

# ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ



Казахский национальный университет  
имени аль-Фараби

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

*Учебное пособие*

Под общей редакцией профессора  
Мукашева К.М.

Алматы  
«Қазақ университеті»  
2024

УДК  
ББК  
М

*Рекомендовано к изданию  
научно-техническим советом физико-технического факультета  
Казахского национального университета им. Аль-Фараби*

**Рецензенты:**

Профессор Казахстанско-Британского технического университета,  
доктор физико-математических наук, профессор Умаров Ф. Ф.  
Профессор Казахского национального педагогического университета  
имени Абая, кандидат технических наук, профессор Хамраев Ш.И.

**Физические основы материаловедения.**

Учебное пособие / Составители: Мукашев К.М., Яр-Мұхамедова Г.Ш.,  
Мусабек Г.К., Мұрадов А.Д. (под общей редакцией профессора  
Мукашева К.М.) - Алматы: Қазақ университеті, часть 1.  
2024, \_\_\_ с.

**ISBN**

В учебном пособии отражены ключевые вопросы теории реальной структуры твердофазных материалов, необходимые для формирования и развития у студентов теоретических представлений по всем разделам базовой материаловедческой подготовки, о взаимосвязи строения и свойств реальных кристаллических веществ, а также последующего использования ими приобретённых знаний для исследования возможности разработки материалов с заданным комплексом необходимых для практического использования свойств. Данная книга содержит описания конструкционных материалов, применяемых в ядерных реакторах и термоядерных установках, включая алюминий, магний, бериллий, титан, цирконий и их сплавы, различные группы сталей, тугоплавкие металлы и их сплавы, реакторный графит, подробно рассмотрены структурно-фазовые состояния сплавов, а также современные методы их исследования свойств и применение. Пособие предназначено для студентов, докторантов и специалистов, специализирующихся в области физики и химии твёрдого тела, физического материаловедения, нанотехнологий и смежных дисциплин.

**УДК**  
**ISBN**

**КБЖ**

© Составители: Мукашев К.М.,  
Яр-Мұхамедова Г.Ш.  
Мұрадов А.Д.

## Предисловие

Предметом курса «Физические основы материаловедения» является наука, изучающая связь состава, строения и свойств материалов, а также закономерности их изменения при тепловых, механических, ядерно-физических, физико-химических и других видах энергетического воздействия. Основная цель курса - ознакомить читателей с основами физического материаловедения с позиции современных представлений о физических процессах и закономерностях, которым подчинены структура и свойства твердотельных материалов.

Учебный предмет «Физические основы материаловедения» является неотъемлемой частью серии «Методы экспериментальной физики конденсированного состояния» и представляется дисциплиной, включающей знания, закономерности и методы, необходимые как для создания новых материалов с заданными свойствами, так и улучшения характеристик уже существующих структур. Различают новации и инновации в технологии изготовления изделия или в преподавании учебных дисциплин. Инновационные аспекты изложения материаловедения сегодня приобретает крайне важное методологическое и прикладное значение, так как позволяет получить результат наиболее приближенный к практике или совокупности современных знаний, наиболее точно и кратко, в концентрированном виде раскрывающих специфику изучаемой дисциплины и её отличия от других наук. При этом только базисные инновации позволяют создать качественно новую методологию изложения предмета изучения, так как в их основе лежат новые фундаментальные научные достижения, позволяющие подготовить учебник следующего поколения. При этом предмет материаловедения и логика системного изложения содержания этой дисциплины наиболее полно и точно раскрывается в виде следующей инновационной схемы (рисунок 1).

Пособие начинается с обсуждения природы химических связей, рассматривается электронное строение атомов и проводится анализ периодической системы элементов и периодического закона, как одного из основных законов естествознания. Подробно рассматриваются электрические, тепловые, оптические, акустические, магнитные и механические свойства материалов с позиции прикладного материаловедения. Эти материалы написаны с таким расчётом, что читатель должен к ней обращаться неоднократно по мере изучения курса. Предложенный в пособии материал способствует усвоению физической сущности каждого конкретного свойства материала. В отдельной главе пособия излагаются принципы и особенности современных методов элементного анализа вещества.

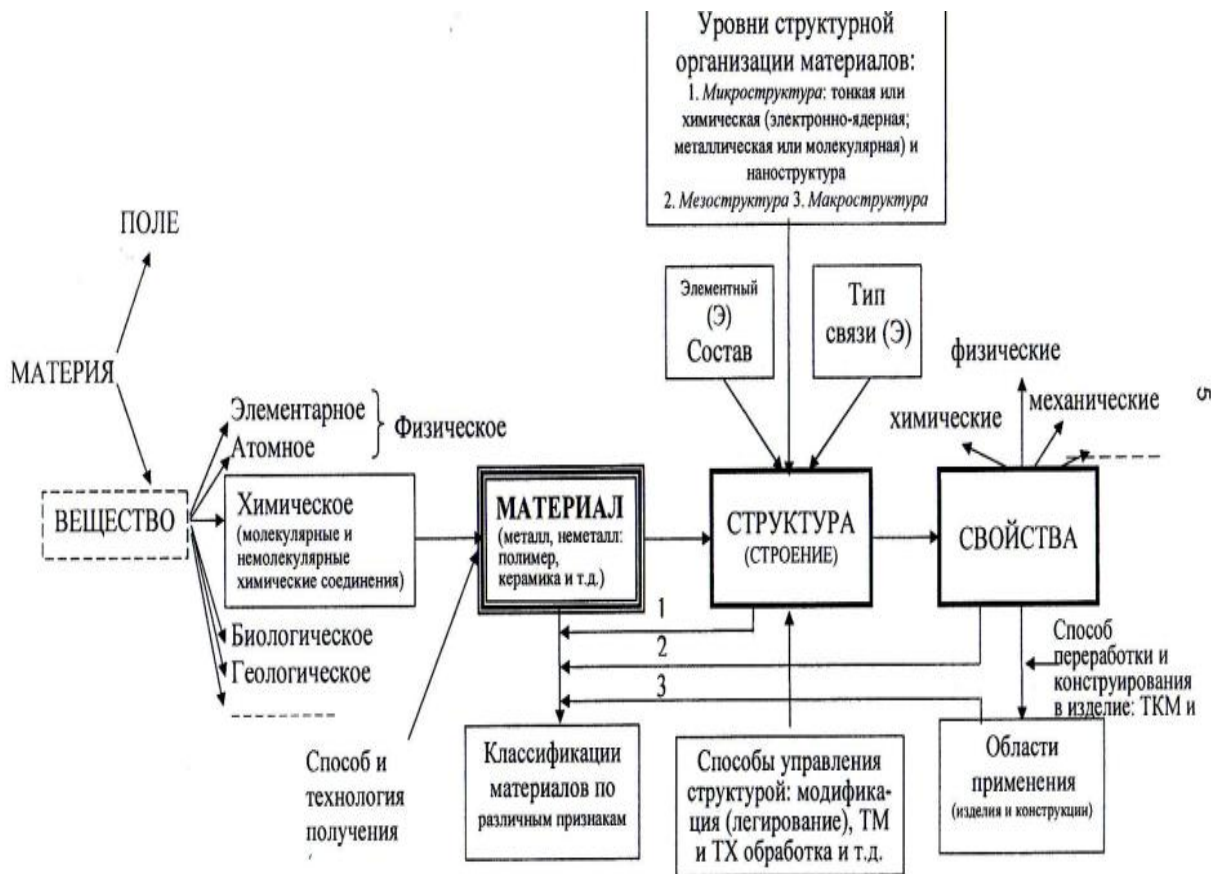


Рисунок 1. Инновационная схема современного материаловедения

Таким образом, данный предмет является расширенным продолжением курса физики твёрдого тела и включает в себя методически последовательное изложение взаимосвязанных фундаментальных разделов физики реальных кристаллов: дефекты кристаллической структуры материалов и их влияние на макроскопические свойства; диффузионная подвижность дефектов и перенос вещества; многокомпонентные материалы; взаимодействие излучений с веществом; радиационная физика твёрдого тела; физические особенности технологических процессов и их компьютерное моделирование. Перечисленные направления физики реального кристалла являются уже достаточно устоявшимися отдельными дисциплинами и введены в курсы многих университетов и учебных институтов, готовящих как физиков, так и технологов, и инженеров.

Кроме того, в пособии рассматриваются основные характеристики термодинамики фазовых равновесий, принципы построения фазовых диаграмм и их разновидности; влияние химического и фазового состава, атомной структуры и структурных несовершенств на свойства материалов, основные методы получения высоко- и сверхчистых веществ, выращивания монокристаллов и особенности этих методов. Не менее важными являются материалы глав, в которых достаточно подробно обсуждаются ядерно-

физические аспекты и методы исследования структуры материалов ядерной энергетики.

Среди ядерно-физических средств исследования структуры материалов сравнительно новым является метод электронно - позитронной спектроскопии, включающий измерения времени жизни позитронов, методы определения вероятностей  $2\gamma$  - и  $3\gamma$  -аннигиляции позитронов, влияние на основные характеристики аннигиляции различных внешних факторов, определяющих структурные изменения и превращения материалах. Проанализированы особенности процесса аннигиляции позитронов в полупроводниках, металлах и некоторых конденсированных средах, возможности и перспективы метода для изучения их электронной и дефектной структуры, представлены примеры его применения в радиационной физике и химии различных веществ.

*Примечание: к сожалению, иногда отдельные, не менее важные вопросы материаловедения здесь не рассматриваются или не обсуждаются подробно не потому, что отсутствует интерес к ним со стороны читателей. Разумеется, такое положение не может служить мерилем их важности; просто дело в том, что эти материалы не поддаются поверхностному обзору, а в книге недостаточно места для подробного обсуждения, которого они, несомненно, заслуживают.*

Каждая глава учебного пособия сопровождается контрольными вопросами, а само пособие завершается перечнем использованной и рекомендованной литературы. При написании отдельных глав были использованы материалы лекций для магистрантов, докторантов, прочитанных авторами в отдельные периоды времени.

Учебное пособие предназначено для студентов физических, физико-технических и инженерных специальностей, для которых курс «Физика конденсированного состояния» является одним из базовых предметов.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

### МОДУЛЬ 1

**Введение.** Из истории возникновения науки о материаловедении...

#### **1. ВАЖНЕЙШИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

- 1.2 Электрические свойства.....
- 1.3 Тепловые свойства.....
- 1.4 Оптические свойства.....
- 1.5. Акустические свойства.....
- 1.6 Магнитные свойства.....
- 1.7 Механические свойства.....
- 1.8 Другие свойства материалов .....
- Контрольные вопросы.....

#### **2. Термодинамика в материаловедении .....48**

- 2.1 Введение. Сущность термодинамического метода.....
- 2.2 Основные понятия термодинамики.....
- 2.3 Термодинамические параметры.....
- 2.4 Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики .....
- 2.5 Температура. Второй закон термодинамики .....
- 2.6 Уравнение состояния .....
- 2.7 Энтропия. Третий закон термодинамики.....
- 2.8 Термодинамические потенциалы.....
- Контрольные вопросы .....

#### **3. Общая характеристика материалов.....68**

- 3.1 Сырье и способы получения материалов на основе железа.....
- 3.2 Металлы, стали и сплавы.....
- 3.3 Цветные металлы .....
- 3.4 Полимерные материалы.....
- 3.5 Композиционные материалы.....
- 3.6 Порошковые материалы.....
- 3.7 Качество материалов и его оценка.....
- Контрольные вопросы.....

#### **4. Атомно-кристаллическое строение твердых тел.....**

- 4.1. Строение атомов и энергетические уровни.....
- 4.2 Энергетические зоны валентных электронов.....
- 4.3. Связь между частицами твёрдых тел.....
- 4.4 Типы связей между частицами твердых тел.....
- 4.5 Типы кристаллических решеток, параметры решеток.....
- 4.6 Силы связи.....
- 4.7 Ван-дер-ваальсовское взаимодействие.....
- 4.8 Металлическая связь.....
- 4.9 Ковалентная связь.....
- 4.10 Кристаллизация металлов и полиморфизм.....
- 4.11 Электронное строение атомов и периодическая система



элементов

- 4.12 Периодический закон и свойства элементов.....  
Контрольные вопросы.....
- 5. Дефекты кристаллического строения твёрдых тел.....**
- 5.1 Классификация структурных дефектов в кристаллах.....  
5.2 Типы точечных дефектов и механизм их образования.....  
5.3 Линейные (одномерные) дефекты кристаллов.....  
5.4 Поверхностные дефекты структуры.....  
5.5 Объемные (трехмерные) дефекты структуры.....  
5.6 Упругие свойства дислокации.....  
5.7 Взаимодействие дислокации с точечными дефектами.....  
5.8 Влияние дефектов на свойства материалов.....  
5.9 Подвижность дефектов структуры .....  
5.10 Энергия образования дефектов.....  
5.11 Комплексы точечных дефектов .....  
5.12 Источники и стоки, образование и отжиг точечных дефектов.....  
Контрольные вопросы.....
- 6. Методы поверхностной модификации материалов.....**
- 6.1 Свойства поверхности материалов.....  
6.2. Ионно-лучевая обработка материалов.....  
6.3.Электронно-лучевая обработка .....  
6.4. Ионно-плазменная обработка.....  
6.5. Лазерная обработка поверхности материалов.....  
6.6 Процессы, стимулированные лазерным излучением .....  
6.7 Процессы, стимулированные электронным и ионным облучением  
6.8 Электроэрозионные способы обработки.....  
6.9 Радиационно-пучковое модифицирование поверхности.....  
6.10 Методы интенсивной пластической деформации.....  
6.11 Совместимость материалов со средой.....  
Контрольные вопросы.....
- 7. Методы химико-термической обработки поверхности материалов**
- 7.1 Физико-химические основы химико-термической обработки.....  
7.2 Метод цементации стали.....  
7.3 Метод азотирования поверхности стали .....  
7.4 Комбинированные методы.....  
7.5 Фазовые превращения при ХТО.....  
Контрольные вопросы.....

