллои - легко деформируемые сплавы. Однако деформация значительно ухудшает их первоначальные магнитные характеристики. При сборке изделий исключают ударные и сжимающие нагрузки, и для восстановления свойств проводят термообработку по строго разработанному режиму: нагрев (до $900 \div 1000^\circ\text{C}$) - выдержка - охлаждение. Применяют их в аппаратуре, работающей в слабых частотных полях (телефон, радио).

Методами порошковой металлургии получают магнитные материалы с высоким удельным сопротивлением – ферриты, которые могут обладать свойствами как магнитно-мягких материалов, так и магнитно-жестких. Удельное сопротивление ферритов достигает 10^{12} Ом·см, магнитная их проницаемость изменяется в широких пределах. Важным свойством ферритов является их практическая "прозрачность" для магнитных волн. Строение ферритов выражается структурными формулами $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$, где Me - Fe, Ni, Co, Mg, Zn и другие металлы.

Магнитные и электрические свойства ферритов определяются их составом и условиями эксплуатации. Изменяя соотношение оксидов в составе ферритов, можно влиять на их магнитную проницаемость.

Обычно магнитно-мягкие ферриты маркируют по начальной магнитной проницаемости, которую указывают в марке цифрами, буквы обозначают частотный диапазон применения: Н — низкочастотный, ВЧ — высокочастотный. Далее следуют буквы, характеризующие состав феррита: М - марганцовоцинковый, Н - никель-цинковый.

Ферриты обладают свойством поляризации электромагнитных волн, что обусловило их применение в устройствах типа фазовых модуляторов, вращателей и т. д.

Одним из методов уменьшения электрических потерь в магнитных материалах при высоких частотах тока является применение изолирующих материалов типа полимеров. Прессованные композиции на основе дисперсных магнитных материалов (пермаллоя, алсифера, железа и др.) и полимерных связующих (фенолформальдегидных смол,

полистирола, полиамидов и др.) обладают достаточно высокой стабильностью в широком диапазоне температур и применяются при частотах тока до 1 МГц.

Магнитно-твердые материалы

Магнитно-твердые материалы по своей природе являются ферро- или ферримагнетиками. Они намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в относительно сильных магнитных полях. По своим потребительским свойствам они характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы, остаточной индукции и соответственно высокой магнитной энергией.

Магнитно-твердые материалы используются для изготовления различного рода постоянных магнитов.

По химическому составу промышленные магнитно-твердые стали и сплавы в порядке возрастания их коэрцитивной силы и магнитной энергии представляют собой:

- высокоуглеродистые стали ($1.2 \div 1.4\%$ C)
- высокоуглеродистые (1% C) сплавы железа с хромом (до 2.8%), легированные кобальтом
- высокоуглеродистые сплавы железа, алюминия, никеля и кобальта, называемые *алнико*.

Легированные элементы повышают, главным образом, коэрцитивную силу и магнитную энергию, а также улучшают температурную и механическую стабильности постоянного магнита.

В углеродистых магнитно-твердых сталях необходимые свойства обеспечиваются неравновесной мартенситной структурой с высокой плотностью дефектов.

В сплавах железа с хромом высокие потребительские свойства обеспечивают магнитная и кристаллографическая текстуры, получаемые в результате термообработки, включающей нормализацию и высокий отпуск или закалку и низкий отпуск.

Одни из самых высоких характеристик, достигаются в сплавах *алнико*, что реализуются за счет выделения интерметаллида NiAl и наличия магнитной и кристаллографической текстур. Для сплавов *алнико* используют при термообработке нагрев до 1300°C с последующим охлаждением со скоростью $0.5 \div 5^\circ\text{C}/\text{с}$ в магнитном поле. Эти сплавы широко применяют в промышленности. Они тверды, хрупки и не поддаются деформации, поэтому магниты из них изготавливают литьем. После литья проводят только шлифование.

Перспективными магнитными материалами являются химические соединения редкоземельных металлов с кобальтом SmCo_5 , $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ и др. Они характеризуются

существенно более высокими по сравнению с традиционными материалами значениями магнитного потока и коэрцитивной силы.

ГЛАВА 9. КОМБИНИРОВАННЫЕ СВОЙСТВА

В настоящее время известно достаточно большое количество физических эффектов, в которых одно или несколько различных физических воздействий на материал вызывает в нём какой-либо специфический эффект. Реализация таких эффектов в материале обуславливает и наличие соответствующих свойств у него. К числу наиболее важных из таких эффектов относятся:

- термоэлектрические эффекты
- гальваномагнитные эффекты
- термомагнитные эффекты
- пьезоэлектричество
- пирозэлектричество
- электрокалорический эффект
- сегнетоэлектричество
- электрооптический эффект
- пьезооптический эффект.

9.1. Термоэлектрические эффекты

9.1.1. Эффект Зеебека

Эффект заключается в том, что в замкнутой цепи, состоящей из двух различных проводников, спаи которых поддерживаются при различной температуре, возникает термо-ЭДС.

$$d\varphi = \alpha \cdot dT \quad (9.1.)$$

, где α – дифференциальная термо-ЭДС.

9.1.2. Эффект Пельтье

Эффект заключается в том, что спай двух проводников при прохождении через него электрического тока нагревается или охлаждается (в зависимости от направления тока).

$$dQ = \Pi \cdot \tau \cdot j \quad (9.2.)$$

, где

dQ – количество тепла

τ - время

Π – коэффициент Пельтье

j – сила тока.

9.1.3. Эффект Томсона

Эффект заключается в выделении или поглощении тепла при прохождении электрического тока в однородном проводнике вдоль которого имеется градиент температуры.

$$dQ = \mu \cdot \tau \cdot j \cdot dT \quad (9.3.)$$

, где μ - коэффициент Томсона.

9.1.4. Эффект Бриджмена

Эффект заключается в выделении тепла в анизотропном проводнике (кристалле), когда проходящий по нему электрический ток изменяет своё направление.

9.2. Гальваномагнитные и термомагнитные эффекты

9.2.1. Эффект Холла

Эффект заключается в возникновении электрического поля в направлении, перпендикулярном к j и B ($j \perp B$)

9.2.2. Эффект Эттингсгаузена

Эффект заключается в возникновении градиента температур в направлении, перпендикулярном к j и B ($j \perp B$)

9.2.3. Эффект Нернста

Эффект заключается в возникновении электрического поля в направлении, перпендикулярном к ΔT и B ($\Delta T \perp B$)

9.2.4. Эффект Риги – Ледюка

Эффект заключается в возникновении градиента температур в направлении, перпендикулярном к ΔT (первичный градиент T) и B ($\Delta T \perp B$)

9.3. Пьезоэлектрические свойства

Пьезоэлектрики - вещества, в которых при определённых упругих деформациях (напряжениях) возникает электрическая поляризация даже в отсутствие электрического поля (*прямой пьезоэффект*). Следствием *прямого пьезоэффекта* является *обратный пьезоэффект* - появление механических деформаций под действием электрического поля.

Проявления прямого и обратного пьезоэффектов могут быть различными, первый может выражаться, например, в появлении при деформации электрического поля в отсутствие поляризации, второй - в возникновении при наложении электрического поля упругих напряжений в отсутствие деформаций. В общем виде речь идёт о линейной связи между механическими и электрическими переменными (первые - деформация и напряжение, а вторые - поляризация $\mathbf{P}$, электрическое поле $\mathbf{E}$, электрическая индукция $\mathbf{D}$).

Первое подробное исследование пьезоэффектов проведено Ж. и П. Кюри (1880) на кристалле кварца. В дальнейшем пьезоэлектрические свойства были обнаружены более чем у 1500 веществ.

Пьезоэффекты наблюдаются только в кристаллах, не имеющих центра симметрии. В кристаллах, обладающих центром симметрии, пьезоэффект невозможен. Наличие других элементов симметрии (оси, плоскости симметрии) может запрещать появление поляризации в некоторых направлениях или при деформациях, т.е. также ограничивает число кристаллов-пьезоэлектриков. В результате пьезоэлектрики могут принадлежать лишь к 20 точечным группам симметрии (из 32): **1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm** и др. Кристаллы указанных 10 классов - пьезоэлектрики, т.е. обладают поляризацией в отсутствие внешних воздействий. В этих кристаллах пьезоэффект проявляется, в частности, в изменении величины спонтанной поляризации при механической деформации. Пьезоэлектрические свойства можно создавать в некоторых некристаллических диэлектриках за счёт образования в них так называемой пьезоэлектрической текстуры, например поляризацией в электрическом поле (пьезокерамика), механической обработкой (древесина) и др.

Количественной характеристикой пьезоэффектов в кристалле является совокупность пьезоконстант (пьезомодулей) - коэффициентов пропорциональности между электрическими и механическими величинами. При этом одна электрическая величина зависит как от других электрических величин, так и от механической величины.

Так как механические деформации могут быть представлены как совокупность шести независимых величин¹, а вектор поляризации $\mathbf{P}$ имеет 3 компоненты, то у наименее симметричных кристаллов может быть 18 разных пьезоконстант.

Симметрия кристалла ограничивает число независимых пьезомодулей. Например кристалл точечной группы симметрии **422** имеет только одну независимую

¹ сжатие и растяжение вдоль трёх осей, а также сдвиг в плоскостях, перпендикулярных осям

пьезоконстанту. Все пьезоконстанты связаны друг с другом, так что при описании пьезоэлектрических свойств можно ограничиться только одной совокупностью констант.

Величины пьезоконстант различаются для кристаллов разных типов. Для ионных кристаллов порядок пьезоэлектрической константы такой же, как и у атомного электрического поля. Существенно больших величин могут достигать пьезоконстанты у сегнетоэлектриков, т.к. их поляризация может быть связана с перестройкой доменной структуры при механической деформации.