## **МОДУЛЬ 2.**

### **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ**

#### **8. Дифракционные методы исследования материалов.....**

- 8.1. Физика рентгеновских лучей.....  
8.2 Формула Вульфа–Брэгга .....

8.3.	Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом .....
8.4.	Методы рентгеноструктурного анализа .....
8.5.	Рассеяние рентгеновских лучей.....
8.6.	Этапы расшифровки атомной структуры .....
8.7.	Рентгеновский дифрактометр для исследования материалов....
8.8.	Прецизионные методы определения периодов решётки .....
8.9.	Обработка экспериментальных результатов.....
	Контрольные вопросы.....
	<b>9.Методы рентгеноспектрального анализа.....</b>
9.1	Физические основы метода.....
9.2	Конструкция рентгеновских спектрометров .....
9.3.	Методы калибровки спектрометров.....
9.4	Рентгеновский фазовый анализ.....
9.5	Рентгенографический анализ твёрдых растворов.....
9.6	Определение типа твёрдого раствора.....
	Контрольные вопросы.....
	<b>10. Методы микроскопических исследований в материаловедении</b>
10.1	Принцип действия автоионного микроскопа.....
10.2	Конструкция автоионного микроскопа.....
10.3	Применение АИМ в материаловедении.....
10.4	Особенности интерпретации автоионных изображений.....
10.5	Туннельная сканирующая микроскопия.....
10.6	Закономерности формирования сигналов в туннельных микроскопах
10.7	Конструкция сканирующего туннельного микроскопа.....
10.8	Область применения сканирующей туннельной микроскопии...
	Контрольные вопросы .....
	<b>11.Методы электронной микроскопии в материаловедении.....</b>
11.1	Физические принципы растровой электронной микроскопии.....
11.2	Конструкция растровой электронной микроскопии.....
11.3	Применение растровой электронной микроскопии в материаловедении
11.4	Просвечивающая электронная микроскопия.....
11.5	Основы теории рассеяния электронов в твёрдом теле.....
11.6	Формирование изображения в рассеянных электронах.....
11.7	Конструкция просвечивающей электронной микроскопии.....
11.8	Применение метода ПЭМ для изучения структуры материалов...
11.9	Оже-спектроскопия и механизм образования оже-электронов...
11.10	Конструкция Оже-спектрометра.....
11.11	Применение ОЭС в материаловедении.....
	Контрольные вопросы .....

## **МОДУЛЬ 3**

### **ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

## СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ

### 12. Методы электронно-позитронной аннигиляции

- 12.1 Ядерные методы.....
- 12.2 Сущность метода позитронной спектроскопии .....
- 12.3 Взаимодействие позитронов с твердым телом.....
- 12.4 Феноменологическая теория аннигиляции позитронов.....
- 12.5 Метод измерения времени жизни позитронов.....
- 12.6 Метод угловой корреляции аннигиляционного излучения.....
- 12.7 Взаимодействие позитронов с дефектами кристаллической решетки.....
- 12.8 Метод позитронной аннигиляции в физическом материаловедении...
- 12.9 Восстановление исходной структуры материалов.....  
Контрольные вопросы.....

### 13. Физические принципы использования метода ЯГР в материаловедении.....

- 13.1 Сущность явления ЯГР .....
- 13.2 Физические принципы эффекта Мессбауэра.....
- 13.3 Квантовая природа эффекта Мессбауэра.....
- 13.4 Особенности регистрации характеристического рентгеновского излучения и электронов конверсии.....
- 13.5 Ядерно-гамма резонансные спектрометры.....
- 13.6 Экспериментально-методическое обеспечение ЯГР – исследований.....
- 13.7 Применение метода ЯГР в физическом материаловедении.....
- 13.8 Выделения и диффузионные процессы.....
- 13.9 Эксклюзивные применения эффекта Мессбауэра.....  
Контрольные вопросы .....

### 14. Явление ядерно-магнитного резонанса в материаловедении.....

- 14.1. Физическая сущность явления.....
- 14.2 Явление ядерно-магнитного резонанса.....
- 14.3 Протонный магнитный резонанс (ПМР) или ЯМР ( $^1\text{H}$ ).....
- 14.4 Зеемановское расщепление уровней и явление ЯМР.....
- 14.5 Экспериментальные методы наблюдения ЯМР.....
- 14.6 Импульсный метод наблюдения ЯМР.....
- 14.7 Применение ЯМР для изучения твердого тела.....

Контрольные вопросы.....

## **МОДУЛЬ 4**

### **РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

#### **15. Разработка новых материалов.....**

15.1 Научная и техническая значимость новых материалов в современных

условиях.....

15.2 Основные этапы выбора и создания материалов.....

15.3 Классификация существующих материалов.....

15.4 Требования к свойствам материалов.....

15.5 Принципы выбора и состава металлических материалов.....

15.6 Выбор легирующих материалов.....

Контрольные вопросы .....

#### **16. Высокочистые вещества.....**

16.1 Основные положения .....

16.2 Требования к чистоте материалов.....

16.3 Свойства сверхчистых материалов.....

16.4 Чувствительность свойств сверхчистых металлов к примесям.....

16.5 Методы анализа высокочистых веществ.....

16.6 Методы получения высокочистых веществ.....

16.7 Получение сверхчистых металлов.....

Контрольные вопросы .....

#### **17. Функциональные материалы .....**

17.1 Общие сведения.....

17.2 Электрические материалы.....

17.3 Полупроводники и их свойства. ....

17.4 Диэлектрики, физические процессы и свойства.....

17.5 Керамические материалы и их свойства . ....

17.6. Материалы с эффектом памяти формы.....

17.7 Области применения материалов с ЭПФ.....

17.8. Интеллектуальные материалы

Практические занятия .....

Контрольные вопросы .....

## **МОДУЛЬ 5**

### **РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ**

#### **18. Взаимодействие излучений с веществом .....**

18.1 Основные представления о радиационных процессах .....

18.2 Пробеги и смещения атомов.....

18.3 Источники ионизирующих

излучений... ..	
18.4 Энергетические источники ионизирующих излучений.....	
18.5 Тормозная способность вещества.....	
18.6 Первичные сведения о радиационной повреждаемости материалов.....	
18.7 Особенности взаимодействия разных видов излучений с веществом.....	
18.8 Сопоставление радиационных явлений при различных видах облучения материала.....	
18.9 Физические механизмы изменения макроскопических свойств материалов под облучением ... ..	
Контрольные вопросы.....	
<b>19. МАТЕРИАЛЫ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ С ОСОБЫМИ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.....</b>	
19.1 Ядерное топливо.....	
19.2 Материалы с малым сечением захвата тепловых нейтронов...	
19.3 Материалы органов регулирования работы ядерных реакторов	
19.4 Перспективные материалы органов регулирования .....	
19.5 Выгорающие поглотители .....	
19.6 Материалы – замедлители нейтронов .....	
19.7 Материалы – отражатели нейтронов .....	
19.8 Материалы защиты от излучения .....	
19.9 Взаимодействие тугоплавких металлов с жидкометаллическими теплоносителями .....	
19.10 Радиационная стойкость тугоплавких металлов и их применения.....	
<b>20. МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.....</b>	
20.1 Классификация материалов по применению.....	
20.2 Материалы с особыми электрическими свойствами.....	
20.3 Магнитные стали и сплавы.....	
20.4 Электротехнические стали.....	
20.5 Диэлектрики с особыми свойствами- сегнетоэлектрики и электреты.....	
20.6 Влияние электрического поля на диэлектрики.....	
20.7 Сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы.....	
20.8 Сплавы с особыми тепловыми и упругими свойствами.....	
Контрольные вопросы .....	
<b>21. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ</b>	

22.1. Задачи компьютерного моделирования.....	
22.2. Различные варианты вычислительного эксперимента.....	
22.3. Основные методы решения задач моделирования.....	
22.4. Примеры математических моделей микроскопических процессов.....	
22.5. Исследования дефектов в металлах методом моделирования.....	
22.6 Фракталы и фрактальные структуры.....	
22.7 Физико-технологическое моделирование интегральных схем.	
22.8 Роль компьютерного моделирования в физике конденсированных материалов.....	
Контрольные вопросы.....	
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	
<b>ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	

## МОДУЛЬ 1.

### ВВЕДЕНИЕ

#### **Из истории возникновения науки о материаловедении.**

Курс лекций по физическому материаловедению, непосредственно под который написан данный учебник, является расширенным продолжением курса физики твёрдого тела и включает в себя методически последовательное изложение взаимосвязанных фундаментальных разделов физики реальных кристаллов: дефекты кристаллической структуры материалов и их влияние на макроскопические свойства; диффузионная подвижность дефектов и перенос вещества; многокомпонентные материалы; взаимодействие излучений с веществом; радиационная физика твёрдого тела; физические особенности технологических процессов и их компьютерное моделирование. Перечисленные направления физики реального кристалла являются уже достаточно устоявшимися отдельными дисциплинами и введены в курсы многих университетов и учебных институтов, готовящих как физиков, так и технологов, и инженеров.

**Материаловедение** — наука о связях между составом, строением и свойствами материалов и закономерностях их изменений при внешних физико-химических воздействиях. К изучаемым свойствам относятся: структура веществ, электронные, термические, химические, магнитные, оптические свойства этих веществ. материаловедение можно отнести к тем разделам физики и химии, которые занимаются изучением свойств материалов. Кроме того, эта наука использует целый ряд методов, позволяющих исследовать структуру материалов. При изготовлении наукоёмких изделий в промышленности, особенно при работе с объектами микро- и наноразмеров, необходимо детально знать характеристику, свойства и строение материалов. Решить эти задачи и призвана наука — материаловедение. Знание структуры и свойств материалов приводит к созданию принципиально новых продуктов и даже отраслей индустрии.

Однако и классические отрасли также широко используют знания, полученные учёными-материаловедами для нововведений, устранения проблем, расширения ассортимента продукции, повышения безопасности и понижения стоимости производства. Эти нововведения были сделаны для процессов литья, проката стали, сварки, роста кристаллов, приготовления тонких плёнок, обжига, дутья стекла и др. Методы, используемые материаловедением: металлографический анализ, электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, механические свойства, калориметрия, ядерный магнитный резонанс, широграния и термография, мессбауэровская и позитронная спектроскопии и др.

Все материалы по химической основе делятся на две основные группы — *металлические* и *нематаллические*. К металлическим относятся металлы и их сплавы. Металлы составляют более 2/3 всех известных химических элементов. В свою очередь, металлические материалы делятся

на чёрные и цветные. К *чёрным* относятся железо и сплавы на его основе — стали и чугуны. Все остальные металлы относятся к *цветным*. Чистые металлы обладают низкими механическими свойствами по сравнению со сплавами, и поэтому их применение ограничивается теми случаями, когда необходимо использовать их специальные свойства (например, магнитные или электрические).

Практическое значение различных металлов не одинаково. Наибольшее применение в технике приобрели черные металлы. На основе железа изготавливают более 90% всей металлопродукции. Однако цветные металлы обладают целым рядом ценных физико-химических свойств, которые делают их незаменимыми. Из цветных металлов наибольшее промышленное значение имеют алюминий, медь, магний, титан и др.

Наряду с выдающимися учеными дальнего зарубежья как Р. О. Аустен и Г. К. Сорби (Англия), А. Мартенс (Германия), Л. Ж. Труст (Франция), Ю. А. Бринелль (Швеция), С. П. Роквелл (США) и др., в развитие материаловедения как науки внесли свой значительный вклад *русские и советские* ученые, благодаря исследованиям которых были систематизированы сведения о различных конструкционных материалах, применяемых во всех отраслях промышленного производства, ядерной энергетики, машиностроения и строительства. Среди отечественных ученых можно назвать имена металлургов Курдюмова Г.В., Чернова Д.К., Курнакова Н. С., Минкевич Н. А. Бочвар А. А., Патон Б. Е., Дехтярь И.Я. и многих других.

Кроме металлических, в промышленности значительное место занимают различные неметаллические материалы — пластмассы, керамика, резина и др. Их производство и применение развивается в настоящее время опережающими темпами по сравнению с металлическими материалами. Но все же общий объем использования их в промышленности не превышает 10-15 % и предсказание о том, что неметаллические материалы к концу прошлого века существенно потеснят металлические, не оправдалось.

**Основопологающие события из истории становления современного материаловедения.** *Один из редакторов журнала Materials Today (J.Wood) [Materials today, 2008, v.11, no 1—2, p 45] предложил свою версию ответа на вопрос: какие события последних 50 лет определили сегодняшнюю высокую динамику развития материаловедения. Вуд выделяет 10 событий (не включая сюда открытие высокотемпературной сверхпроводимости, очевидно решив, что это событие, больше значимо для физиков, чем для материаловедов). Итак:*

- На первом месте — «Международная маршрутная карта для полупроводников» (International Technology Roadmap for Semiconductors — ITRS), не научное открытие, а документ (аналитический обзор), составленный большой международной группой экспертов (в 1994 г. к составлению карты привлекали более 400 технологов, а в 2007 г. — уже более 1200 специалистов от промышленности, из национальных



лабораторий и академических организаций). Объединив науку, технологию и экономику, Карта устанавливает цели, достижимые в заданный период времени, и наилучшие пути движения к ним. Финальный отчет (в 2007 г. он содержит 18 глав и 1000 страниц текста) – это результат консенсуса между большей частью экспертов, достигнутый после длительных дискуссий.