Наличие пьезоэффектов сказывается на характере различных акустических явлений. Так, одна из объёмных упругих волн становится поверхностной (*волна Гуляева - Блюштейна*). Отражение и пропускание упругой волны на границе пьезоэлектрика и другой среды могут определяться не только соотношением модулей упругости сред, но и тем, является ли другая среда диэлектриком или проводником. Коэффициент усиления звука за счёт дрейфа носителей заряда и полупроводника имеет разную зависимость от частоты звука в пьезоэлектрике и в centrosymmetric кристаллах.

Пьезоэлектрические материалы - вещества (диэлектрики, полупроводники), обладающие хорошо выраженными пьезоэлектрическими свойствами.

Пьезоэлектрические кристаллы распространены в природе в виде естественных минералов (кварц, турмалин, цинковая обманка и др.), большинство практически важных пьезоэлектрических материалов синтезируют (сегнетова соль, ниобат лития, пьезокерамика, пьезополимеры).

Пьезоэлектрики используются в технике в качестве преобразователей механических колебаний в электрические и электрических - в механические. Они являются основными материалами акустоэлектроники, используются для изготовления пьезоэлектрических преобразователей различного назначения: в гидролокации, УЗ - технике, акустоэлектронике, точной механике и др.

Для изготовления пьезоэлемента выбирают пьезоэлектрические материалы, сопоставляя их параметры и характеристики, которые определяют эффективность и стабильность работы пьезоэлектрического преобразователя с учётом его назначения и условий эксплуатации.

Пьезоэлектрические материалы характеризуются следующими величинами:

- матрицами пьезомодулей и относительной диэлектрической проницаемости
- коэффициентом упругой податливости
- скоростью распространения звуковых волн
- тангенсом угла диэлектрических потерь

- плотностью
- предельно допустимой температурой (температура Кюри для сегнетоэлектриков).
- коэффициентом электромеханической связи (для квазистатического режима, когда длина звуковой волны существенно превосходит размеры пьезоэлемента)
- величинами, характеризующими излучатели звука и чувствительность приёмника звука в режиме холостого хода
- величинами, определяющими электромеханический КПД преобразователей, минимальный сигнал, который может быть принят приёмником на фоне электрических шумов схемы
- механической добротностью, определяющей акустомеханический КПД излучателя при заданной нагрузке, полосу частот пропускания электромеханических фильтров, качество линий задержки.

Большое значение для мощных излучателей звука имеют предельно допустимое механическое напряжение, которое зависит от механической прочности материала, стабильность свойств относительно разогрева, а также нелинейность свойств, при которой происходит перекачка энергии в высшие гармоники и уменьшение эффективности (КПД) на основной частоте.

В настоящее время наибольшее широко используются следующие виды пьезоматериалов:

- кварц
- водорастворимые монокристаллы типа дигидрофосфата кальция (KDP)
- сегнетова соль
- пьезоэлектрические полупроводниковые кристаллы
- пьезоэлектрические текстуры
- пьезополимеры
- пьезокомпозиты.

Рассмотрим основные характеристики этих материалов

Кварц (SiO_2), естественный и выращенный искусственно, является важнейшим пьезоэлектрическим кристаллом. Пьезокварцевые пластинки используются для стабилизации частот от 1 к Гц до 200 МГц, для генерации и приема ультразвука, для резонаторов высокой добротности¹, для фильтров с высокой избирательностью, для измерения механического давления. Кварц - кристалл твердый (твердость 7 по Моосу),

¹ Добротность колебательной системы - это отношение энергии, запасенной в системе, к средней энергии, теряемой ею за время, равное $1/(2\pi)$ периода колебаний.

нерастворимый в воде, стойкий по отношению ко многим кислотам, имеет малый коэффициент теплового расширения ($\alpha_1 = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_3 = 13.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Одно из самых ценных свойств кварца - это термостабильность, т.е. независимость пьезоэлектрических и упругих характеристик от температуры в очень широком интервале: от самых низких температур до $+ 573^\circ\text{C}$, где происходит полиморфный переход α -кварца из класса **32** в высокотемпературную β -модификацию с симметрией **622**. Это качество особенно необходимо в электро-механических фильтрах, стабилизирующих устройствах и др.

В структуре кварца спиральные группы тетраэдров ориентированы по оси симметрии **3**. Каждый из ионов кислорода одновременно связан с двумя ионами кремния, так что на один ион кремния приходится по два иона кислорода в соответствии с химической формулой SiO_2 . Положительные ионы кремния чередуются с отрицательными ионами кислорода. Если приложить внешнее давление вдоль плоскости (0001), параллельно или перпендикулярно электрической оси X_1 , то ионы смещаются так, что образуются электрические диполи и с обеих сторон электрической оси на поверхностях, нормальных к ней, появляются разноименные заряды. Изменение знака усилия вызывает перемену знака зарядов.

В противоположность этому усилия, приложенные в кварце вдоль оси **3**, не создают электрических диполей из-за симметрии структуры.

Сегнетова соль (виннокислый калий-натрий $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) - один из самых распространенных пьезоэлектрических кристаллов - принадлежит к классу **222**. Ни одна из осей **2** в сегнетовой соли не полярна, поэтому нормальные напряжения вдоль осей X_1 , X_2 , X_3 не вызовут пьезоэффекта. Но если приложить к кристаллу одно из сдвиговых напряжений, то две из осей симметрии **2** исчезают, а оставшаяся ось **2** становится единственной и полярной, вдоль неё и возникает электрическая поляризация **P**.

У сегнетовой соли очень высоки значения пьезоэлектрических модулей, поэтому из нее изготавливают высокочувствительные приемники звукового давления и звукопередатчики. Однако кристаллы сегнетовой соли отличаются малой механической прочностью, резкой анизотропией тепловых и упругих коэффициентов, гигроскопичностью, сильной и неравномерной температурной зависимостью электрических параметров; кроме того, применять их можно практически лишь до 40°C , так как выше этой температуры сегнетова соль обезвоживается, а при 55°C плавится в своей кристаллизационной воде.

Кристаллы сегнетовой соли массой до десятков килограммов выращиваются из водных растворов.

Водорастворимые кристаллы типа KDP. Сегнетоэлектрические кристаллы дигидрофосфата калия, дигидрофосфата аммония (ADP) и другие, им изоморфные, широко применяются в технике.

Пьезомодули кристаллов группы KDP нелинейно зависят от температуры: при понижении температуры, а особенно вблизи фазового перехода (температуры Кюри), пьезомодуль у KDP возрастает в тысячи раз. Ниже температуры 123К кристалл KDP переходит в ромбическую фазу с симметрией $mm2$.

Замещая калий на рубидий, аммоний, цезий, мышьяк, а водород на дейтерий, можно получить ряд изоморфных кристаллов, вследствие чего удастся менять температуры перехода и числовые значения коэффициентов пьезоэлектрических и других эффектов. Кристаллы типа KDP особенно ценны не только пьезоэлектрическими, но и нелинейными оптическими свойствами – в них реализуется явление волнового синхронизма (см. главу 5).

Бесцветные прозрачные кристаллы KDP массой до нескольких килограммов выращиваются из водных растворов.

Пьезоэлектрические полупроводниковые кристаллы типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ (ZnS, CdS, ZnO, GaAs и др.) представляют особый интерес из-за удачного сочетания пьезоэлектрических и полупроводниковых свойств.

В структуре сфалерита (кубическая модификация ZnS) ионы Zn имеют положительный заряд, ионы S – отрицательный. Все расстояния Zn—S одинаковы. Под действием сдвигового напряжения меняется угол между осями X_1 и X_2 ; расстояние между ионами Zn, имевшими координаты $[[000]]$ и $[[1/2, 1/2, 0]]$, увеличивается, а между ионами с координатами $[[1/2, 0, 1/2]]$ и $[[0, 1/2, 1/2]]$ – уменьшается; соответственно подрешетка серы сдвигается по отношению к подрешетке цинка и возникает электрическая поляризация.

Сочетание пьезоэлектрических и полупроводниковых свойств в кристаллах CdS, CdSe и других лежит в основе применения этих кристаллов для усиления ультразвуковых волн; усилителем служит сам кристалл, без дополнительной электронной схемы. Усиление ультразвука происходит потому, что электроны проводимости увлекаются ультразвуковой волной. Акустическая волна, бегущая в кристалле, вызывает его деформацию, а деформация в пьезоэлектрическом кристалле создает электрическое поле. Надлежащим подбором ориентации кристалла и плоскости колебаний ультразвуковой волны можно создать условия, когда возникающее электрическое поле будет только продольным, т.е. вектор напряженности электрического поля будет коллинеарен волновому вектору. Таким

образом, в результате воздействия ультразвуковой волны в пьезоэлектрическом кристалле появится продольное электрическое поле, распространяющееся по кристаллу со скоростью волны. Электрическое поле волны усиливается, а благодаря пьезоэффекту увеличивается и амплитуда ультразвуковой волны, т.е. наблюдается усиление ультразвука.

С помощью пьезополупроводниковых монокристаллов удастся получить усиление ультразвука в диапазонах $10 \div 104$ МГц.

Пьезоэлектрические текстуры. Согласно принципу Неймана (см. главу 1), пьезоэлектрический эффект может иметь место в любой анизотропной среде, где есть полярные направления. Как показал А.В. Шубников, такая среда не обязательно должна быть монокристаллом. Пьезоэлектрические свойства проявляются в однородных, нецентросимметричных, анизотропных средах. Анизотропные среды осуществляются практически в виде пьезоэлектрических текстур, т.е. поликристаллических агрегатов, в которых мелкие кристаллики имеют одинаковую ориентацию. В технике в качестве таких текстур наиболее широко применяются пьезокерамики из титаната бария и изоморфных ему сегнетоэлектрических кристаллов $ZrTiO_4$, $Pb(Zr, Ti)O_3$, $Pb(Nb, Zr)O_3$ и т.п. Благодаря совершенному изоморфизму этих веществ удастся синтезировать кристаллы с различными соотношениями концентраций двух или трех компонент, чем достигается оптимальное сочетание свойств. Однородная ориентация электрических осей кристалликов создается путем поляризации керамики при выдержке в сильном электрическом поле; при надлежащем подборе технологического режима возникающие пьезоэлектрические свойства сохраняются в керамике и после снятия поля. Поляризованная керамика принадлежит к группе симметрии оотт.

Даже и в наилучших пьезокерамиках все же наблюдается некоторый разброс направлений полярных осей отдельных монокристаллов, поэтому средние значения пьезомодулей у керамики могут оказаться меньше, чем у составляющих её монокристаллов. Неоспоримыми преимуществами пьезокерамики по сравнению с монокристаллами являются её технологичность и дешевизна. Изготовление пьезокерамики несравненно проще, чем выращивание монокристаллов. Кроме того, из керамики удастся изготавливать изделия любой формы - линзы, цилиндры и т.п., которые чрезвычайно сложно изготавливать из монокристаллов. Пьезокерамики стойки к действию влаги, к механическим нагрузкам и атмосферным воздействиям.

Пьезополимеры и пьезокомпозиты. К пьезополимерам относят поливинилиденфторид (ПВДФ) и сополимеры на его основе, так и пьезоэлектрич. композиционные материалы

(пьезокомпозиты). Материалы на основе ПВДФ выпускаются в виде плёнок толщиной от 10 мкм до 1 мм и более, металлизированных и поляризованных по толщине. Пьезоматериалы на основе полимеров обладают высокой пьезоэлектрической эффективностью, эластичностью и рядом технологических преимуществ.

Пьезоэффект в полимерах возникает в результате неоднородного распределения зарядов, при статической электризации, полимеризации и др. (тип I), а также вследствие ориентации диполей в полярных полимерах при механическом деформировании (тип II), в биополимерах (тип III), при поляризации в электрическом поле (тип IV, *электреты*), в результате спонтанной поляризации в таких высокополярных поликристаллических полимерах (тип V), как, например, ПВДФ, полиамиды, сегнетоэлектрические стёкла и др.

Пьезокомпозит может иметь структуру в виде пористого каркаса пьезокерамики, пропитанного полимером, или чаще в виде частиц пьезокерамики (порошка, тонких стерженьков), распределённых в полимере. Среди пьезоэлектрических композиционных материалов наиболее распространены материалы на основе порошка титаната свинца, распределённого в полимере, из-за значительной величины объёмного пьезомодуля при достаточно простой технологии изготовления.

9.4. Пироэлектрический эффект

Пироэлектричество - это свойство некоторых диэлектрических кристаллов изменять величину электрической поляризации при изменении температуры.

В результате нагревания или охлаждения пироэлектрического кристалла на его гранях появляются электрические заряды. Иначе говоря, в пироэлектрическом эффекте происходит прямое преобразование теплоты в энергию электрического поля.

Пироэлектрики, у которых направление спонтанной поляризации можно изменить внешним полем, выделяют в особый класс мягких пироэлектриков, или сегнетоэлектриков.

Кристаллы пироэлектрических веществ диэлектрики, обладающие спонтанной (самопроизвольной), электрической поляризацией. Каждая элементарная ячейка в таком кристалле имеет диполи с некомпенсированным электрическим моментом

$$p = ql \quad (9.4.)$$

, где

q – заряд

l - расстояние между равными, противоположными по знаку зарядами.

Если диполи ориентированы одинаково, то кристалл оказывается электрически поляризованным. Спонтанная поляризация диэлектрика на единицу объема определяется как сумма дипольных моментов в единице объема:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \cdot \sum_V \vec{p}_i \quad (9.5.)$$

, где $\mathbf{P}$ - величина поляризации в расчете на единицу объёма кристалла

V – объём кристалла

$\mathbf{p}$ - дипольный момент отдельных поляризованных участков кристалла.

Спонтанная поляризация $\mathbf{P}$ кристалла численно равна поверхностной плотности зарядов σ на противоположных гранях кристалла (с площадью S), нормальных к направлению $\mathbf{P}$:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \cdot \sum_V \vec{p}_i = \frac{1}{V} \cdot \sum_V q \vec{l} = \frac{1}{S} \cdot \sum_V q = \sigma \quad (9.6.)$$

Если кристалл достаточно долго находится при постоянной температуре, то избыточные заряды на его поверхности компенсируются из-за собственной - хотя бы и ничтожно малой - проводимости кристалла и из-за взаимодействия с заряженными ионами воздуха, и кристалл в целом не обнаруживает электрической поляризации. Если же температура всего кристалла однородно изменяется, тогда анизотропно меняются расстояния и углы между частицами, меняется существующая внутри кристалла спонтанная поляризация, смещаются электрические заряды диполей и в кристалле возникает постоянная поляризация вдоль определенного направления, называемого электрической осью. Таким образом, в результате изменения температуры ΔT , т.е. изотропного воздействия, в кристалле появляется дополнительная электрическая поляризация ΔP , т.е. векторное свойство¹.

Уравнение пьезоэлектрического эффекта (с учетом нелинейного члена), имеет вид:

$$\Delta P = \gamma \Delta T + \gamma_1 \Delta T^2 \quad (9.7.)$$

, где

ΔP - приращение спонтанной поляризации кристалла

γ, γ_1 - коэффициенты пьезоэлектрического эффекта, являющиеся характерными константами вещества (обычно $\gamma \ll \gamma_1$). Обычно ограничиваются рассмотрением

¹ ΔT здесь означает не градиент температуры (т.е. вектор), а скалярное изменение температуры (нагрев или охлаждение), одинаковое для всего кристалла. Для обнаружения и изменения пьезоэлектрического эффекта кристалл длительно выдерживается в термостате.

линейного пьезоэлектрического эффекта: $\Delta P = \gamma \Delta T$.

Поскольку ΔT - скаляр, а ΔP - вектор, очевидно, γ - тоже вектор, характеризующий величину пьезоэлектрического эффекта, т.к. симметрия свойства, описываемая этим вектором, должна соответствовать симметрии явления.

Когда диэлектрик поляризуется однородным электрическим полем, то симметрия действующего поля влияет на симметрию явления, т.е. на поляризацию диэлектрика. В изотропном диэлектрике, помещенном в поле плоского конденсатора, вектор поляризации направлен вдоль поля.

Но скалярное воздействие не может создать симметрию поля, значит, эта симметрия должна существовать в самом кристалле. Отсюда следует, что вектор поляризации $\mathbf{P}$ в случае пьезоэлектрического эффекта, должен быть параллелен единичному полярному направлению в кристалле. Если же в кристалле нет такого направления, то ни пьезоэффекта, ни других векторных свойств у кристалла быть не может. Из 32 классов симметрии полярные единичные направления могут существовать лишь в 10 классах симметрии, именно в тех, где есть либо одна-единственная ось симметрии, либо одна ось и продольные плоскости симметрии.

Пьезоэлектрический эффект может проявляться только в диэлектрических кристаллах, принадлежащих к одному из десяти полярных классов симметрии: 1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm.

Изменение $\mathbf{P}$ с температурой может происходить по двум причинам. Прежде всего, с изменением температуры свободный кристалл за счет эффекта теплового расширения меняет свои размеры: сужается или расширяется. Очевидно, что в результате этого даже при условии, что в кристалле не произошло никакой перестройки его структуры из-за изменения температуры, спонтанная поляризация кристалла изменяется, так как изменяется число зарядов и диполей в единице объема (которое и определяет величину спонтанной поляризации). Таким образом, вполне понятно, что в пьезоэлектрическом эффекте должна присутствовать часть, обусловленная деформацией кристалла. Эта часть эффекта обычно трактуется как *пьезоэлектрическая*. *Деформационная*, пьезоэлектрическая часть пьезоэлектрического эффекта называется *вторичным*, или *ложным*, пьезоэлектрическим эффектом, и пьезокоэффициент, её характеризующий, нередко обозначается через γ'' .

На первых стадиях изучения пьезоэлектрического эффекта предполагалось, что полный пьезоэлектрический эффект (характеризуемый коэффициентом γ) целиком сводится ко

вторичному эффекту. Однако было показано, что изменение температуры приводит к изменению $\mathbf{P}$ даже в том случае, если кристалл не деформируется, зажат. Эта часть эффекта, не связанная с деформацией кристалла, называется *первичным*, или *истинным*, пьезоэлектрическим эффектом и описывается коэффициентом γ' . Природа истинного пьезоэффекта не столь ясна и связывается обычно с изменением строения кристалла при изменении его температуры. В линейных пьезоэлектриках истинный пьезоэффект, как правило, мал и составляет около 2 - 5% от полного эффекта. Такое соотношение в области комнатных температур имеет, в частности, место для турмалина, сульфата лития и других пьезоэлектрических кристаллов.

Уравнение пьезоэффекта, учитывающее его разделение на первичный и вторичный, имеет вид:

$$\Delta P = (\gamma' + \gamma'')\Delta T \quad (9.8.)$$

Заметим, что, так как $\Delta \mathbf{P}$ - вектор, то и пьезоэлектрические коэффициенты γ' и γ'' также являются векторами.