- **На втором месте – сканирующая туннельная микроскопия** — не вызывает никакого удивления, ведь именно это изобретение (1981 г.) послужило толчком к наноисследованиям и нанотехнологиям.
- **Третье место – эффект гигантского магнитосопротивления в многослойных структурах из магнитных и немагнитных материалов (1988 г.)**, на его основе созданы считывающие головки для жестких дисков, которыми сегодня оснащены все персональные компьютеры.
- **Четвертое место – полупроводниковые лазеры и светодиоды на основе GaAs** (первая разработка датируется 1962 г.), основные компоненты современных радиоэлектронных и телекоммуникационных систем, CD и DVD плееров, лазерных принтеров.
- **Пятое место** – снова относится не к научному открытию, а к грамотно организованному в 2000 г. мероприятию по продвижению массированных перспективных научных исследований – т.н. **«Национальная нанотехнологическая инициатива» США.**

Наука всего мира теперь многим обязана энтузиастам этой инициативы — тогдашнему президенту США **Б. Клинтону** и д-ру **М. Роко (Mihail S. Roco)** из Национального научного фонда США. Общемировой объем финансирования наноисследований в 2007 г. превысил 12 млрд. долл. В настоящее время соответствующие научные программы запущены в 60 (!) странах мира.

**Шестое место – пластмассы, армированные углеродными волокнами.** Композитные материалы – легкие и прочные — преобразовали многие отрасли от упаковочных материалов и спортивных снаряжений до авиастроения, космических технологий, транспорта и др.

• **Седьмое место – материалы для литиевых ионных батареек.** Трудно себе представить, что еще недавно мы обходились без ноутбуков и мобильных телефонов. Эта «мобильная революция» была бы невозможна без перехода от перезаряжаемых батареек, использующих водные электролиты, к более энергоемким литиевым ионным батарейкам (катод —  $\text{LiCoO}_2$  или  $\text{LiFeO}_4$ , анод – углеродный).

• **Восьмое место — углеродные нанотрубки (1991 г.)**, их открытие предшествовало не менее сенсационное открытие в 1985 г. фуллеренов **C-60**. Сегодня поразительные, уникальные и многообещающие свойства углеродных наноструктур находятся в центре самых «горячих» публикаций. Однако остается еще много вопросов к методам их массового синтеза с

однородными свойствами, методам очистки и технологиям их включения в наноприборы.

- **Девятое место – материалы для мягкой печатной литографии.** В производстве современных микроэлектронных приборов и схем, запоминающих сред и других изделий центральное место занимают литографические процессы, и в ближайшем будущем альтернативы им не видно. Мягкая печатная литография использует упругий штамп из полидиметилоросисилана, который можно применять многократно. *Метод можно использовать на плоских, изогнутых и гибких подложках при достигнутом на сегодня разрешении до 30 нм.*

- **И, наконец, десятое место, заняли метаматериалы, придуманные учеными и не имеющие аналогов в природе.** Реальные структуры были созданы впервые в 2000 г., которые перспективны для разработки и изготовления совершенных линз (для радиолокационного диапазона длин волн) и для формирования покрытий, полностью поглощающих электромагнитное излучение определенного диапазона длин волн (создание объектов-невидимок). Другие необыкновенные применения впереди.

### **Направления исследований материаловедения**

---

- Космическое материаловедение — создание и изучение материалов, которые пригодны для использования в космическом пространстве.
- Нанотехнология — создание и изучение материалов и конструкций размерами порядка нескольких нанометров.
- Кристаллография — изучение физики кристаллов, включает дефекты кристаллов — изучение нарушений структуры кристаллов, включения посторонних частиц и их влияние на свойства основного материала кристалла; технологии дифракции, такие как рентгеноструктурный анализ, используемые для изучения фазового состава вещества.
- Металловедение — изучение свойств различных металлов и сплавов, поиск новых материалов на металлической основе.
- Керамика включает создание и изучение материалов для электроники, например, полупроводники; структурная керамика, занимающаяся композитными материалами, напряжёнными веществами и их трансформациями.
- Биоматериалы — исследование материалов, которые можно использовать в качестве имплантатов в человеческое тело.

### **Разделы наук, на которых базируется материаловедение**

- Термодинамика — для изучения стабильности, изменений фаз, для построения фазовых диаграмм.
- Термический анализ, термогравиметрия — для изучения изменения свойств материалов при воздействии температуры и при взаимодействии с различными газами.
- Кинетика — при изучении изменений фазового состояния вещества, термического разложения структуры и диффузии.

- Химия твёрдого тела — для изучения химических процессов, происходящих в твёрдой фазе.
- Физика твёрдого тела — для изучения квантовых эффектов в твёрдых материалах, например, исследование полупроводников и сверхпроводников.
- Физика жидких кристаллов.

# 1. ВАЖНЕЙШИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## 1.1 Общие положения

Понимание закономерностей влияния на свойства материалов различных факторов необходимо для научно обоснованной разработки оптимальных состава и технологии получения и обработки материалов с заданными свойствами, а также приборов (устройств) на их основе. Свойства материалов, представляющие практический интерес, настолько многообразны, что даже краткое рассмотрение их в рамках одного учебного пособия вряд ли возможно. Поэтому здесь анализируются только свойства, наиболее важные для различного типа материалов, используемых в твердотельной электронике (табл. 1.1).

*Таблица 1.1 Основные свойства материалов, применяемых в полупроводниковой электронике*

Класс свойств	Основные явления и процессы, характерные для данного класса свойств
<b>Электрические</b>	Типы носителей заряда. Особенности их движения и взаимодействия между собой и со средой, в которой они движутся.
<b>Электрооптические</b>	Генерация и обнаружение оптических излучений, взаимодействие их со средой и различными полями, взаимопреобразование электрических и оптических сигналов.
<b>Электроакустические</b>	Генерация и обнаружение акустических колебаний, взаимодействие их со средой и различными полями, преобразование электромагнитной энергии в энергию упругих волн.
<b>Магнитные</b>	Различные виды магнетизма и их природа, взаимодействие магнитных моментов, электронов между собой, а также с движущимися электрическими зарядами и средой.
<b>Тепловые</b>	Тепловые колебания атомов (движение фононов), их взаимодействие между собой и со средой, тепловое расширение, термоэлектрические явления.

<b>Механические</b>	Упругая и пластическая деформация, их механизм, особенности влияния на них разных типов химической связи и внешней среды, температуры, схемы деформации.
---------------------	--

В общем случае свойства материалов зависят от трех характеристик: 1) природы химических связей; 2) химического состава и фазового состояния; 3) степени совершенства атомной структуры (типа и концентрации структурных дефектов). Первые две характеристики одинаково значимы для всех свойств, а по степени влияния структурных дефектов все свойства следует разделить на две группы:

а) **структурно-нечувствительные**, зависимость которых от структурных дефектов очень мала или практически отсутствует (эти свойства определяются природой и прочностью химических связей);

б) **структурно-чувствительные**, которые в зависимости от типа и концентрации структурных дефектов могут меняться очень резко: у металлов на десятки и даже сотни процентов, у полупроводников и частично диэлектриков на несколько порядков по величине. Общим для всех структурно-чувствительных свойств является то, что эти свойства связаны с перемещением на расстояния, превышающие межатомные, частиц или квазичастиц – атомов, электронов, фононов и всякого рода границ: малоугловых и большеугловых границ зерен (кристаллитов), границ магнитных или электрических доменов и т. п.

## 1.2. Электрические свойства

Носителями заряда являются электроны, дырки, ионы, электрически активные дефекты. Из электрических свойств твердых тел рассмотрим наиболее важные.

**Электропроводность**  $\sigma$  характеризует перенос (дрейф) электрических зарядов в веществе под действием внешнего электрического поля напряженностью  $E$  в направлении этого поля (рис. 1.1).

Размерность удельной электропроводности (или просто – электропроводности)  $\sigma$  составляет *сименс на метр* (См/м) или  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Величина, обратная  $\sigma$ , называется *удельным электрическим сопротивлением*  $\rho$ , и измеряется в  $\text{Ом}\cdot\text{см}$ . Электропроводность может быть чисто электронной (у большинства металлов), чисто дырочной, а также смешанной, когда в электропроводности участвуют как электроны, так и дырки (у полупроводников). В ионных соединениях она может быть ионной и прыжковой. Ионная проводимость может быть катионной, анионной и смешанной.



Рисунок 1.1. Проявление электронной проводимости в металле.

Физическая природа электронной проводимости твердых материалов на количественном уровне объясняется зонной теорией (рис. 1.2). 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, нагрев). В диэлектриках ширина запрещенной зоны настолько велика, что нагревание до требуемой температуры привело бы к разрушению самого материала.



Рисунок 1.2. Структура энергетических зон в проводниках (а), полупроводниках (б) и диэлектриках (в)

В соответствии с законом Ома плотность электрического тока  $\vec{j}$  в теле определяется уравнением

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (1.1)$$

Если в конденсированной фазе имеются носители заряда только одного знака (например, электроны в металлах), то плотность электрического тока можно выразить как

$$\vec{j} = enV_d \quad (1.2)$$

здесь  $e$  – заряд электрона, Кл;  $n$  – концентрация электронов,  $\text{см}^{-3}$ ;  $V_d$  – средняя скорость упорядоченного движения носителей заряда.

В свою очередь  $V_d$  описывается формулой

$$V_d = \mu E, \quad (1.3)$$

где  $\mu$  – подвижность носителей заряда, равная скорости направленного перемещения носителей заряда в поле единичной напряженности ( $E = 1$  В/см). Единица измерения подвижности –  $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Из сопоставления формул (1.2) и (1.3) видно, что в условиях, когда присутствуют носители заряда только одного знака – электроны, можно установить:

$$\sigma = en\mu_n, \quad (1.4)$$

где  $\mu_n$  – подвижность электронов.

При изменении знака носителей заряда меняется и знак подвижности, поэтому значение  $\sigma$  не зависит от знака носителей заряда. В общем случае при наличии в материале носителей заряда разного рода (электронов, дырок, ионов) выражение для удельной электропроводности имеет вид:

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum en_i\mu_i, \quad (1.5)$$

из которого следует, что вклад в электропроводность носителей данного типа зависит от их концентрации  $n_i$  и подвижности  $\mu_i$ . В изотропных веществах  $\mu$  и  $\sigma$  – скалярные величины, а векторные величины  $\vec{j}$  и  $E$  совпадают по направлению. В анизотропных веществах, какими, как правило, являются вещества с гетеродесмическими связями, связь между векторами  $\vec{j}$  и  $E$  более сложная: она описывается тензором второго ранга. Однако рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данного пособия. В изотропном твёрдом теле, когда носителями заряда являются электроны и дырки (полупроводники), удельная электропроводность равна:

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p, \quad (1.6)$$

где  $n$  и  $p$  – концентрации электронов и дырок;  $\mu_n$  и  $\mu_p$  – подвижности электронов и дырок соответственно. Диапазон значений удельной электропроводности различных веществ (от металлов до диэлектриков) огромен: почти 30 порядков по величине (рис. 1.3).

Первоначально деление веществ на металлы, полупроводники и диэлектрики было основано на различии в величине  $\sigma$  (или  $\rho$ ). Но установленные по этому правилу границы между указанными группами веществ оказались размыты. Дальнейшие исследования показали, что принципиальное различие между металлами, с одной стороны, и

полупроводниками и диэлектриками – с другой, связаны не с абсолютной величиной  $\sigma$ , а с характером её температурной зависимости.

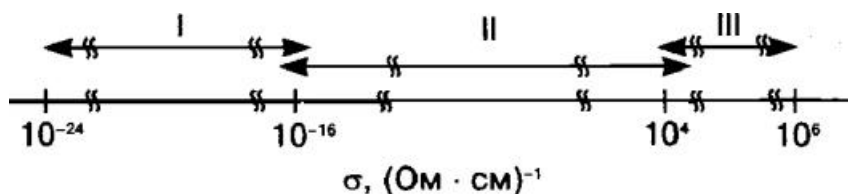


Рисунок 1.3. Диапазоны изменения значений электропроводности для диэлектриков (I), полупроводников (II) и металлов (III)

Характер электропроводности в полупроводниках и диэлектриках определяется прежде всего типом химической связи. Вследствие преимущественно ионного характера связей в диэлектриках носители заряда, как правило, не перемещаются на большие расстояния, а под влиянием разных воздействий смещаются друг относительно друга на расстояния, несколько меньшие межатомных, существенно меняя при этом свойства диэлектриков. Зависимость  $\sigma$  полупроводников от температуры  $T$  должна определяться зависимостями от температуры концентрации и подвижности носителей заряда (электронов, дырок). Рассмотрим эти зависимости применительно к невырожденным (в которых носители заряда подчиняются статистике Ферми – Дирака) полупроводникам и металлам, так как функция  $\sigma = f(T)$  для них принципиально отличается от вида функции для вырожденных полупроводников. Концентрации носителей заряда разных знаков в собственном (не содержащем электроактивных примесей) полупроводнике равны ( $n_i = p_i$ ) и экспоненциально зависят от температуры:

$$n_i = n_p = \sqrt{N_v N_c} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (1.7)$$

где  $n_i$  и  $p_i$  – концентрации электронов и дырок в собственном полупроводнике,  $\text{см}^{-3}$ ;  $N_c$  и  $N_v$  – плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне,  $\text{см}^{-3}$ ;  $E_g$  – ширина запрещенной зоны, эВ;  $k$  – постоянная Больцмана, равная  $8,62 \cdot 10^{-5}$  эВ/К. Величины подвижностей  $\mu_n$  и  $\mu_p$  зависят от температуры и от наличия примесей. При низких температурах преобладает рассеяние носителей (например, электронов) на ионах примесей, а при высоких температурах – на тепловых колебаниях решетки. Такой характер зависимости справедлив и для дырок.

Таким образом, удельная электропроводность  $\sigma$  также, как и удельное сопротивление  $\rho$  полупроводников, характеризуется сложной температурной зависимостью, однако определяющей является температурная зависимость  $\sigma$  от концентрации электронов (дырок), и поэтому в целом удельная электро - проводность невырожденного



полупроводника с повышением температуры растет по закону, близкому к экспоненциальному. Кроме электронной электропроводности, в которой участвуют электроны и дырки, в материалах следует различать еще **ионную электропроводность**, осуществляемую дрейфом ионов. Существенной особенностью ионной электропроводности является то, что она сопровождается переносом вещества.