Пьезоэлектрические кристаллы используют в качестве датчиков, регистрирующих изменение температуры с точностью вплоть до 10^{-9}°C , а также для изготовления чувствительных приемников инфракрасного излучения, датчиков ударных волн, измерителей напряжения, ячеек памяти. Устройства с пьезоэлектрическими кристаллами используются для прямого преобразования тепловой энергии (например, солнечной) в электрическую.

Так, например, пластинка турмалина [класс 3m; $\gamma = 1.3 \cdot 10^{-5}$ Кл/(м К)] толщиной 1 мм регистрирует изменение температуры 10^{-5}°C ; если нагреть такую пластинку на 10° , то на ней появляется заряд с поверхностной плотностью примерно 0.5 мКл/м^2 , что соответствует разности потенциалов между гранями, пластинки $\sim 1.2 \text{ кВ}$.

В качестве пьезоэлектрических материалов применяют в основном сегнетоэлектрические кристаллы (см. ниже), у которых пьезоэлектрический коэффициент на 1 ÷ 2 порядка больше, чем у турмалина.

Значения пьезоэлектрического коэффициента для некоторых кристаллов приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1. Значения пьезоэлектрического коэффициента для некоторых кристаллов (при комнатной температуре)

Материал	γ , Кл/(м К)
----------	---------------------

Молибдат гадолия	$\sim 10^{-6}$
Ниобат лития	$2 \cdot 10^{-3}$
Сегнетоэлектрическая керамика ЦТС (циклонаттитанат свинца)	до $5 \cdot 10^{-5}$
Селенат лития	$17 \cdot 10^{-5}$
Танталат лития	$1 \cdot 10^{-4}$
Титанат бария	$1 \cdot 10^{-3}$
Турмалин	$1.3 \cdot 10^{-5}$

Наблюдение пьезоэлектрического эффекта и измерение его коэффициентов сильно осложняются проводимостью кристалла. Кроме того, каждый пьезоэлектрический кристалл также является и пьезоэлектриком. Изменение температуры кристалла, особенно неоднородное, как уже говорилось выше вызывает деформацию кристалла, а результатом деформации является пьезоэлектрическая поляризация, которая добавляется к поляризации, вызванной пьезоэффектом.

9.5. Электрокалорический эффект

Если менять электрическое поле, в котором находится пьезоэлектрический кристалл, то наблюдается *электрокалорический эффект*, обратный пьезоэлектрическому эффекту.

Электрокалорический эффект - изменение температуры пьезоэлектрика, вызванное изменением приложенного к нему электрического поля.

Электрокалорический эффект был предсказан Липманом (1880) и Кельвином (1887) из термодинамических соображений об обратимости явлений и обнаружен вскоре экспериментально. Этот эффект очень мал: так, для пластинки турмалина толщиной 1 мм изменение напряженности поля на 1/300 В даст изменение температуры примерно 10^{-5}°C .

П.П. Кобеко и И.В. Курчатов в 1928 г. предсказали существование электрокалорического эффекта в кристаллах сегнетовой соли и экспериментально показали, что вблизи температуры Кюри у сегнетовой соли электрокалорический эффект намного больше, чем у турмалина. В дальнейшем было показано, что это явление наблюдается и у других сегнетоэлектриков и в области фазовых переходов оно может дать заметные изменения температуры. Так, в кристалле KN_2PO_4 , помещенном в сильное электрическое поле, температура фазового перехода может измениться примерно на 2°C только вследствие электрокалорического эффекта.

Электрокалорическими (как и пьезоэлектрическими) свойствами обладают только кристаллы полярных классов.

Уравнение электрокалорического эффекта имеет вид

$$\Delta T = q\Delta E \quad (9.9.)$$

, где

ΔT - изменение температуры

q - коэффициент электрокалорического эффекта

ΔE – изменение напряженности электрического поля.

Иначе говоря, векторное воздействие (ΔE) вызывает скалярный эффект (ΔT).

Электрокалорический и пирозлектрический коэффициенты пропорциональны друг другу и имеют противоположные знаки. Это означает, что кристаллы, обладающие большим пирозлектрическим эффектом, обладают и большим электрокалорическим эффектом.

Таким образом, если кристалл нагревать (охлаждать), то происходящее при этом изменение $\mathbf{P}$ приведет благодаря электрокалорическому эффекту к поглощению (выделению) тепла, в результате чего он будет стремиться сохранить свою температуру. При $q>0$ и наличии электрического поля, совпадающем по направлению с $\mathbf{P}$, температура кристалла повысится, при $q>0$ и поле, противоположенном по направлению $\mathbf{P}$, температура кристалла понизится.

9.6. Сегнетоэлектрические свойства

Сегнетоэлектрические кристаллы - это такие пирозлектрики, которые в некотором интервале температур электризуются самопроизвольно (спонтанно), без наложения внешнего поля, а направление вектора спонтанной поляризации $\mathbf{P}$ в них можно изменить внешним электрическим полем $\mathbf{E}$.

Все диэлектрические кристаллы независимо от того, к какому из 32 классов симметрии они принадлежат, поляризуются в электрическом поле, причем поляризация и напряженность внешнего электрического поля связаны соотношением

$$P_i = \Omega_{ij}E_j \quad (9.10.)$$

, где Ω - поляризуемость.

Среди них только кристаллы, относящиеся к одному из 20 пьезоэлектрических классов, обладают пьезоэлектрическим эффектом.

В число этих двадцати классов входят 10 пирозлектрических классов. Принадлежащие к ним кристаллы обладают спонтанной поляризацией, которая обнаруживается при изменении температуры и описывается уравнением

$$\Delta P = \gamma \Delta T \quad (9.11.)$$

Среди пьезоэлектриков выделяется особая группа сегнетоэлектриков, или "мягких пьезоэлектриков", с обратимой поляризацией и нелинейной зависимостью поляризации от напряженности внешнего электрического поля. По аналогии с ферромагнетиками сегнетоэлектрики называют также ферроэлектриками.

Спонтанная поляризация сегнетоэлектриков нелинейно зависит от напряженности внешнего электрического поля и может достигать очень высоких значений, до $10^{-3} \div 10$ Кл/м². Для того чтобы получить такие же значения поляризации в обычных диэлектриках, например в щелочногалоидных кристаллах, надо было бы приложить внешнее поле напряженностью $\sim 10^5$ кВ/см, что вообще невозможно, ибо это намного превосходит величину электрического поля, разрушающего кристалл.

Во внешнем электрическом поле величина и знак вектора спонтанной поляризации **P** сегнетоэлектрика меняются, как показано на рис. 9.1.

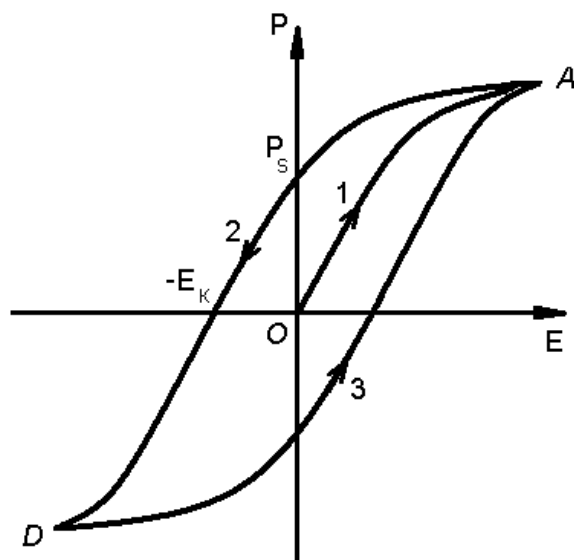


Рис. 9.1. Зависимость поляризации от напряженности электрического поля в сегнетоэлектрическом кристалле.

При возрастании внешнего поля **E** поляризация **P** растет вдоль кривой 1 (участок OA), доходя до насыщения. Если затем уменьшать внешнее поле, то уменьшение **P** происходит уже по кривой 2 (отрезок AD). При $E = 0$ в кристалле сохраняется остаточная поляризация **P_s**. Чтобы довести величину **P_s** до нуля, нужно приложить поле обратного знака, величина которого равна коэрцитивной силе вещества (**E_к**). При дальнейшем изменении величины **E** изменение поляризации носит гистерезисный характер.

Спонтанная поляризация сегнетоэлектрика резко зависит от температуры. Она обращается в нуль при температуре Кюри, при которой происходит фазовый переход сегнетоэлектрика из полярной сегнетоэлектрической фазы в неполярную

параэлектрическую. В параэлектрической фазе в кристалле существует только индуцированная поляризация.

Диэлектрическая проницаемость у сегнетоэлектриков имеет очень большие значения и тоже зависит и от напряженности поля, и от температуры. При температуре Кюри диэлектрическая проницаемость, связанная с направлением спонтанной поляризации, проходит через резкий максимум. Кроме того, наблюдается существенная частотная зависимость диэлектрической проницаемости, особенно при высоких частотах внешнего поля.

В отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрический кристалл разбивается на домены - области, внутри каждой из которых векторы спонтанной поляризации отдельных частиц имеют одинаковое направление, так что домен в целом поляризован однородно. В свою очередь, домены взаимно ориентированы так, что в целом кристалл оказывается неполяризованным.

Причиной образования доменов являются обменные силы, возникающие в результате обобществления электронов, принадлежащих соседним атомам. Эти силы действуют на расстояниях порядка межуатомных, т.е. являются силами ближнего действия. Поэтому стенки между сегнетоэлектрическими доменами тонкие, порядка нескольких межуатомных расстояний, в отличие от стенок ферромагнитных доменов, которые могут достигать до сотен межуатомных расстояний из-за наличия в ферромагнетиках дальнего действия сил диполь-дипольного взаимодействия.

Существование доменов объясняется стремлением кристалла к минимуму свободной энергии. Допустим, что идеальный изолированный сегнетоэлектрический кристалл, находящийся в вакууме, поляризован однородно, так что векторы поляризации $\mathbf{P}_s$ каждой единицы объема кристалла направлены одинаково. На внешней поверхности кристалла появляются поверхностные заряды, которые, в свою очередь, должны создать внешнее деполяризующее поле. Энергия этого поля пропорциональна объему кристалла. Деполяризующее поле стремится разрушить однородную поляризацию, в результате чего кристалл разбивается на домены, т.е. области, в которых векторы поляризации антипараллельны. Это состояние энергетически выгоднее, потому что при этом уменьшается деполяризующее поле. Однако процесс деления на домены не будет продолжаться бесконечно, потому что растут затраты энергии на образование доменных стенок.

Стабильная конфигурация доменов устанавливается при достижении энергетического баланса между процессами образования доменных стенок и деполяризующего поля.

Линейные размеры доменов обычно порядка 10^{-4} см, но могут достигать и до 0.1 см.

В отсутствие внешнего поля векторы спонтанной поляризации в разных доменах ориентированы по различным кристаллографическим направлениям, предопределяемым симметрией кристалла.

Ось, вдоль которой направлен вектор спонтанной поляризации, называется *сегнетоэлектрической осью*. Конечно, это направление может быть только одним из полярных направлений кристалла. У однодоменных или одноосных сегнетоэлектриков есть лишь одно направление сегнетоэлектрической оси: например, у триглицинсульфата (ТГС), принадлежащего к классу 2, единственной сегнетоэлектрической осью является ось 2.

В однодоменных сегнетоэлектриках могут существовать только домены с антипараллельным расположением векторов спонтанной поляризации, так называемые 180-градусные домены.

У многоосных сегнетоэлектриков поляризация может возникать с равной вероятностью по нескольким эквивалентным кристаллографическим направлениям; примером может служить титанат бария, у которого роль сегнетоэлектрических осей играют три оси четвертого порядка.

Симметрия доменной структуры сегнетоэлектриков определяется принципом Кюри. При фазовом переходе в точке Кюри, когда кристалл переходит из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую, меняется его симметрия.

Разбитый на домены кристалл в целом имеет макроскопическую симметрию, такую же, какую он имел в параэлектрической фазе.

Рассмотрим эти закономерности на примере двух широко распространенных сегнетоэлектриков.

Сегнетова соль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) имеет верхнюю и нижнюю температуры Кюри: $+24^\circ\text{C}$ и -18°C . Этот кристалл в параэлектрической фазе принадлежит к классу 222, в сегнетоэлектрической - к классу 2. Конфигурация доменов такова, что в целом кристалл имеет симметрию параэлектрической фазы, т.е. 222, хотя каждый домен имеет симметрию 2; все домены 180-градусные.

Титанат бария (BaTiO_3) - представитель сегнетоэлектриков, имеющих в параэлектрической, высокотемпературной, фазе структуру типа перовскита. К ним принадлежат титанат свинца PbTiO_3 , цирконат свинца PbZrO_3 , ниобат бария BaNbO_3 , ниобат калия KNbO_3 и ряд изоморфных твердых растворов типа $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ или $\text{Ba}(\text{Ti,Zn})\text{O}_3$. Общая формула этих сегнетоэлектриков ABO_3 . При 120°C титанат бария

переходит в сегнето-электрическую тетрагональную фазу с симметрией $4mm$. Полярное направление в тетрагональной фазе параллельно одной из осей 4 исходного кристалла. Этот фазовый переход можно описать на основании принципа Кюри: на симметрию кристалла $m3m$ накладывается электрическое поле E с симметрией 6 в направлении оси 4 . Результирующая симметрия будет $4mm$.

Фазовый переход типа смещения в $BaTiO_3$ заключается в очень малом смещении ионов Ti и O , но при этом малом смещении возникает электрический диполь, т.е. спонтанная поляризация в направлении одной из осей 4 кубической фазы. Поскольку этих осей в кубической ячейке было три, в сегнетоэлектрическом $BaTiO_3$ может быть шесть направлений спонтанной поляризации - параллельные и антипараллельные, т.е. могут быть и 180-градусные, и 90-градусные домены. Конфигурация их такова, что в целом, с учетом доменов, кристалл отвечает симметрии класса $m3m$, т.е. параэлектрической фазе. Изменения симметрии при всех фазовых переходах тоже подчиняются принципу Кюри. При каждом фазовом переходе диэлектрическая проницаемость меняется скачком.

Доменные стенки можно увидеть с помощью электронного или рентгеновского дифракционного микроскопа, методом напыленных порошков (подобно ферромагнитным доменам) или по фигурам травления, а также в поляризованном свете по двупреломлению.

Все сегнетоэлектрики в сегнетоэлектрической фазе, обладают пьезоэлектрическими свойствами: переходя в параэлектрическую фазу, кристалл сохраняет пьезоэлектрические свойства или теряет их в зависимости от его симметрии в параэлектрической фазе. Так, титанат бария, переходя при $120^\circ C$ в параэлектрическую фазу с симметрией $m3m$, перестает быть пьезоэлектриком, а сегнетова соль, испытывая переход от сегнетоэлектрической фазы, ромбической класса 222 , в параэлектрическую моноклинную класса 2 , остается пьезоэлектриком. Кристалл дигидрофосфата калия в параэлектрической фазе имеет симметрию $\overline{4}2m$ и остаётся пьезоэлектриком.

Величина пьезоэффекта в сегнетоэлектриках очень велика, на порядок (и более) выше, чем в кварце, поэтому сегнетоэлектрические кристаллы широко используются в пьезоэлектрических устройствах.

При фазовом переходе I рода величина спонтанной поляризации сегнетоэлектрического кристалла меняется скачком, поэтому и пьезомодуль, связывающий механическое напряжение с электрической поляризацией, возрастает скачком.

9.7. Электрооптический эффект

Электрооптический эффект – изменение оптических свойств вещества (показателя преломления, ориентировки и формы оптической индикатрисы) под действием электрического поля.

Его можно описать как "деформацию" оптической индикатрисы или эллипсоида показателей преломления, вызванную приложенным электрическим полем. Различают *линейный электрооптический эффект* и *квадратичный электрооптический эффект*. Первый из них реализуется, например, в кристаллах линейных пьезоэлектриков; в них ему сопутствует квадратичный эффект, но им можно пренебречь. В центросимметричных кристаллах (например, титанат бария) наблюдается только квадратичный эффект, без линейного. Квадратичный электрооптический эффект реализуется и у жидкостей (*ячейки Керра*), но по сравнению с жидкостями величина эффекта в кристаллах значительно больше. Кроме того, технологичность (возможность изготовления деталей приборов, хранения и длительной эксплуатации) у кристаллов несравнимо выше, чем у жидкостей.

Электрооптический эффект в кристаллах применяется для модуляции лазерного излучения, звукозаписи, фототелеграфии, измерения высокого напряжения, оптических световых затворов, интерференционных светофильтров и т.п.

9.8. Пьезооптический эффект

Пьезооптический эффект – изменение оптических свойств материала под действием механической нагрузки.

Этот эффект также можно описать как изменение оптической индикатрисы и трактовать на основе принципа Кюри.

В изотропных материалах пьезооптический эффект обнаруживается по появлению двойного лучепреломления, вызванного нагрузкой, в анизотропных – по изменению величины и характера двойного лучепреломления.

На пьезооптическом эффекте основан поляризационно-оптический метод исследования напряжений, который даёт возможность непосредственно "видеть" распределение механических напряжений внутри объекта и прозрачного материала. Исследуемый объект рассматривается в параллельном пучке поляризованного света. По интенсивности и цветам возникающей интерференционной картины можно измерять величины, знаки и распределение механических напряжений в материале.

В кристаллах применение поляризационно-оптического метода осложняется тем, что в общем случае анизотропия оптических и упругих свойств кристалла различна, поэтому

направления осей оптической индикатрисы для индуцированного двупреломления не совпадают с направлениями главных напряжений. Из-за этого количественные расчеты напряжений по измеренному двупреломлению удастся проводить лишь для немногих ориентировок, в которых эти направления совпадают. Например, для кубических кристаллов классов $m\bar{3}m$ такое совпадение имеет место при условии, если свет распространяется вдоль $[100]$, а механическое напряжение действует в плоскости (100) или (110) .

Измеряя индуцированное двупреломление по методу компенсации количественно определяют величины механических напряжений в кристалле. Для тех ориентировок, в которых оси оптической индикатрисы не совпадают с направлениями главных напряжений, не всегда удастся измерить эти напряжения количественно, но тем не менее по наблюдению изоклин и изохром можно установить качественную картину распределения напряжений в кристалле.

Для кристаллов, прозрачных только в невидимой области спектра, в оптическую схему дополнительно вводятся электронно-оптические преобразователи, преобразующие невидимое изображение в видимое. Так удастся, например, исследовать распределение напряжений, возникающих в процессе роста в полупроводниковых кристаллах, или измерять поля напряжений около отдельных дефектов в кристалле.

ГЛАВА 10. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Технологические свойства – свойства, характеризующие податливость материала технологическим воздействиям при переработке в изделия.

Знание этих свойств позволяет обоснованно и рационально проектировать и осуществлять технологические процессы изготовления изделий. Технологические свойства специфичны для материалов разных классов. Например, основными технологическими характеристиками металлических материалов являются:

- обрабатываемость резанием и давлением
- литейные параметры
- свариваемость
- склонность к деформации и короблению при тепловой обработке.
- Обрабатываемость резанием характеризуют следующими показателями:
- качеством обработки материалов (шероховатостью обработанной поверхности и точностью размеров образца)
- стойкостью инструмента
- сопротивлением резанию (скоростью и силой резания)
- видом стружкообразования.