В диэлектриках электронная электропроводность наблюдается только при очень высоких напряжениях. В большинстве диэлектриков основным типом связи является ионная, соответственно электропроводность имеет, как правило, ионный характер. В некоторых веществах с ионной связью электронная проводимость является прыжковой. Смысл **прыжковой проводимости**, наблюдаемой, в частности, в ферритах (диэлектрических магнитных соединениях), можно пояснить на следующем примере. В феррите  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , содержащем ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , при протекании электрического тока получают развитие прыжковые процессы типа  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ . Ионной электропроводностью обладают жидкие электролиты и ионные кристаллы.

В металлах концентрация электронов в общем случае не зависит (или очень слабо зависит) от температуры и по порядку величины близка к концентрации атомов в  $1 \text{ см}^3$  (т. е.  $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ). На характер температурной зависимости электропроводности влияет только температурная зависимость подвижности носителей заряда; в среднем интервале температур последняя в основном определяется рассеянием на фононах. При очень низких температурах основное значение в процессах рассеяния носителей заряда приобретает рассеяние на примесных атомах и структурных дефектах (дислокациях). В общем случае удельное сопротивление металла всегда увеличивается с повышением температуры и описывается формулой (правило Матиссена)

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\phi} T, \quad (1.8)$$

где  $\rho_0$  – остаточное сопротивление, которое определяют путем экстраполяции графика  $\rho(T)$  металлов к  $T = 0 \text{ К}$  и которое, как отмечено выше, связано с рассеянием на примесных атомах и структурных дефектах;  $\rho_{\phi}(T)$  – сопротивление, характеризующее рассеяние только на фононах (тепловых колебаниях) и усиливающееся с повышением температуры.

Роль различной природы материалов проявляется и в принципиально разном влиянии растворенных примесей на значение  $\rho$ . Возможности изменения  $\rho$  связаны с возможностями варьирования двух характеристик – концентрации носителей заряда и их подвижности. В металлах и сплавах на их основе примеси изменяют концентрацию носителей заряда в пределах одного порядка ( $10^{22}$ – $10^{23} \text{ см}^{-3}$ ). Подвижность же носителей заряда при введении примесей может снижаться на 2–3 порядка по величине вследствие искажений решетки, вызванных разностью атомных радиусов

основы и примеси (*статические искажения*). Поэтому примеси всегда (при всех температурах) повышают  $\rho$  металлов.

Иное дело в полупроводниках и диэлектриках (ковалентно-ионные связи). В этом случае нужно, во-первых, учитывать валентность примеси: она или равна (*изовалентна*), или не равна (*неизовалентна*) валентности основы, и, во-вторых, характер ее растворимости. Изовалентные примеси, образуя раствор замещения, практически не изменяют концентрации носителей, неизовалентные же примеси в зависимости от их концентрации повышают концентрацию электронов (*донорная примесь*) или дырок (*акцепторная примесь*) очень сильно (до 5–7 порядков по величине). Что касается подвижности носителей заряда, то в полупроводниках примеси влияют на эту характеристику так же, как и в металлах, т. е. уменьшают ее независимо от валентности примеси.

При очень малых концентрациях примеси, когда чувствительность химических методов уже недостаточна, степень чистоты металла от примесей очень эффективно можно оценить из соотношения  $\rho$  данного металла при комнатной температуре (300 К) и при 4 К. Различие  $\rho$  металлов при 300 и 4 К связано с тем, что при 300 К на удельное сопротивление металлов влияет сумма рассеяния электронов на тепловых колебаниях атомов (динамические искажения) и на статических искажениях, вызванных примесями, а при 4 К – только рассеяние на статических искажениях. Поэтому отношение  $\rho_{300}/\rho_4$  для металлов тем больше, чем меньше примесей и, следовательно, чем чище металл. Для очень чистых металлов, например, вольфрама, это отношение составляет  $(4-5) \cdot 10^3$ . К полупроводникам этот метод температурной зависимости  $\rho$  неприменим, так как с понижением температуры результат от повышения подвижности *завуалируется* эффектом от уменьшения концентрации носителей заряда.

**Диэлектрическая проницаемость и поляризация.** Согласно закону Кулона, два свободных точечных заряда величиной  $e_1$  и  $e_2$ , находящихся в вакууме на расстоянии  $r$  друг от друга, взаимодействуют между собой с силой, равной

$$F = k \frac{e_1 e_2}{r^2}, \quad (1.9)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности.

Если эти же два заряда взаимодействуют не в вакууме, а в однородном диэлектрике, то значение  $F$  уменьшается в  $\epsilon$  раз:

$$F = k \cdot \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}, \quad (1.10)$$

где  $\epsilon$  – **диэлектрическая проницаемость**, которая показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух свободных зарядов в диэлектрике слабее, чем в вакууме.

Поскольку ослабление взаимодействия происходит из-за экранизации свободных зарядов связанными, то диэлектрическая проницаемость характеризует поляризацию диэлектрика под воздействием электрического поля напряженностью  $E$ . Напомним, что *поляризацией* называют превращение электрически нейтральной системы в систему, в которой центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают. Вследствие этого возникает дипольный момент, что и является признаком поляризации. Вектор дипольного момента единицы объёма диэлектрика называют *вектором поляризации*  $P$ . Связь между вектором поляризации, векторами напряженности электрического поля в вакууме  $E$  и в диэлектрике  $D$  (вектор электрической индукции) имеет вид:

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon E, \quad (1.11)$$

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума, или электрическая постоянная.

Диэлектрическая проницаемость связана с природой поляризации, которая в свою очередь зависит от характера химических связей в системе. В твердых телах различают электронную упругую, электронную тепловую, ионную упругую и спонтанную поляризации. Поляризация встречается не только в диэлектриках, но в них она наиболее распространена и определяющим образом влияет на их свойства.

На явлениях, связанных с диэлектрической проницаемостью и поляризацией вообще, основаны многообразные виды использования диэлектриков. Так, сильная зависимость  $\varepsilon$  от напряженности электрического поля лежит в основе использования диэлектриков в нелинейных конденсаторах (варикондах). Взаимосвязь электронной поляризации и упругой деформации используется в соответствующих диэлектриках в пьезотехнике и акустоэлектронике. Влияние диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  на показатель преломления электромагнитных волн ( $n = \sqrt{\varepsilon}$ ) используется в электрооптических приборах и т. д.

### 1.3 Тепловые свойства.

*Теплопроводность* – это процесс распространения тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры тела. Основной закон теплопроводности (закон Фурье) гласит, что плотность теплового потока  $Q$  пропорциональна градиенту температуры:

$$Q = -\kappa \cdot \frac{dT}{dx} \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}, \quad (1.12)$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности. В системе СИ размерность  $\kappa$  составляет Вт/(м·К). Знак минус в (1.9) означает, что распространение тепла

идет в сторону выравнивания градиента температуры (от более нагретого тела к менее нагретому). В общем случае теплопроводность в твёрдых телах осуществляется по двум механизмам: переносом тепла носителями заряда (в основном электронами) и тепловыми колебаниями атомов решётки (фононами). Отсюда

$$\chi_{\Sigma} = \chi_{э} + \chi_{ф}, \quad (1.13)$$

где  $\chi_{э}$  и  $\chi_{ф}$  – электронная и фононная (решеточная) составляющие теплопроводности. Вклад этих составляющих в диэлектриках, полупроводниках и металлах различен вследствие резко различающихся концентраций электронов в этих материалах и их температурных зависимостей. Вклад  $\chi_{ф}$  является решающим в условиях малого вклада  $\chi_{э}$ , но очень сложно зависит от температуры, количества фононов и характера рассеяния ими тепла. В диэлектриках, практически не имеющих свободных электронов, перенос тепла осуществляется только фононами. Для них

$$\chi_{ф} = C \cdot v \cdot l, \quad (1.14)$$

где  $C$  – теплоемкость «газа» фононов;  $v$  – средняя скорость движения фононов, примерно равная скорости звука;  $l$  – средняя длина свободного пробега фононов, зависящая от того, на чем происходит рассеяние фононов: на других фононах, на дефектах структуры или на внешних гранях образца. Вследствие этого температурная зависимость  $\chi_{ф}$  диэлектриков имеет вид кривой с максимумом (рис. 1.4, а); левая восходящая ветвь обусловлена увеличением с температурой числа фононов и значения  $l$  ( $\chi_{ф} = T^3$ ), правая нисходящая ветвь связана с ослабляющимися фононным и другими видами рассеяния ( $\chi_{ф} = T^{-5}$ ).

В металлах (рис. 1.4, б) при очень низких температурах, несмотря на высокую концентрацию электронов и высокую электропроводность  $\sigma$ , вследствие электрон-фононного рассеяния  $\chi_{э} < \chi_{ф}$ . Как и в диэлектриках,  $\chi_{э}$  растет пропорционально  $T$ . С повышением температуры до  $\sim 300\text{K}$  значение  $\chi_{э}$  снижается, но менее резко, чем  $\chi_{ф}$  ( $\sim T^{-2}$  вместо  $T^{-5}$ ), за счет переноса тепла электронами. При еще более высоких (рабочих) температурах  $\chi_{э} \gg \chi_{ф}$  и вкладом  $\chi_{ф}$  можно пренебречь. Соотношение теплопроводности и электропроводности в широком интервале относительно высоких температур пропорционально температуре  $T$  (закон Видемана – Франца):

$$\frac{\chi_{э}}{\sigma_{э}} = \frac{\chi_{э}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2 \cdot T, \quad (1.15)$$

где  $\chi_{э}$  – коэффициент теплопроводности металлов,  $e$  – заряд электрона,  $k$  – коэффициент Больцмана. Из приведенной зависимости следует, что

поскольку для металлов  $\sigma \approx 1/T$ , а  $\kappa \approx \Sigma T$ , то при относительно высоких температурах  $\kappa$  практически не меняется с температурой.

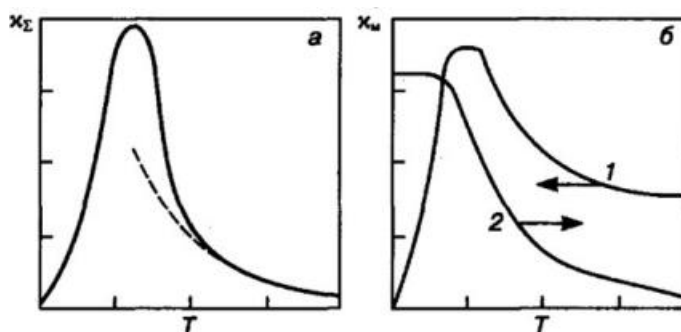


Рисунок 1.4. Сравнительные температурные зависимости коэффициента теплопроводности  $\kappa$  диэлектриков (а) и металлов (б):  
 1 –  $\kappa_{\Sigma}(T)$ ; 2 –  $\sigma(T)$ ;  $\sigma$  – удельная электропроводность

В полупроводниках концентрация электронов проводимости значительно меньше, чем в металлах. Поэтому  $\kappa_{\Sigma} \leq \kappa_{\phi}$  и определяющая роль принадлежит решеточной составляющей. Вместе с тем необходимо различать два случая:

- в полупроводниках, используемых в микроэлектронике, концентрация носителей заряда составляет  $n \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В этих материалах при низких и умеренных температурах  $\kappa$  приближается к  $\kappa_{\phi}$ . В полупроводниках, применяемых в термоэлектрических преобразователях, в приборах солнечной энергетики и т. п., концентрация носителей заряда на 2–3 порядка выше. В этих случаях  $\kappa_{\Sigma}$  сравнима по величине с  $\kappa_{\phi}$ . Следовательно, чем выше концентрация носителей в полупроводниках, тем слабее роль  $\kappa_{\phi}$ .

**Теплоёмкость.** Теплоёмкость характеризует восприимчивость тела к нагреванию в конкретных термодинамических условиях (температура, давление) и определяется как отношение количества теплоты  $\Delta Q$ , сообщенной телу при данном повышении температуры  $\Delta T$ . Точнее, это – отношение количества теплоты, поглощаемой телом при бесконечно малом изменении его температуры, к этому изменению:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad (1.16)$$

Теплоёмкость всегда положительна и при низких температурах ( $T \rightarrow 0 \text{ К}$ ) стремится к нулю. Теплоёмкость тела зависит от условий нагревания. Чаще всего приходится пользоваться теплоёмкостью при нагревании в условиях постоянного давления  $C_p$ , а также – теплоёмкостью при нагревании с сохранением постоянного объёма  $C_v$ . В случае нагревания при постоянном давлении часть теплоты идет на работу, затрачиваемую на расширение тела, а часть – на увеличение его внутренней энергии. При нагревании при постоянном объёме вся теплота расходуется на увеличение внутренней

энергии. Поэтому  $C_p$  всегда больше  $C_V$ . Они связаны соотношением

$$C_p - C_V = \frac{\beta^2 T V}{g}, \quad (1.17)$$

где  $\beta$  – температурный коэффициент объёмного расширения;  $g$  – изотермическая сжимаемость вещества. Определению теплоемкости, пригодному для любых систем и процессов, служит выражение:

$$C = T \cdot \frac{dS}{dT}, \quad (1.18)$$

где  $S$  – энтропия системы.

Когда речь идёт об изменении температуры единицы массы вещества, теплоёмкость называют удельной, одного моля – молярной, единицы объёма – объёмной. Единицами теплоёмкости служат соответственно Дж/(кг·К), Дж/(моль·К) и Дж/(м<sup>3</sup>·К).

В твёрдых кристаллических телах тепловое движение атомов представляет собой малые колебания (на расстоянии меньше межатомных) вокруг узлов кристаллической решётки; с ним связана решёточная составляющая теплоёмкости. При низких температурах эта составляющая пропорциональна кубу абсолютной температуры. Амплитуда колебаний тем больше, чем выше температура тела, но всегда меньше межатомных расстояний. Когда амплитуда превышает некоторую критическую величину, решетка разрушается – начинается плавление. При  $T = 0$  К атомы совершают только нулевые колебания малой энергии.

Силы, которые стремятся удержать атомы в положении равновесия, обратно пропорциональны их относительному смещению. Кристалл рассматривается как совокупность частиц (атомов), связанных упругими силами. Это представление называют *гармоническим приближением*, а колебания – *гармоническими*, взаимосогласованными. В таком состоянии в кристалле могут распространяться упругие волны разной длины. Большие длины волн соответствуют низким частотам. Это имеет место при повышенных температурах. Колебания становятся *ангармоническими*.

При высоких частотах (низких температурах) начинают сказываться дискретность атомной структуры кристалла и проявляться квантовые эффекты. Энергия тепловых колебаний становится квантованной. Кванты энергии тепловых упругих колебаний названы *фононами*. Энергия фонона (квазичастицы) равна  $\hbar\omega$  ( $\omega$  – частота колебаний). Термические колебания кристаллической решетки поэтому следует рассматривать как результат термического возбуждения фононов. Максимальный квант энергии  $\hbar\omega_d$ , способный возбуждать колебания решетки, равен

$$\hbar \omega_d = \Theta_d, \quad (1.19)$$

где  $\Theta_D$  – дебаевская (характеристическая) температура, зависящая от упругих постоянных решётки; ( $\omega_D$  – предельная частота упругих колебаний решетки (дебаевская частота), определяемая по формуле

$$\omega_D = (\bar{c} 6\pi^2 n)^{1/3}, \quad (1.20)$$

в которой  $\bar{c}$  – усреднённая скорость звука в твёрдом теле;  $n$  – число атомов в единице объёма. При  $T \gg \Theta_D$  теплоёмкость описывается законами статистической механики, при  $T \ll \Theta_D$  – законами квантовой статистики. У металлов определённый вклад в теплоёмкость дают также и электроны проводимости.

У простых металлов их вклад в теплоёмкость становится существенным при очень низких температурах, когда вклад решёточной составляющей очень мал. В переходных металлах и их соединениях, особенно у тех, энергии  $ns$ -,  $(n-1)d$ - и  $(n-2)f$ - электронов которых мало различаются (например, Fe, Co, Ni,  $\text{CoFe}_2$ ), при повышенных температурах вблизи ферромагнитного перехода количество электронов проводимости, участвующих в связях, резко возрастает, их вклад становится существенным (рис.1.5).

**Тепловое расширение** – изменение размеров тела в процессе его нагревания, вызванное ангармонизмом тепловых колебаний атомов. Обычно тепловое расширение твёрдых тел характеризуют с помощью изобарного (при постоянном давлении  $P$ ) **коэффициента объёмного  $\beta$**  или **линейного  $\alpha$  теплового расширения (КТР)**.

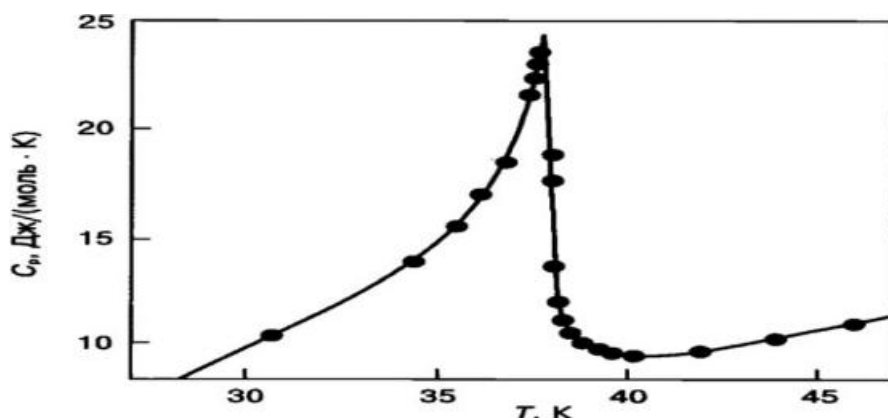


Рис. 1.5. Температурная зависимость теплоёмкости  $\text{CoF}_2$  вблизи антиферромагнитного перехода.

В общем случае в твердых телах КТР зависит от прочности химической связи: его значение тем больше, чем слабее связь. Поэтому КТР может быть использован для относительной оценки этой связи. Для кристаллов средней и низшей сингоний, особенно для тел с гетеродесмическими связями (например, графит), КТР является величиной анизотропной. Он больше в

направлении, где силы связи слабее, и меньше – где они сильнее.

Особо важную роль играет разница значений КТР разных материалов в многослойных тонкопленочных композициях, какими по существу являются все устройства микроэлектроники. Большое различие в значениях КТР разных слоев могут вызвать макронапряжения, которые, в свою очередь, могут привести к изгибу всей композиции, образованию в ней дефектов (дислокаций, трещин). Большие градиенты температур в слитках монокристаллов при их охлаждении, возрастающие со скоростью охлаждения, диаметром слитка и др., обуславливают различное изменение объемов в разных макрообъемах слитков. Это также вызывает возникновение напряжений, которые могут привести к дефектообразованию в слитках и даже их разрушению.

#### 1.4 Оптические свойства.

К оптическим свойствам относятся свойства, связанные с взаимодействием оптического излучения со средой. Оптическое излучение представляет собой электромагнитные волны ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов. На этом взаимодействии основаны генерация и обнаружение оптического излучения, а также его разнообразное применение в важных научных и практических областях, в частности в современной электронике.

Различным диапазонам длин волн  $\lambda$  и частот колебаний  $\nu$  в спектре соответствуют разные энергии фотонов  $h\nu$ , которые определяются как  $h\nu = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ , где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – энергии уровней в системе, между которыми происходит переход. В табл. 1.2 приведены диапазоны значений характеристик энергии фотонов ( $h\nu = kT$ ) для указанных трех видов оптического излучения.

Таблица 1.2. Характеристики видов оптического излучения

Излучение	$\lambda$ , мкм	$\nu$ , $\text{с}^{-1}$	$h\nu$ , Эв	T, К
Инфракрасное	$10^3$ – 0,74	$3,0 \cdot 10^{11}$ – $4,0 \cdot 10^{14}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$ – 1,7	$14$ – $2,0 \cdot 10^4$
Видимое	0,74– 0,40	$4,0 \cdot 10^{14}$ – $7,5 \cdot 10^{14}$	1,7–3,1	$2,0 \cdot 10^4$ – $3,6 \cdot 10^7$
Ультрафиолет.	0,40– $10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{14}$ – $3,0 \cdot 10^{16}$	3,1–125,0	$3,6 \cdot 10^7$ – $1,0 \cdot 10^{10}$

С потоком оптического излучения, распространяющимся в любой среде, могут происходить следующие количественные изменения (рис. 1.6):

- 1) рассеяние части потока в результате отражения от частиц, имеющих показатель преломления, отличающийся от показателя преломления среды;



- 2) поглощение части потока излучения средой с преобразованием в другие виды энергии (тепло, генерация носителей тока, эмиссия электронов и ионов);
- 3) пропускание части потока через среду;
- 4) поглощение части потока излучения средой с преобразованием в излучение другого спектрального состава (люминесценция);
- 5) изменение спектрального состава излучения вследствие селективного поглощения энергии излучения средой;
- 6) поляризация отражённого и пропущенного потока, изменение направления распространения.

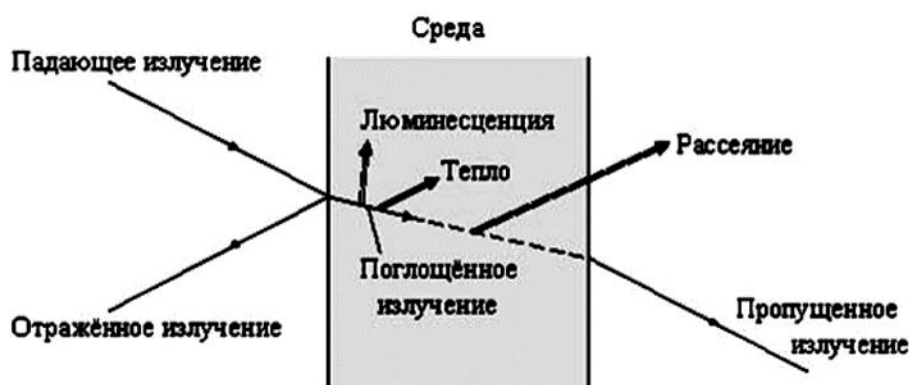


Рисунок 1.6. Схема, иллюстрирующая оптические процессы, происходящие на поверхности среды и внутри неё.

В отсутствие рассеяния излучения средой (оптически однородная среда) между падающим на среду потоком  $I_0$ , отраженным от поверхности  $I_{отр}$ , поглощенным в среде потоком  $I_{погл}$  и прошедшим потоком через среду  $I_{пр}$  сохраняется баланс:

$$I_0 = I_{отр} + I_{погл} + I_{пр}. \quad (1.21)$$

Уравнение баланса можно записать следующим образом:

$$I = I_{отр} / I_0 + I_{погл} / I_0 + I_{пр} / I_0 = \rho + \alpha + \tau, \quad (1.22)$$

где  $\rho$ ,  $\alpha$ ,  $\tau$  – характеризующие относительные доли отраженного, поглощенного и прошедшего потоков излучения, называются соответственно **коэффициентами отражения, поглощения и пропускания**. Ниже рассмотрены наиболее важные оптические явления.

**Поглощение.** При прохождении оптического излучения через среду происходит его поглощение – уменьшение интенсивности (уменьшение числа фотонов). Количественно этот эффект описывается *законом Бугера – Ламберта*:

$$= I_0 \exp(-kl), \quad (1.23)$$

где  $I$  и  $I_0$  – интенсивность прошедшего через среду и падающего лучей;  $l$  – толщина поглощающей среды, см;  $k_\lambda$  – коэффициент поглощения, см<sup>-1</sup>, который зависит от  $\lambda$  и природы среды.

**Оптическая плотность** – мера пропускания света для прозрачных объектов и отражения – для непрозрачных. Количественно определяется как натуральный логарифм величины, обратной коэффициенту пропускания (отражения):

$$D = kl = \ln(1/\tau). \quad (1.24)$$

Зависимость  $k_\lambda$  от  $\lambda$  в общем случае определяет спектр излучения среды и связана с её природой и знаком изменения энергии. Различают спектры испускания и поглощения. **Спектры испускания** возникают при квантовых переходах частиц с высокоэнергетических уровней на уровни с более низкой энергией, **спектры поглощения** – наоборот. Спектр поглощения твёрдых и жидких тел является сплошным (непрерывным) и широким (сотни и тысячи нанометров) вследствие того, что энергия, переданная излучением одной частице, очень быстро передается в твердом теле всему коллективу частиц. Аналогичный вид имеют и спектры испускания. При тепловом излучении твердых и жидких тел спектр испускания также является сплошным. Чем выше температура, тем на меньшую длину волны приходится положение максимума такого спектра.

Если свет, падающий на полупроводник, вызывает собственное или примесное поглощение, связанное с ионизацией примеси и забросом электронов, то в обоих случаях в зоне проводимости возрастает число носителей электропроводности. Такое явление называется **фотоэффектом**.

**Внутренний (полупроводниковый) фотоэффект** – увеличение электропроводности полупроводников или диэлектриков под действием света. Причиной фотопроводимости является увеличение концентрации носителей заряда (электронов) в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Для этого явления присуще такое понятие, как **фотопроводимость** – дополнительная электропроводность полупроводников, обусловленная действием света.

**Вентильный (барьерный) фотоэффект** возникает в неоднородных (по химическому составу или неоднородно легированных примесями) полупроводниках. В области неоднородности существует внутреннее электрическое поле, которое ускоряет генерируемые излучением неосновные неравновесные носители. В результате фотоносители разных знаков пространственно разделяются. Вентильная фото-ЭДС может возникать под действием света, генерирующего неосновные носители. Особенно важна вентильная фото-ЭДС в  $p-n$  – переходе (рис. 1.7), т. е. в контакте двух различных по химическому составу полупроводников.

Когда солнечный элемент освещается, поглощенные фотоны генерируют неравновесные электрон-дырочные пары. Электроны, генерируемые в  $p$ -слое вблизи  $p$ - $n$ -перехода, подходят к  $p$ - $n$ -переходу и существующим в нем электрическим полем выносятся в  $n$ -область.

Аналогично и избыточные дырки, созданные в  $n$ -слое, частично переносятся в  $p$ -слой. В результате  $n$ -слой приобретает дополнительный отрицательный заряд, а  $p$ -слой – положительный. Снижается первоначальная контактная разность потенциалов между  $p$ - и  $n$ -слоями полупроводника, и во внешней цепи появляется напряжение. Отрицательному полюсу источника тока соответствует  $n$ -слой, а положительному –  $p$ -слой.