Значения этих показателей определяют при обтачивании образцов и сравнивают с параметрами материала, принятого за эталон.

Обрабатываемость давлением определяют в процессе технологических испытаний (проб) материалов на пластическую деформацию. Методы оценки обрабатываемости давлением зависят от вида материалов и технологии их переработки. Например, технологические испытания металлов на изгиб проводят, изгибая образцы до заданного угла (до появления первой трещины в растянутой зоне образца с фиксацией угла изгиба, до параллельности сторон или до их соприкосновения). Считают, что образец выдержал испытания, если в нём не появилось излома, расслоений, надрывов, трещин. Листы и ленты испытывают на выдавливание (метод Эриксона) с помощью специального пресса. В образце формируют сферическую лунку, прекращая вытяжку в момент достижения текучести материала. Результат определяют по наибольшей глубине лунки в неразрушенных образцах. Испытания сортового проката на осадку состоят в том, что образцы под прессом или молотом осаживают до определенной высоты. Считают, что образец выдержал пробу, если в нём после осадки нет трещин, надрывов или излома.

Обрабатываемость давлением порошковых материалов характеризует их *текучесть*, *уплотняемость* и *формуемость*.

Метод определения *текучести* основан на регистрации времени истечения навески порошка в процессе его самопроизвольного просыпания через калиброванное отверстие воронки. От этого параметра зависит скорость заполнения порошковыми материалами форм для обработки давлением.

Уплотняемость порошка характеризуют зависимостью объема навески порошка от давления - диаграммой прессования.

Формуемость - свойство порошкового материала сохранять форму, полученную в процессе прессования.

Литейные характеристики материалов – это совокупность технологических показателей, характеризующих формирование отливок путем заливки расплавленных материалов в литейную форму.

Жидкотекучесть — свойство расплавленного материала заполнять литейную форму, зависит от вязкости расплава, температуры расплава и формы, степени смачивания расплавом стенок формы и т.д. Её оценивают по длине заполнения расплавом прямолинейного или спирального канала в специальной литейной форме.

Усадка литейная - уменьшение объема расплава при переходе из жидкого состояния в твёрдое. Практически усадку определяют как отношение соответствующих линейных размеров формы и отливки в виде безразмерного коэффициента усадки, индивидуального для каждого материала.

Свариваемость — свойство материала образовывать сварное соединение, работоспособность которого соответствует качеству основного материала, подвергнутого сварке. О свариваемости судят по результатам испытания сварных образцов и характеристикам основного материала в зоне сварного шва.

Более детальное рассмотрение технологических свойств других классов материалов будет проведено в третьей части данного учебного пособия, где представлено непосредственное описание этих классов¹.

¹ Данное учебное пособие является второй частью пособия "Материаловедение", состоящего из четырёх частей.

ГЛАВА 11. СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Таблица 11.1. Периодическая система Д.И. Менделеева (свёрнутый вариант)

Периоды	Ряды	a						b						a VII b		a		VIII				b																																																																																			
		a	I	b	a	II	b	a	III	b	a	IV	b	a	V	b	a	VI	b	(H)	He	2	Атомный номер																																																																																		
1	1	H	1.01	ВОДОРОД	3	Li	6.94	ЛИТИЙ	4	Be	9.01	БЕРИЛЛИЙ	5	B	10.81	БОР	6	C	12.01	УГЛЕРОД	7	N	14.01	АЗОТ	8	O	16.00	КИСЛОРОД	9	F	18.99	ФТОР	10	Ne	20.18	НЕОН	8 92 238.03																																																																				
2	2	Na	22.99	НАТРИЙ	11	Mg	24.31	МАГНИЙ	12	Al	26.98	АЛЮМИНИЙ	13	Si	28.09	КРЕМНИЙ	14	P	30.97	ФОСФОР	15	S	32.06	СЕРА	16	Cl	35.45	ХЛОР	17	Ar	39.95	АРГОН	18	Атомная масса																																																																							
3	3	K	39.10	КАЛИЙ	19	Ca	40.08	КАЛЬЦИЙ	20	21	Sc	44.96	СКАНДИЙ	22	Ti	47.88	ТИТАН	23	V	50.94	ВАНАДИЙ	24	Cr	52.00	ХРОМ	25	Mn	54.94	МАРГАНЕЦ	26	Fe	55.85	ЖЕЛЕЗО	27	Co	58.93	КОБАЛЬТ	28	Ni	58.70	НИКЕЛЬ																																																																
4	4	29	Cu	63.55	МЕДЬ	30	Zn	65.39	ЦИНК	31	Ga	69.72	ГАЛЛИЙ	32	Ge	72.59	ГЕРМАНИЙ	33	As	74.92	АРСЕН	34	Se	78.96	СЕЛЕН	35	Br	79.90	БРОМ	36	Kr	83.80	КРИПТОН	37	Rb	85.47	РУБИДИЙ	38	Sr	87.62	СТРОНЦИЙ	39	Y	88.91	ИТРИЙ	40	Zr	91.22	ЦИРКОНИЙ	41	Nb	92.91	НИОБИЙ	42	Mo	95.94	МОЛИБДЕН	43	Tc	98.91	ТЕХНЕЦИЙ	44	Ru	101.07	РУТЕНИЙ	45	Rh	102.91	РОДИЙ	46	Pd	106.42	ПАЛЛАДИЙ																																
5	5	47	Ag	107.87	СЕРЕБРО	48	Cd	112.41	КАДМИЙ	49	In	114.82	ИНДИЙ	50	Sn	118.71	ОЛОВО	51	Sb	121.75	СВЫНЦА	52	Te	127.60	ТЕЛЛУР	53	I	126.90	ЙОД	54	Xe	131.29	КСЕНОН	55	Cs	132.91	ЦЕЗИЙ	56	Ba	137.33	БАРИЙ	57	La*	138.91	ЛАНТАН	58	Ce	140.12	ЦЕРИЙ	59	Pr	140.91	ПРАЗЕОДИМ	60	Nd	144.24	НЕОДИМ	61	Pm	145	ПРОМЕТИЙ	62	Sm	150.36	САМАРИЯ	63	Eu	151.96	ЕВРОПИЙ	64	Gd	157.25	ГАДОЛИНИЙ	65	Tb	158.93	ТЕРБИЙ	66	Dy	162.50	ДИСПРОЗИЙ	67	Ho	164.93	ГОЛЬМИЙ	68	Er	167.26	ЭРБИЙ	69	Tm	168.93	ТУЛЬИЙ	70	Yb	173.04	ИТТЕРБИЙ	71	Lu	174.97	ЛОУРЕНЦИЙ				
6	6	79	Au	196.97	ЗОЛОТО	80	Hg	200.59	РУТУТЬ	81	Tl	204.38	ТАЛЛИЙ	82	Pb	207.20	СВИНЕЦ	83	Bi	208.98	ВАСМУТ	84	Po	209	ПОЛОНИЙ	85	At	210	АСТАТ	86	Rn	222	РАДОН	87	Fr	223	ФРАНЦИЙ	88	Ra	226	РАДИЙ	89	Ac**	227	АКТИНИЙ	90	Th	232.04	ТОРИЙ	91	Pa	231.04	ПРОТАКТИНИЙ	92	U	238.03	УРАН	93	Np	237	НЕПУТНИЙ	94	Pu	244	ПУТОНИЙ	95	Am	243	АМЕРИЦИЙ	96	Cm	247	КУРМИЙ	97	Bk	247	БЕРКЛИЙ	98	Cf	251	КАЛИФОРНИЙ	99	Es	252	ЭЙНШТЕЙНИЙ	100	Fm	257	ФЕРМИЙ	101	Md	258	МЕНДЕЛЕВИЙ	102	No	259	НОБЕЛИЙ	103	Lr	262	ЛОУРЕНЦИЙ				
7	10	Fr	87	ФРАНЦИЙ	88	Ra	88	РАДИЙ	89	Ac**	89	Ac**	104	Db	105	Jl	106	Rf	107	Bh	108	Hn	109	Mt	110																																																																																
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄																																																																																									
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ								RH ₄		RH ₃		RH ₂		RH																																																																																											
* ЛАНТАНОИДЫ																																																																																																									
58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu																																																																														
140.12	ЦЕРИЙ	140.91	ПРАЗЕОДИМ	144.24	НЕОДИМ	145	ПРОМЕТИЙ	150.36	САМАРИЯ	151.96	ЕВРОПИЙ	157.25	ГАДОЛИНИЙ	158.93	ТЕРБИЙ	162.50	ДИСПРОЗИЙ	164.93	ГОЛЬМИЙ	167.26	ЭРБИЙ	168.93	ТУЛЬИЙ	173.04	ИТТЕРБИЙ	174.97	ЛОУРЕНЦИЙ																																																																														
** АКТИНОИДЫ																																																																																																									
90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr																																																																														
232.04	ТОРИЙ	231.04	ПРОТАКТИНИЙ	238.03	УРАН	237	НЕПУТНИЙ	244	ПУТОНИЙ	243	АМЕРИЦИЙ	247	КУРМИЙ	247	БЕРКЛИЙ	251	КАЛИФОРНИЙ	252	ЭЙНШТЕЙНИЙ	257	ФЕРМИЙ	258	МЕНДЕЛЕВИЙ	259	НОБЕЛИЙ	262	ЛОУРЕНЦИЙ																																																																														

Таблица 11.2. Периодическая система Д.И. Менделеева (полуразвёрнутый вариант)