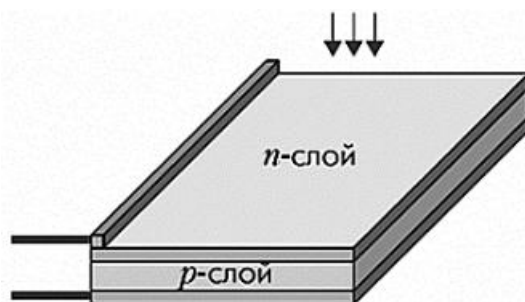


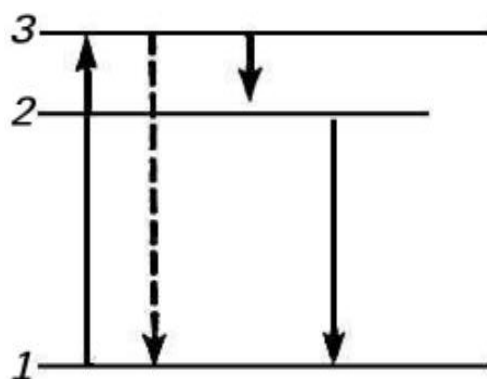
Рисунок 1.7. Конструкция солнечного элемента

**Люминесценция.** После перевода атомов и молекул в возбужденное состояние под влиянием тех или иных воздействий, происходит обратный процесс перехода в невозбужденное состояние. Одним из вариантов такого обратного перехода является процесс *люминесценции*, под которым понимают возникновение дискретного по длине волны оптического излучения, избыточного над тепловым и продолжающегося в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний. Люминесценция не может реализоваться в среде, предварительно подвергнутой очень сильному внешнему воздействию (например, нагреву на высокие температуры) или не обладающей дискретным энергетическим спектром. Поэтому металлы, для валентных электронов которых характерен квазинепрерывный энергетический спектр, не люминесцируют. Твердые и жидкие тела, способные люминесцировать под действием разного рода возбуждений, называют *люминофорами*.

Элементарный акт люминесценции состоит из поглощения энергии с переходом атома (молекулы) из основного состояния 1 в возбужденное состояние 3, безызлучательного перехода на уровень 2 и излучательного перехода в основное состояние 1 (рис. 1.8). В частном случае излучение люминесценции может происходить при переходе атома (молекулы) с уровня 3 на уровень 1. В этом случае люминесценцию называют

**резонансной.** Уровень излучения 2 может принадлежать как тому же атому (молекуле), который поглотил энергию возбуждения (в таком случае атом называется **центром свечения**, а переход **внутрицентровым**), так и другим атомам. В простейшем случае, когда энергия возбуждения остаётся в том же атоме, **люминесценция называется спонтанной.**

Важными характеристиками люминесценции являются: 1) квантовый выход – отношение числа испущенных квантов к числу поглощенных; 2) кинетика люминесценции, т. е. зависимость свечения от времени; 3) отношение интенсивности возбуждающего излучения к интенсивности возбуждённого излучения.



Переход 3-1, показанный пунктирной стрелкой, соответствует резонансной люминесценции, переход 2-1 – спонтанной люминесценции

Рисунок 1.8. Схема элементарного акта люминесценции: 1,3 – основной и возбуждённый уровни энергии соответственно; 2 – уровень излучения.

Изучение физических параметров поглощения света и люминесценции позволяет получать информацию о зонной структуре полупроводников, об энергетическом состоянии примесей и других процессах. С явлениями поглощения излучения и создания возбужденного состояния связаны способы преобразования энергии различного вида излучений в другие виды энергии. Особое значение имеют разнообразные фотоприемники и фотопреобразователи, в которых излучение (ультрафиолетовое – УФ, видимое, инфракрасное – ИК) вызывает появление тока или напряжения. Широкое применение находят фотоэлектрические приемники, регистрирующие излучение строго определенной длины волны.

**Поляризация света.** В каждом единичном акте излучения отдельно взятым элементарным излучателем испускаемый свет **поляризован**, т. е. обладает поперечной анизотропией, связанной с наличием выделенных к направлению света. Поскольку  $E$  и  $H$  взаимно перпендикулярны, то для описания поляризации достаточно знать поведение одного из них (обычно  $E$ ). Квант света, излучённый атомом, поляризован всегда. У макроскопических

источников света, состоящих из огромного числа излучателей, векторы  $E$  отдельных частиц распределены в каждый момент времени хаотично. Такое излучение называется *неполяризованным*. Если же под влиянием каких-либо воздействий две взаимно перпендикулярные компоненты  $E$  ( $E_x$  и  $E_y$ ) совершают колебания с постоянной во времени разностью фаз, то свет будет полностью *поляризованным*.

С квантовых позиций поляризация света связана с одинаковым спиновым состоянием всех фотонов, образующих световой поток. Видов полной и частичной поляризации очень много. Они возникают при разных физических воздействиях: при прохождении через анизотропную среду, двойном лучепреломлении, дифракции на ультразвуке, воздействии сильных магнитных и электрических полей. Поляризованным является большинство видов лазерного излучения.

Использование различных видов воздействия на поляризацию света лежит в основе диагностики оптически анизотропных кристаллов и сред, окрашивания поляризованного пучка белого света, изучения кристаллохимической и магнитной структуры твердых тел, а также исследования напряжений в прозрачных средах.

**Отражение и преломление.** С взаимодействием оптического излучения со средой связаны также явления отражения и преломления лучей. На характер отражения излучения существенно влияют размеры неровностей на границе раздела и степень упорядоченности в расположении этих неровностей. Если неровности малы по сравнению с длиной волны  $\lambda$  (шероховатая поверхность) и расположены беспорядочно, то отражение носит диффузный (рассеянный) характер. Если же неровности расположены упорядоченно, то характер отражения близок к отражению от дифракционной решетки. В 1621 г. Снеллиусом был открыт закон преломления, по которому углы падения  $\alpha$  и преломления  $\beta$  связаны соотношением (рис. 1.9):

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta,$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления двух сред.

Главной оптической характеристикой оптического материала является *показатель преломления  $n$* , измеренный для различных длин волн света. Значение показателя преломления с изменением длины волны непрерывно и плавно меняется. В фиолетовой части спектра показатель преломления больше, чем в красной. Это явление называется *дисперсией света*. Показатель преломления вещества растет с увеличением частоты колебаний световой волны. Поэтому если луч белого цвета, в котором «смешаны» световые волны с разной частотой колебаний, пропустить сквозь стеклянную призму, то световые лучи с большей частотой колебаний отклонятся от первоначального направления на больший угол, чем лучи с меньшей частотой колебаний. В результате белый луч разложится на цветные.

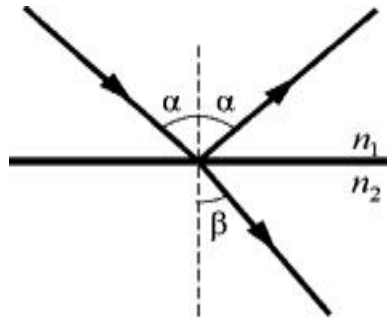


Рисунок 1.9. Ход луча света на границе раздела двух сред

Если электромагнитная волна падает перпендикулярно границе раздела двух сред, то коэффициент отражения  $\rho_\phi$  рассчитывается по формуле

$$\rho_\phi = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (1.26)$$

где  $n$  – относительный показатель преломления. В целом коэффициент отражения зависит от угла падения, оставаясь минимальным при нормальном падении света.

Металлы отличаются от диэлектриков как высокими значениями коэффициента отражения, так и поглощения. Это обусловлено большой концентрацией в них свободных электронов, которые легко раскачиваются падающим излучением. В результате появляется очень мощная отражённая волна, а сталкивающиеся с ионами кристаллической решётки свободные электроны трансформируют энергию падающего излучения в тепло.

При переходе света из оптически более плотной среды в оптически менее плотную среду ( $n_1 > n_2$ ) по мере увеличения угла падения направление преломленного луча приближается к границе раздела. Когда угол падения превосходит некоторое предельное значение, преломленный луч не существует – падающий на границу раздела свет полностью отражается. На практике широко используют явление полного внутреннего отражения в оптических материалах. Особенностью полного внутреннего отражения является высокий коэффициент отражения, достигающий 99,99 %. Угол полного внутреннего отражения  $\beta$  определяется из соотношения:

$$\sin\beta = 1/n. \quad (1.27)$$

На явлении полного внутреннего отражения основано действие линз Френеля, состоящих из большого числа кольцевых призм, расположенных на внутренней или внешней стороне линзы. Линзы Френеля позволяют собрать весь свет, падающий от источника, в параллельный пучок с небольшим углом рассеяния ( $3-7^\circ$ ), интенсивность которого в 600–1000 раз больше, чем при прохождении того же света через плоское стекло. Линзы Френеля применяют в

источниках света (в том числе светодиодных), в качестве вторичной оптики. Явление полного внутреннего отражения лежит в основе волоконной оптики, в которой изображение передается в результате многократного отражения от стенок волокна, при этом сохраняется до 99 % интенсивности падающего света. Волоконные световоды используют для передачи информации. При передаче информации проблема № 1 – трафик. Число пользователей сети Internet растет, объем информации тоже. И здесь оптика уже полностью и окончательно одержала верх над «классической» электроникой. Сейчас не только вся информация передается по оптическому кабелю, но и системы сопровождения тоже стали оптическими: электроника не может обеспечить таких скоростей передачи и обработки информации. Пропускная способность оптических систем растет, и возможности роста колоссальны.

**Прозрачность.** Практически важной характеристикой среды, используемой в диагностике ряда материалов, в том числе полупроводников, является ее прозрачность, под которой понимают отношение потока излучения, прошедшего в среде без изменения направления путь, принимаемый за единицу, к потоку, вошедшему в эту среду в виде параллельного пучка. Прозрачность зависит от длины волны излучения.

Механизм прозрачности состоит в том, что электромагнитная волна воздействует на заряды в атомах и молекулах вещества так, что те начинают собственные колебания и переизлучают её, отражая или преломляя волновой фронт. Атомы поглощают и излучают электромагнитное излучение на определённых длинах волн – спектральных линиях. Поглощение и последующее переизлучение при тепловом движении атомов из-за эффекта Доплера приводит к смещению и «размытию» линий в спектре.

Коэффициент прозрачности для отверстий диаметром порядка длины волны может быть больше единицы, предположительно из-за резонанса прозрачности. Многие вещества, прозрачные для видимого света, оказываются непрозрачными для ИК-излучения и наоборот. Например, германий и кремний, непрозрачные в видимом диапазоне длин волн, прозрачны для ИК-света.

**Модуляция света.** Различные характеристики оптического излучения – интенсивность, частоту, фазы, поляризованность и др. – можно модулировать (изменять) во времени. При модуляции света изменяются амплитуда (и следовательно, интенсивность), фаза, частота или поляризация световых колебаний. В любом из этих случаев в конечном счёте меняется совокупность частот, характеризующая излучение, его гармонический состав.

Модуляция света позволяет «нагружать» световой поток информацией, которая переносится светом и может быть затем извлечена и использована. Модуляцию света можно осуществлять многими способами. Простейший из них – использование различного вида механических прерывателей. Но наибольшие возможности даёт использование физических эффектов: электрооптических, магнитооптических, упругооптических, сопровождающих распространение световых потоков в разных условиях и средах.

Модуляция света находит широкое применение в оптической связи и

технике передачи информации с помощью оптических сигналов, в вычислительной технике, для формирования световых потоков с определенными световыми параметрами. Большое значение приобрело управление когерентным излучением за счет изменения параметров лазера.

### 1.5 Акустические свойства

К **акустическим свойствам** относятся свойства, связанные с генерацией, обнаружением и различными видами взаимодействия со средой упругих колебаний (волн) от долей герца до частот  $10^{11}$ – $10^{13}$  Гц. Диапазон частот от 16 Гц до 20 кГц относится к волнам, улавливаемым органами слуха человека, диапазон ниже 16 Гц – к инфразвуку, выше 20 кГц – к ультразвуку, высокочастотный диапазон  $10^{12}$ – $10^{13}$  Гц – к гиперзвуку.

По мере совершенствования техники, расширения диапазона получаемых и используемых длин волн и интенсивности упругих колебаний, возникали и приобретали значение все новые задачи: изучение скорости распространения звука в разных средах, механизмов и закономерностей преобразования звуковых сигналов в электромагнитные, использование звука в целях локации и зондирования и др. Появление волн большой интенсивности (взрывные волны и т. п.) инициировало развитие **нелинейной акустики**, учитывающей изменение проводящей среды при акустическом воздействии. В этих условиях дифракция волн и рассеяние звука становятся зависимыми не только от частоты и скорости звуковой волны, как в **линейной акустике**, но и от амплитуды волн (аналогично нелинейной оптике): искажается синусоидальная форма волны, возникают давление звукового излучения, явление кавитации.

Особым случаем акустических волн, нашедшим важное применение в электронике, являются **поверхностные акустические волны** (ПАВ). Это волны, распространяющиеся вдоль свободной поверхности твердого тела или вдоль границы твердого тела с другими средами. При удалении от границы эти волны затухают.

ПАВ бывают двух видов: 1) с вертикальной поляризацией, когда упругие колебания частиц среды происходят в плоскости, перпендикулярной к границе; 2) с горизонтальной поляризацией, когда эти колебания параллельны границе и перпендикулярны к направлению распространения волны. Примером применения технологий на основе ПАВ может служить стремительное развитие технологий «тачскриндисплеев» (с англ. *Touch* – прикосновение, *screen* – экран).

Сенсорная панель на базе ПАВ представляет собой стеклянную пластину, которая монтируется перед экраном дисплея с небольшим зазором. В углах пластины установлены **пьезоэлектрические преобразователи** (ПЭП) и принимающие датчики, по краям – отражатели (рис. 1.10). В процессе работы контроллер подает высокочастотный электрический сигнал на пьезоэлектрические преобразователи, которые, в свою очередь, возбуждают в стеклянной пластине поверхностно-акустические волны ультразвукового диапазона



(частотой порядка нескольких мегагерц). Эти волны равномерно распределяются отражателями по толще пластины и затем улавливаются принимающими датчиками, которые преобразуют их в электрический сигнал, считываемый контроллером.

При прикосновении к сенсорной поверхности часть энергии поверхностно-акустических волн поглощается (палец или иной предмет в данном случае выступает в роли демпфера, препятствующего свободному распространению волн). По изменению сигналов, считываемых принимающими датчиками, контроллер определяет координаты точки касания. Сенсорные панели на базе технологии ПАВ отличаются надежностью (они выдерживают десятки миллионов нажатий в одной точке), высоким показателем светопропускания (более 90 %) и восприимчивостью к нажатиям, выполненным как пальцами, так и различными предметами. В некоторых вариантах реализации данная технология позволяет определять не только координаты, но и силу нажатия.