1																	18
IA																	VIIIA
Водород H 1,00794 Hydrogen	2															Гелий He 4,0026 Helium	
Литий Li 6,941 Lithium	Бериллий Be 9,01218 Beryllium															Неон Ne 20,1797 Neon	
Натрий Na 22,989768 Sodium	Магний Mg 24,304 Magnesium	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Алюминий Al 26,981538 Aluminium	Силиций Si 28,0855 Silicon	Фосфор P 30,97376 Phosphorus	Сера S 32,065 Sulfur	Хлор Cl 35,453 Chlorine	Аргон Ar 39,948 Argon
Калий K 39,0983 Potassium	Кальций Ca 40,078 Calcium	Scandий Sc 44,95591 Scandium	Титан Ti 47,887 Titanium	Ванадий V 50,9415 Vanadium	Хром Cr 51,9961 Chromium	Марганец Mn 54,93805 Manganese	Железо Fe 55,845 Iron	Кобальт Co 58,93320 Cobalt	Никель Ni 58,6934 Nickel	Медь Cu 63,546 Copper	Цинк Zn 65,409 Zinc	Галлий Ga 69,723 Gallium	Германий Ge 72,64 Germanium	Мышьяк As 74,921 Arsenic	Селен Se 78,96 Selenium	Бром Br 79,904 Bromine	Криптон Kr 83,798 Krypton
Рубидий Rb 85,4678 Rubidium	Стронций Sr 87,62 Strontium	Иттрий Y 88,90585 Yttrium	Цирконий Zr 91,224 Zirconium	Нобий Nb 92,90638 Niobium	Молибден Mo 95,94 Molybdenum	Технеций Tc [98] Technetium	Рутений Ru 101,07 Ruthenium	Родий Rh 102,90550 Rhodium	Палладий Pd 106,42 Palladium	Серебро Ag 107,8682 Silver	Кадмий Cd 112,411 Cadmium	Индий In 114,818 Indium	Олово Sn 118,710 Tin	Сурьма Sb 121,760 Antimony	Теллур Te 127,60 Tellurium	Йод I 126,90447 Iodine	Ксенон Xe 131,29 Xenon
Цезий Cs 132,90543 Cesium	Барий Ba 137,327 Barium	Лантан La 138,9055 Lanthanum	Гафний Hf 178,49 Hafnium	Тантал Ta 180,9479 Tantalum	Вольфрам W 183,84 Tungsten	Рений Re 186,207 Rhenium	Осмий Os 190,23 Osmium	Иридий Ir 192,217 Iridium	Платина Pt 195,078 Platinum	Золото Au 196,96654 Gold	Ртуть Hg 200,59 Mercury	Таллий Tl 204,3833 Thallium	Свинец Pb 207,2 Lead	Висмут Bi 208,98037 Bismuth	Полоний Po [209] Polonium	Астат At [210] Astatine	Радон Rn [222] Radon
Франций Fr [223] Francium	Радий Ra 226,025 Radium	Актиний Ac [227] Actinium	Резерфордий Rf [261] Rutherfordium	Дубний Db [262] Dubnium	Сибгений Sg [266] Seaborgium	Бергий Bh [267] Bohrium	Хассий Hs [269] Hassium	Мейтнерий Mt [268] Meitnerium	Дармштадтий Ds [271] Darmstadtium	Рогенбергий Rg [272] Roentgenium	112	113	114	115	116	(117)	118

Лантаноиды Lanthanides

Церий Ce 140,116 Cerium	Прометий Pr 140,90768 Promethium	Неодим Nd 144,24 Neodymium	Прометий Pm [145] Promethium	Самарий Sm 150,36 Samarium	Европий Eu 151,964 Europium	Гадолиний Gd 157,25 Gadolinium	Тербий Tb 158,92534 Terbium	Диспрозий Dy 162,50 Dysprosium	Гольмий Ho 164,93032 Holmium	Эрбий Er 167,259 Erbium	Тулий Tm 168,93421 Thulium	Иттербий Yb 173,04 Ytterbium	Лютеций Lu 174,967 Lutetium
----------------------------------	---	-------------------------------------	---------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	---	--------------------------------------	---	---------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------

Актиноиды Actinides

Торий Th 232,0381 Thorium	Протактиний Pa 231,03588 Protactinium	Уран U 238,02891 Uranium	Нептуний Np [237] Neptunium	Плутоний Pu [244] Plutonium	Америций Am [243] Americium	Кюрий Cm [247] Curium	Беркелий Bk [247] Berkelium	Калифорний Cf [251] Californium	Эйнштейний Es [252] Einsteinium	Фермий Fm [257] Fermium	Менделевий Md [258] Mendelevium	Нобелий No [259] Nobelium	Лавренций Lr [262] Lawrencium
------------------------------------	--	-----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	--------------------------------------	--	--	----------------------------------	--	------------------------------------	--

Водород H 1,00794 Hydrogen	атомный номер электронная конфигурация 1-й потенциал ионизации, эВ плотность, кг/м³ температура плавления, °C температура кипения, °C
атомная масса символ	

s-элементы	d-элементы
p-элементы	f-элементы

Пересмотрена в начале 2006 г. (Лаборатория ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ). Приведенные данные приняты IUPAC. Названия элементов 104-109 приняты IUPAC в августе 1997 г., 110 — в августе 2003 г., 111 — в ноябре 2004 г. Названия открытых в последние годы элементов 112, 113, 114, 115, 116, 118 до настоящего времени не приняты. Атомные массы искусственных радиоактивных элементов приведены в квадратных скобках для самого долгоживущего изотопа.

Таблица 11.3. Растворимость солей и оснований в воде

Ионы	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
OH^-	Р	Р	Р	—	Р	М	М	Н	Н	М	Н	Н	Н
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl^-	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
I^-	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Н	—	М	Р	—	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Н	Р	—	—	М	Н	Н	Н	Н	—
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	М	М	М	Р	Р	—	Н	М	—	—
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	М	Р	М	Р	Р	Р
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	Н	—	Н	Н	—	—
SiO_3^{2-}	—	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	—	—
PO_4^{3-}	—	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н
HCO_3^-	—	Р	Р	—	Р	Р	Р	—	—	—	—	—	—
H_2PO_4^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	—	—

Р — растворимые (больше 1 г в 100 г воды)

М — малорастворимые (от 0.001 г до 1 г в 100 г воды)

Н — нерастворимые (меньше 0.001 г в 100 г воды)

— — разлагаются или не существуют

Таблица 11.4. Относительная электроотрицательность некоторых химических элементов (по шкале Л. Полинга)

Периоды	Ряды	Группы							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1	H 2.1							
2	2	Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
3	3	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	
4	4	K 0.8	Ca 1.0				Cr 1.7	Br 2.8	Fe 1.8
	5		Zn 1.6						
5	6	Rb 0.8	Sr 0.9					I 2.5	
		Cs 0.7	Ba 0.8						

Таблица 11.5. Электрохимический ряд напряжений металлов

Металл	Li	Cs	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr
$E^\circ, \text{В}$	-3.04	-3.01	-2.92	-2.87	-2.71	-2.37	-1.66	-1.18	-0.76	-0.74

Металл	Fe	Ni	Sn	Pb	(H_2)	Cu	Ag	Hg	Au
$E^\circ, \text{В}$	-0.44	-0.25	-0.14	-0.13	(0.00)	+0.34	+0.80	+0.85	+1.50

Таблица 11.6. Формулы кислот и названия их анионов

Формула	Анион	Название аниона	Формула	Анион	Название аниона
HF	F ⁻	Фторид	H ₂ SO ₃	SO ₃ ²⁻	Сульфит
HCl	Cl ⁻	Хлорид	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	Гидросульфит
HBr	Br ⁻	Бромид	H ₂ SiO ₃	SiO ₃ ²⁻	Метасиликат
HI	I ⁻	Иодид	H ₂ SiO ₄	SiO ₄ ⁴⁻	Ортосиликат
H ₂ S	S ²⁻	Сульфид	H ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻	Фосфат
H ₂ S	HS ⁻	Гидросульфид	H ₃ PO ₄	HPO ₄ ²⁻	Гидрофосфат
HNO ₂	NO ₂ ⁻	Нитрит	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₃ ⁻	Дигидрофосфат
HNO ₃	NO ₃ ⁻	Нитрат	HClO	ClO ⁻	Гипохлорит
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	Ацетат	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	Хлорит
HMnO ₄	MnO ⁻	Перманганат	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	Хлорат
H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	Сульфат	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Перхлорат
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	Гидросульфат	H ₂ CrO ₄	CrO ₄ ²⁻	Хромат
H ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	Карбонат	H ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Дихромат
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	Гидрокарбонат	H ₂ P ₂ O ₇	P ₂ O ₇ ⁴⁻	Дифосфат

Таблица 11.7. Свойства и применение некоторых легированных сталей

Легировующий элемент	Свойства, которые легировующий элемент придает стали	Применение
Хром	Твердость и устойчивость против коррозии	Инструменты, резцы, зубила
Никель	Вязкость, механическая прочность и устойчивость против коррозии	Турбины электростанций и реактивных двигателей, измерительные приборы, детали, используемые при высоких температурах.
Марганец	Твердость, механическая прочность, устойчивость против ударов и трений	Детали дробильных установок, железнодорожные рельсы, зубья ковшей экскаваторов.
Титан	Жаростойкость, механическая прочность при высоких температурах, устойчивость против коррозии	В самолето-, ракето- и судостроении. Химическая аппаратура.
Вольфрам	Твердость и жаропрочность, износостойкость	Быстрорежущие инструменты, пилы, фрезы, штампы, нити электрических ламп.
Молибден	Эластичность, жаростойкость, устойчивость против коррозии	В производстве лопастей турбин реактивных самолетов и автомобилей, броневые плиты, лабораторная посуда, детали электронных ламп.
Кремний	Устойчивость к воздействию кислот	Трансформаторы, кислотоупорные аппараты и приборы.
Ванадий	Высокая прочность, упругость и	Инструментальные стали. Детали