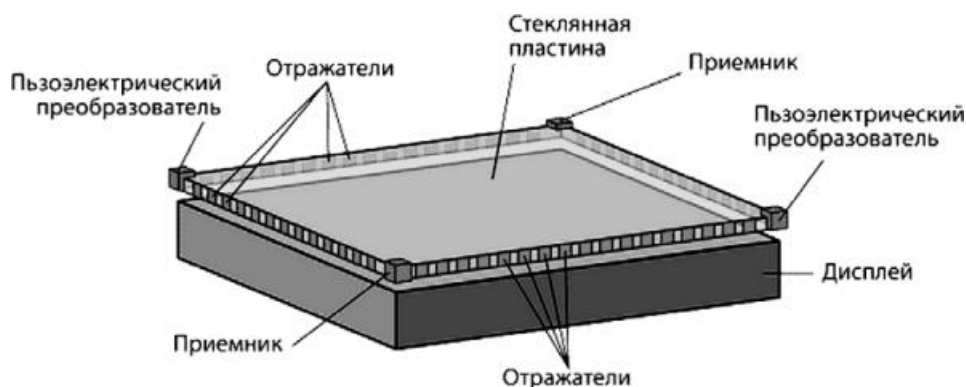


Рисунок 1.10. Схема устройства сенсорной панели на базе технологии ПАВ

Из недостатков сенсорных панелей этого типа необходимо отметить чувствительность к загрязнению рабочей поверхности (грязь влияет на распространение акустических волн) и не очень высокую точность определения координат точки нажатия. Также возможны нарушения в работе сенсорной панели в условиях сильного шума и вибраций, что в значительной мере ограничивает возможности по использованию устройств данного типа вне помещений.

Многие типы электроакустических преобразователей могут быть использованы и как излучатели, и как приемники акустических волн. Во второй половине XX в. важное значение приобрело изучение взаимодействия ультра- и гиперзвуковых волн с электронами проводимости в металлах и полупроводниках, с электромагнитными (оптическими) волнами. Возникли *акустоэлектроника* и *акустооптика*.

Распространение акустических волн характеризуется *скоростью звука  $c$* , которая очень мала по сравнению со скоростью оптических излучений (света). Она зависит от агрегатного состояния и природы материала: скорость звука  $c$  в газах меньше, чем в жидкостях, а в жидкостях, как правило, меньше, чем в

твердых телах. В изотропных твердых телах скорость звука  $c$  зависит от модулей упругости. Так, скорость звука для продольной волны равна:

$$C_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} = \sqrt{\frac{k+(4/3)G}{\rho}} \quad (1.28)$$

Скорость звука для сдвиговой волны равна:

$$C_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (1.29)$$

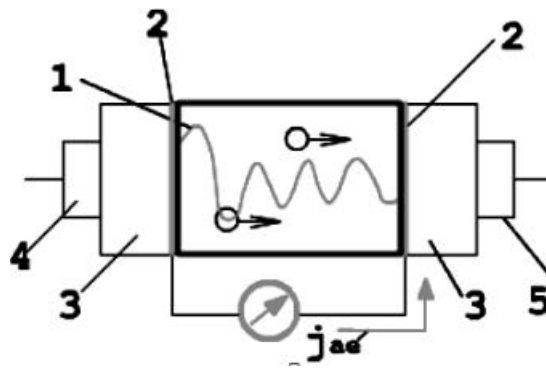
где  $E$ ,  $G$ ,  $k$  – модули Юнга, сдвига и объемного сжатия соответственно;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $\rho$  – плотность вещества материала. Модуль Юнга – коэффициент, характеризующий сопротивление материала растяжению/сжатию при упругой деформации. Коэффициент Пуассона показывает, во сколько раз изменяется поперечное сечение деформируемого тела при его растяжении или сжатии.

Измерения скорости звука  $c$  используются для многих целей, в том числе для определения модулей упругости твердых тел, дебаевской температуры, для исследования зонной структуры полупроводников, строения поверхности Ферми в металлах и др. При распространении звуковой волны происходит поглощение звука, значительно более слабое, чем поглощение оптических излучений. Это поглощение связано с переходом энергии звуковой волны в другие формы энергии, главным образом в тепловую. Следствием такого поглощения является затухание звука, т. е. уменьшение его интенсивности и амплитуды.

Из многообразных видов взаимодействия акустических волн особое значение в электронике имеет их взаимодействие с электронами (*акустоэлектронное взаимодействие АЭВ*) и с электронно-магнитными волнами (*акустооптическое взаимодействие АОВ*).

АЭВ проявляет себя при ультразвуковых (УЗ) и гиперзвуковых колебаниях частотой  $10^7$ – $10^{13}$  Гц, когда под воздействием распространяющейся акустической волны происходят упругая деформация решетки кристалла и изменение его внутрикристаллического поля. При этом энергия и импульс УЗ- и гиперзвуковой волн передаются электронам проводимости (частный случай электрон-фононного взаимодействия).

Передача энергии приводит к дополнительному электронному поглощению звука и разогреву электронного газа, а передача импульса  $h\omega/c$  (где  $\omega$  – частота звука) – к возникновению тока или ЭДС в металле или в полупроводнике – *акустоэлектрический эффект* (рис. 1.11) – в направлении распространения звука (*эффект увлечения*). Кроме изменения электропроводности, АЭВ изменяет теплоемкость и теплопроводность.



1 – кристалл CdS; 2 – металлические электроды; 3 – звукопроводы; 4 – излучающие преобразователи; 5 – приёмные преобразователи; 6 – измерительный прибор

Рисунок 1.11. Схематическое изображение механизма возникновения акустоэлектрического эффекта

Механизм АЭВ связан с природой кристаллов. В ионных кристаллах имеет место ионное взаимодействие: акустическая волна смещает ионы из положения равновесия, возникают ионный ток и поле, действующее на электроны проводимости. В пьезополупроводниковых соединениях АПБVI (CdS, CdSe, ZnS, ZnO), АПБV (InSb, GaAs) и других происходит пьезоэлектрическое взаимодействие – деформация этих кристаллов сопровождается появлением электрического поля и наоборот.

В ионных кристаллах вследствие несовпадения центров положительных и отрицательных ионов имеется электрический момент и в отсутствие внешнего электрического поля. Однако эта поляризация обычно не проявляется, так как она компенсируется зарядами на поверхности.

При деформации кристалла положительные и отрицательные ионы решетки смещаются друг относительно друга, и поэтому изменяется электрический момент кристалла. Такое изменение электрического момента проявляется в пьезоэлектрическом эффекте (рис. 1.12). От механизма АЭВ зависит значение электронного поглощения УЗ- волны. Оно максимально в пьезоэлектриках.

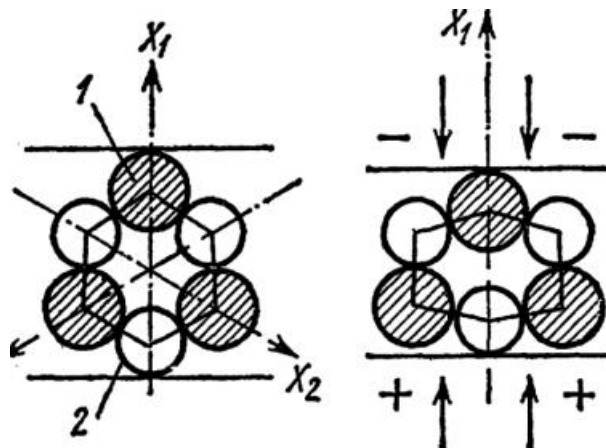


Рисунок 1.12. Возникновение пьезоэлектрического эффекта в кварце. Здесь схематически показаны проекции положительных ионов Si

(заштрихованные кружки) и отрицательных ионов O (светлые кружки) в плоскости, перпендикулярной к оптической оси Z

Акустоэлектронные устройства позволяют решать важные задачи в радиолокации, технике дальней связи, системах автоматического управления, вычислительных устройствах, связанных с разнообразными видами преобразования сигнала: *во времени, по частоте, фазе, амплитуде* и др.

## 1.6 Магнитные свойства.

Магнитные свойства веществ обязаны своим происхождением магнитным моментам, возникающим при движении электронов и ядер. Магнитные моменты ядер примерно в тысячу раз меньше, чем магнитные моменты электронов. Поэтому промышленное значение имеют магнитные свойства, связанные с движением электронов, которым и будет ниже уделено основное внимание. Магнитные свойства, определяемые движением ядер, имеют большое значение в научно-исследовательских целях.

Существует два основных вида движения электронов, приводящих к возникновению магнитных моментов: *орбитальное* (по орбите вокруг ядра) и *спиновое* (вокруг собственной оси). Соответственно различают орбитальный и спиновый магнитные моменты. Электрон, движущийся по орбите в атоме, эквивалентен замкнутому контуру с **орбитальным током**:

$$I = e v, \quad (1.30)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $v$  – частота его вращения по орбите. Орбитальному току соответствует орбитальный магнитный момент электрона  $P_m$ :

$$P_m = IS\vec{n} = \frac{eV}{2\pi r} \quad (1.31)$$

где  $S$  – площадь орбиты,  $\vec{n}$  – единичный вектор нормали к  $S$ ,  $\vec{v}$  – скорость электрона.

Кроме того, электрон обладает **собственным моментом импульса**  $L_{eS}$ , который называется **спином электрона**:

$$L_{eS} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar, \quad (1.32)$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж/с – постоянная Планка.

Спину электрона  $L_{eS}$  соответствует **спиновый магнитный момент** электрона  $P_{Ms}$ , направленный в противоположную сторону:

$$P_{Ms} = \gamma_S L_{eS}, \quad (1.33)$$

где  $\gamma_s$  - гиромагнитное отношение спиновых моментов:  $\gamma_s = -\frac{e}{m}$ .

Проекция спинового магнитного момента электрона на направление вектора индукции магнитного поля может иметь только одно из следующих двух значений:

$$P_{mSB} = \mp \frac{e\hbar}{2m} = \mp \mu_B, \quad (1.34)$$

где  $\mu_B$  – квантовый магнитный момент электрона – *магнетон Бора*.

По характеру взаимодействия магнитных моментов с внешним полем различают следующие типы магнетизма: *диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм* (рис. 1.13)

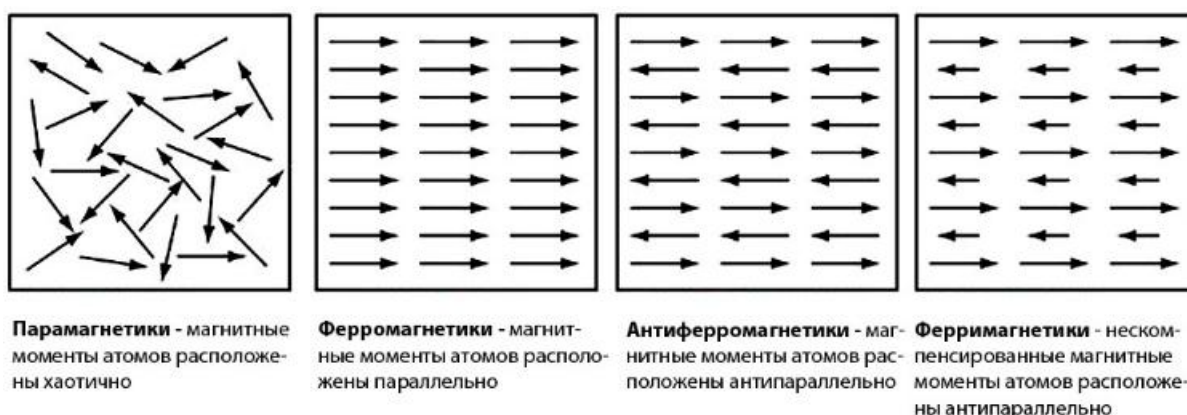


Рисунок 1.13. Ориентация магнитных моментов соседних атомов при 0 К в веществах с магнетизмом разного типа.

Под *намагниченностью* вещества понимают магнитный момент его единицы объема, образовавшийся под действием внешнего магнитного поля напряженностью  $\mathbf{H}$ . Способность вещества намагничиваться полем  $\mathbf{H}$  характеризуется *магнитной восприимчивостью*  $\chi$  (в системе СИ  $\chi$  – безразмерная величина):

$$\mathbf{J} = \mathbf{H} \quad \text{или} \quad \mathbf{J} = \chi \mathbf{H} \quad (1.35)$$

Результирующее магнитное поле в веществе, являющееся суммой  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{J}$ , называется *магнитной индукцией*  $\mathbf{B}$ . Аналогично вектору электрической индукции  $\mathbf{D}$ , величина  $\mathbf{B}$  связана с напряженностью внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  и намагниченностью вещества  $\mathbf{J}$  соотношением

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + \mathbf{J}. \quad (1.36)$$

Способность вещества менять свою индукцию  $\mathbf{B}$  при воздействии внешнего поля  $\mathbf{H}$  характеризуется *магнитной проницаемостью*  $\mu$ :

$$B = \mu H. \quad (1.37)$$

Зависимости  $J$ , а также  $B$  и, следовательно,  $\mu$  от  $H$  нелинейные. Предел значения  $\mu$  при напряженности  $H$ , стремящейся к нулю, называется *начальной магнитной проницаемостью*  $\mu_n$ . В образцах конечных размеров из-за размагничивающего поля от магнитных полюсов на концах образца величина  $\mu$  меньше, чем  $\mu$  собственно вещества этих образцов и, тем меньше, чем меньше эти размеры.

**Диамагнетизм.** Под диамагнетизмом понимают способность вещества намагничиваться во внешнем магнитном поле навстречу этому полю. Физическая природа диамагнетизма связана с тем, что при внесении тела в магнитное поле в электронной оболочке каждого атома вследствие закона электромагнитной индукции возникают индуцированные круговые токи (добавочное круговое движение электронов). Эти токи создают в атоме индуцированный магнитный момент, направленный, согласно правилу Ленца, противоположно внешнему магнитному полю.