	устойчивость к ударам	автомобилей и других машин, подвергающиеся ударам.
--	-----------------------	--

Таблица 11.8. Сплавы некоторых цветных металлов

Название	Состав, %	Температура плавления, °C	Применение
Алюминиево-марганцевая бронза	Cu (~90) Al (8.5-9.5) Mn (1.5-2)	1060	Детали машин
Бериллиевая бронза	Cu (97.4-98) Be (2-2.6)	1000	Пружины и инструменты, не образующие при ударе искр, струны музыкальных инструментов
Латунь	Cu (57-60) Zn (40-43)	900	Детали механизмов и предметов быта
Нейзильбер	Cu (~65) Ni (15) Zn (20)	1040	Монеты
Константан	Cu (~60) Ni (39-41) Mn (0.4-0.6)	1270	Электроизмерительные приборы
Мельхиор	Cu (~ 80) Ni (18.5 -20.5) Fe (0.1-1)	1170	Монеты и детали различных машин и инструментов
Никелин	Cu (65-67) Ni (33-35) Mn (0.4-0.6)	1250	Электрические нагреватели
Легко-плавкий сплав	Bi (36) Pb (28) Cd (6) Hg (30)	48	Автоматические огнетушители и средства сигнализации, которая включается при достижении определенной температуры
Сплав Вуда	Bi (50) Pb (25) Sn (12.5) Cd (12.5)	60.5	Металлические модели, заливка образцов, пайка некоторых сплавов
Электрон	Mg (86.5-96.6) Al (3-10) Zn (0.2-3) Mn (0.15-0.5)	625	В ракетной технике, авиа- и автостроении

Таблица 11.9. Тривиальные названия некоторых веществ и смесей

Название	Состав
Азофоска	Смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KNO_3
Алгартов порошок	$\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}$
Алебастр (жженный гипс)	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Аммиачная вода	Водный раствор NH_3
Аммонал	Смесь NH_4NO_3 (72%), порошка Al (25%) и угля (3%)
Аммофос	Смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Ангидрон	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$
Баритовая вода	Водный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$
Белая магнезия	$x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
Белая сажа	Амфорный SiO_2
Белильная (хлорная) известь	$\text{CaCl}(\text{OCl})$
Белый графит	BN (гексагональная модификация)
Белый мышьяк	As_2O_3
Берлинская лазурь	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
Бертолетова соль	KClO_3
Болотный газ	CH_4
Боразол (неорганический бензол)	$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$
Боразон	BN (алмазоподобная модификация)
Бордосская жидкость	Смесь растворов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Бура ювелирная	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Веселящий газ	N_2O
Водяной газ	Смесь CO и H_2
Генераторный газ	Смесь CO (25%), N_2 (70%) и CO_2 (5%)
Гидравлический гипс	$x\text{CaSO}_4 \cdot y\text{CaO}$
Гипосульфит	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Глауберова соль	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Гопкалит	MnO_2 с добавками оксидов Cu , Co , Ag
Горькая соль	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Гремучая ртуть	$\text{Hg}(\text{ONC})_2$
Гремучий газ	Смесь двух объемов H_2 и одного объема O_2
Едкий барит	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
Едкий натр	NaOH
Едкое кали	KOH
Жавелевая вода	Раствор хлора в водном растворе KOH
Железная лазурь	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Железный купорос	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Желтая кровяная соль	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Жжена магнезия	MgO
Жженный гипс(алебастр)	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Зелень Шееле	$\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$
Золотая соль	$\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Известка	Смесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, песка и воды
Известковая вода	Водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Известь: венская	Смесь CaO и MgO
гашеная	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
жжена	CaO
негашеная	CaO
селитряная	$\text{Ca}(\text{OH})\text{NO}_3$

Таблица 9 (продолжение)

Название	Состав
Калиевый хромпик	$K_2Cr_2O_7$
Калиевый щелок	KOH
Каломель	Hg_2Cl_2
Каменная соль	NaCl
Карборунд	SiC
Карбосиликагель	Гель кремниевой кислоты, осажденной на активном угле
Каустик	NaOH
Квасцы: алюмоаммонийные	$Al(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
алюмокалиевые	$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
железоаммонийные	$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
хромкалиевые	$CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Кипелка	CaO
Кислота Каро	H_2SO_5
Красная кровяная соль	$K_3[Fe(CN)_6]$
Купоросное масло	H_2SO_4
Лаббаракова вода	Раствор хлора в водном растворе NaOH
Ледяная уксусная кислота	100%-ная CH_3COOH
Ляпис	$AgNO_3$
Магнезиальная смесь	Водный раствор $MgCl_2$ и NH_4Cl , содержащий NH_3
Магнезиальный цемент (цемент Сореля)	Смесь двух объемов MgO и одного объема $MgCl_2$
Медный купорос	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Натр	Na_2O
Натронная известь	$NaOH + Ca(OH)_2$
Нашатырный спирт	Водный раствор NH_3
Нашатырь	NH_4Cl
Неорганический бензол (боразол)	$B_3N_3H_6$
Нитропруссид натрия	$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$
Олеум	Раствор SO_3 в H_2SO_4
Оловянное масло	$SnCl_4$
Оловянная соль	$SnCl_2$
Основание Александра	$[Pt(NH_2OH)_4](OH)_2$
Парижская зелень	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$
Пергидроль	30%-ный раствор H_2O_2
Плавиновая кислота	Водный раствор HF
Поваренная соль	NaCl
Поташ	K_2CO_3
Преципитат	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Пушонка	$Ca(OH)_2$
Растворимое стекло	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$
Рвотный камень	$KSbOC_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
Реактив: Зонненштейна	$Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] \cdot H_2O$
Несслера	Щелочной раствор $K_2[HgI_4]$
Фелинга	Смесь равных объемов 7% раствора $CuSO_4$ и 34% раствора $KNaC_4H_4O_6$ в 10% растворе NaOH
Фишера	Йод-пиридинметанольный раствор, содержащий SO_2
Чугаева	Диметилглиоксим $C_4H_3O_2N_2$
Швейцера	$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$

Таблица 9 (продолжение)

Название	Состав
Рудничный газ	CH_4
Свинцовый сахар	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Свинцовый сурик	Pb_3O_4
Свинцовый уксус	$\text{Pb}(\text{OH})\text{CH}_3\text{COO}$
Сегнетова соль	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Селитра: аммиачная	NH_4NO_3
известковая	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
калиевая (индийская)	KNO_3
норвежская	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
чилийская	NaNO_3
Серная печень	Смесь полисульфидов натрия
Сернистый газ	SO_2
Серный цвет	Мелкокристаллический порошок серы
Сероводородная вода	Водный раствор H_2S
Силикагель	Тонкодисперсный порошок SiO_2
Синильная кислота	Водный раствор HCN
Сода	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Сода: кальцинированная	Na_2CO_3
каустическая	NaOH
питьевая	NaHCO_3
Соль: Джонсона	KI_3
Косса	$(\text{NH}_4)[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
Магнуса	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
Мора	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Пейроне	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
Чугаева	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$
Станиоль	Оловянная фольга
Сулема	HgCl_2
Суперфосфат двойной	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Суперфосфат простой	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$
Сурьмяное масло	SbCl_3
Сусальное золото	SnS_2
Сухой лед	Твердый CO_2
Трилон Б	Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COONa})]_2$
Тринатр	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Турнбуллева синь	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Угарный газ	CO
Углекислота	CO_2
Углекислый газ	CO_2
Уксусный порошок	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Фосген	COCl_2
Фосфоритная мука	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Фосфорная соль	$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$
Хлорная вода	Водный раствор хлора
Хлорная (белильная) известь	$\text{CaCl}(\text{OCl})$

Таблица 9 (продолжение)

Название	Состав
Хромовая смесь	Смесь равных объемов H_2SO_4 и насыщенного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Царская водка	Смесь трех объемов соляной кислоты ($\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$) и одного объема азотной кислоты ($\rho = 1.39 \text{ г/см}^3$)
Цемент Сореля (магнезиальный цемент)	Смесь двух объемов MgO и одного объема MgCl_2
Цинковый купорос	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Чернь палладиевая (платиновая и др.)	Высокодисперсный металл
ЭТДА	Этилендиаминтетрауксусная кислота
Элегаз	SF_6

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА¹

1. Физическая энциклопедия. / Под. ред. А.М. Прохорова. В 5-и т. М.: Советская энциклопедия. 1988–1998.
2. Химическая энциклопедия. / Под. ред. И.Л. Кнунянца. В 5-и т. М.: Советская энциклопедия. 1988–1998.
3. Энциклопедия неорганических материалов. / Под. ред. И.М. Федорченко. В 2-х т. Киев: Главная редакция советской энциклопедии. 1977.
4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1996.
5. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа. 1984. 376 с.
6. Пинчук Л.С., Струк В.А., Мышкин Н.К., Свириденко А.И. Материаловедение и конструкционные материалы. Минск: Высшая школа. 1989. 461 с.
7. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. М.: Металлургия. 1989. 456 с.
8. Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Михайлова. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
9. Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. Вып. I-X. 1965-1981.

¹ - данная литература была использована для подготовки учебного пособия и рекомендуется для более детального изучения вопросов, освещенных в пособии.

Свойства материалов и методы их прогнозирования

**Составитель:
Сулейманов Евгений Владимирович**