Поэтому диамагнитная восприимчивость  $\chi_d$  – *величина отрицательная*. В этом принципиальное отличие диамагнетизма от всех других типов магнетизма. Основной вклад в диамагнетизм вносят внешние электроны. Диамагнетизмом обладают все без исключения вещества. Но преобладающим видом магнетизма он является только в веществах с заполненными электронными оболочками: инертных газах, ионах типа  $Na^+$ ,  $Cl^-$  полупроводниках (Ge, Si, Se и др.). Намагниченность, связанная с диамагнетизмом, в общем случае по абсолютной величине значительно меньше, чем образованная другими видами магнетизма. Так, по порядку величины  $\chi_d = 10^{-5} - 10^{-6}$ .

**Парамагнетизм.** Парамагнетизм – это свойство тела намагничиваться во внешнем поле  $H$  в направлении поля. Следовательно, парамагнитная восприимчивость – *величина положительная*. Поэтому парамагнитные тела притягиваются к полюсам магнита, тогда как диамагнитные отталкиваются. Суммарная намагниченность парамагнетиков равна сумме внешнего и внутреннего полей. Особенностью парамагнитных тел является наличие у их атомов собственных магнитных моментов (орбитального и спинового), но в силу межатомного взаимодействия магнитные орбитальные моменты двух спаренных электронов поглащают друг друга. В результате все заполненные электронные оболочки и орбитали имеют нулевой орбитальный магнитный момент и не дают вклада в парамагнитные свойства. Поэтому парамагнетизм обнаруживается только от неспаренных валентных электронов – электронов проводимости. Спиновые моменты не испытывают такого воздействия кристаллического поля, и поэтому их вклад в магнитный момент атома в твердых телах значителен. В отсутствие внешнего поля за счет энергии теплового движения магнитные моменты атомов ориентированы беспорядочно, в результате чего намагниченность парамагнетиков в подобных условиях равна нулю. Этим они и отличаются от ферромагнетиков.

При приложении внешнего поля  $H$  магнитные моменты атомов

ориентируются преимущественно по полю. С увеличением  $\mathbf{H}$  намагниченность парамагнетиков растет по закону  $\mathbf{J} = \kappa_{\text{п}}\mathbf{H}$ , где  $\kappa_{\text{п}}$  – магнитная восприимчивость 1 см<sup>3</sup> вещества (для парамагнетиков  $\kappa_{\text{п}} = 10^{-7} - 10^{-4}$ ). Если поле  $\mathbf{H}$  очень велико, то все магнитные моменты будут ориентированы по полю и наступит магнитное насыщение. С повышением температуры при неизменном  $\mathbf{H}$  возрастает дезориентирующее действие теплового движения и в простейшем случае  $\kappa_{\text{п}}$  убывает по закону Кюри:

$$\kappa_{\text{п}} = \frac{N\mu_{\text{в}}\mu_{\text{а}}^2}{3kT} = \frac{C}{kT}, \quad (1.38)$$

где  $N$  – полное число  $a^k$  парамагнитных атомов в 1 моле вещества;  $\mu_{\text{в}}$  – магнитная проницаемость в вакууме;  $\mu_{\text{а}}$  – магнитный момент атома;  $k$  – постоянная Больцмана;  $C$  – константа.

В веществах, в которых нет электронов проводимости, магнитные моменты электронных оболочек атомов скомпенсированы, и магнитным моментом обладает лишь ядро. В таких веществах парамагнетизм очень мал ( $10^{-9} - 10^{-12}$ ) и может наблюдаться лишь при сверхнизких температурах ( $T = 0,1$  К). Исследования парамагнитных свойств с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяют определять магнитные моменты отдельных атомов, ионов, молекул, ядер, изучать строение отдельных молекул и комплексов, осуществлять тонкий структурный анализ материалов. Для этого используется резкое размагничивание парамагнетиков в условиях теплоизоляции (адиабатически), при котором спины приобретают хаотическую ориентацию, сопровождающуюся понижением температуры, – так называемое **магнитное охлаждение**.

**Ферромагнетизм.** Ферромагнетизм, как и парамагнетизм, связан со спиновыми магнитными моментами электронов. Но в отличие от парамагнетиков в ферромагнетиках имеются отдельные микрообласти (домены), в которых ниже определенной температуры – *температура Кюри*  $T_c$  – спиновые моменты всех атомов таких областей (доменов) одинаково ориентированы и в отсутствие внешнего магнитного поля. Таким образом, *домен* представляет собой микрообласть (размером порядка микрометра), самопроизвольно намагниченную до насыщения при температуре ниже температуры Кюри  $T_c$ .

В отсутствие внешнего поля векторы намагниченности разных доменов ориентированы так, что их моменты взаимно компенсируются. При наложении внешнего магнитного поля векторы намагничивания всех доменов постепенно переориентируются вдоль поля. По завершении этого процесса (в полях от 1 до 800 кА/м) достигаются предельные значения намагниченности  $J_s$  (намагниченность насыщения) и индукции  $B_T$ . Значение  $J_s$  максимально при  $T = 0$  К. С повышением температуры  $J_s$  уменьшается и при  $T = T_c$  становится равной нулю. Ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние.

Для никеля температура Кюри равна 360 °С. Если подвесить образец никеля вблизи пламени горелки так, чтобы он находился в поле сильного постоянного магнита, то ненагретый образец может располагаться горизонтально, сильно притягиваясь к магниту (рис. 1.14).

По мере нагрева образца и достижения температуры  $T > T_c$  ферромагнитные свойства у никеля исчезают и образец никеля падает. Остыв до температуры ниже точки Кюри, образец вновь притянется к магниту. Нагревшись, вновь падает и т. д. Эти периодические колебания будут продолжаться все время, пока горит свеча или горелка.

Возникновение доменов обусловлено следующим: обменное взаимодействие понижает энергию соседних атомов, но одновременно увеличивает суммарный магнитный момент объема ферромагнетика и магнитостатическую энергию (магнитное поле, распространенное в окружающее пространство). Минимизация общей магнитной энергии и достигается за счет разбиения магнетика на домены.

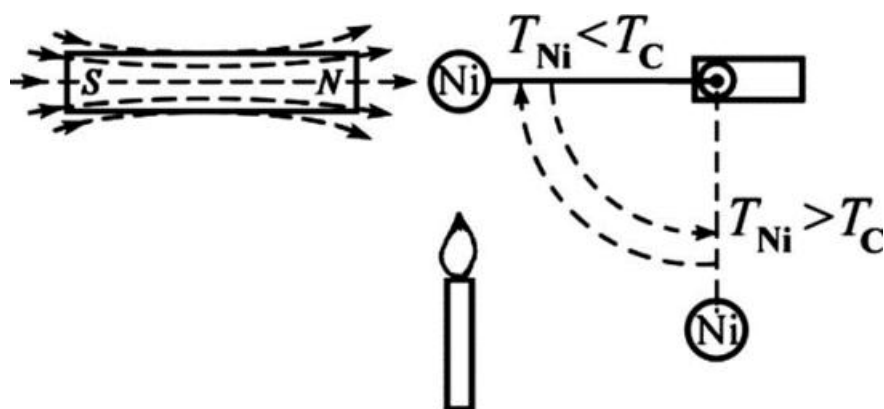


Рисунок 1.14. Зависимость намагниченности ферромагнетика от температуры

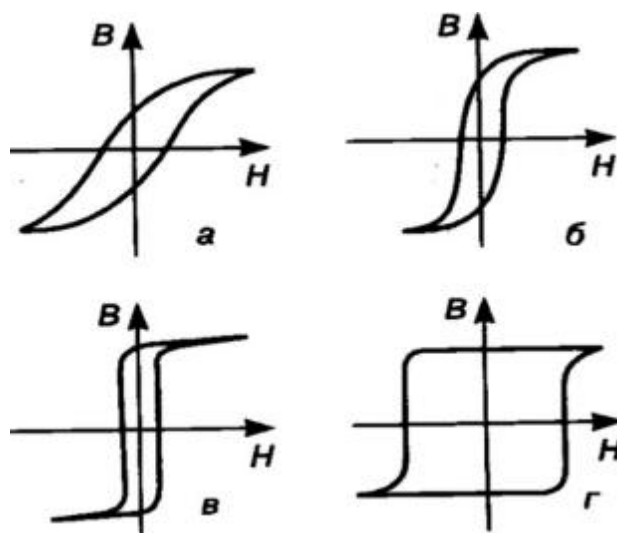
Для спонтанного намагничивания ферромагнетика должны соблюдаться два условия: 1) наличие нескомпенсированных спинов на  $d$ - или  $f$ -подоболочках; 2) отношение расстояния между соседними атомами (межатомного расстояния)  $a$  к диаметру  $d$  электронной подоболочки с нескомпенсированными спинами должно быть в пределах  $a/d = 2-5$ . Этим требованиям удовлетворяют только некоторые металлы переходных групп.

В некоторых твердых телах при отношении  $a/d < 2$  обменное взаимодействие приводит при определенных температурах (ниже **температуры Нееля**  $T_N$ ) к антипараллельному расположению соседних спинов, т. е. к **антиферромагнетизму**. При отношении  $a/d > 5$  обменное взаимодействие в пределах домена ослабляется, упорядоченность в ориентировке спинов отсутствует. Состояние тела становится **парамагнитным**.

К числу важнейших характеристик магнитных материалов, во многом определяющих области их применения, относится форма предельной петли гистерезиса. Ферромагнетики с узкой петлей гистерезиса и низкой коэрцитивной силой ( $H_c < 2,4 - 4,0$  кА/м) называют **магнитно-мягкими**, а с



высокой ( $H_c > 4$  кА/м) – магнитно- твердыми. При необходимости максимального снижения магнитных потерь  $H_c$  не должна превышать нескольких десятков ампер на метр. В зависимости от химического и фазового составов магнитных материалов, технологии их изготовления, петли гистерезиса могут иметь различную форму (рис. 1.15). Материалы с прямоугольной и квадратной формой петли гистерезиса используют в элементах памяти электронных схем.



*a* – пологая; *б* – крутая; *в* – прямоугольная; *г* – квадратная  
Рисунок 1.15. Основные разновидности петель гистерезиса:

**Магнитострикция.** Магнитное взаимодействие электронов вызывает также изменение межатомных расстояний и соответственно, размеров и формы тела, названное *магнитострикцией*. Это явление связано с изменением магнитных и обменных сил и сложно зависит от напряженности поля и электронной структуры: валентных электронов, кристаллографического направления, примесей и других факторов. В ферромагнетиках и ферримагнетиках магнитострикция достигает значительных величин. Относительное удлинение в них может иметь значения  $\Delta l/l = 10^{-5} - 10^{-3}$ . Наибольшей магнитострикцией обладают некоторые редкоземельные металлы. Так, у диспрозия  $\Delta l/l = 1,2 \cdot 10^{-3}$ , что в 30 раз больше, чем у никеля. Магнитострикция разных материалов может различаться не только абсолютной величиной, но и знаком изменения размеров.

Магнитострикция находит широкое применение в ультразвуковых генераторах и приемниках ультразвука, линиях задержки, фильтрах и стабилизаторах частоты в радиотехнических устройствах и др. С магнитострикцией не следует смешивать другое явление: изменение намагниченности ферромагнитного тела при деформации – *магнитоупругий эффект*. Одновременным воздействием деформации и намагничивания можно варьировать значение  $H_c$ , чтобы облегчать или затруднять намагничивание, а также изменять форму петли гистерезиса.

## 1.7 Механические свойства

К механическим свойствам относятся *прочность, твердость, вязкость, упругость, пластичность и хрупкость*. Смысл этих понятий лучше всего можно уяснить с помощью кривых напряжение ( $\sigma$ ) – деформация ( $\epsilon$ ), получаемых экспериментально при испытании растяжением (рис.1.16) или реже, одноосным сжатием. Каждая такая кривая  $\sigma = f(\epsilon)$  строится при постоянной заданной температуре.

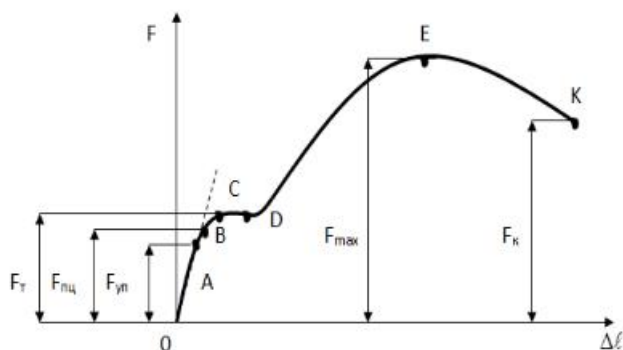


Рисунок 1.16. Статические испытания металла на растяжение

**Прочность** — это способность материала сопротивляться разрушающему воздействию внешних сил.

**Твердость** — это способность материала сопротивляться внедрению в него другого, более твердого тела под действием нагрузки.

**Вязкостью** называется свойство материала сопротивляться разрушению под действием динамических нагрузок.

**Упругость** — это свойство материалов восстанавливать свои размеры и форму после прекращения действия нагрузки.

**Пластичностью** называется способность материалов изменять свои размеры и форму под действием внешних сил, не разрушаясь при этом.

**Хрупкость** — это свойство материалов разрушаться под действием внешних сил без остаточных деформаций.

Совокупность этих свойств вещества, удовлетворяющих определенные потребности в соответствии с назначением, называется **качеством материала**. Уровень качества определяется соответствующими **показателями**, представляющими собой количественную характеристику одного или нескольких свойств материалов, которые определяют их качество применительно к конкретным условиям изготовления и использования.

Механические свойства твердых тел характеризуют способность материала сопротивляться деформации (упругой и пластической) и разрушению. **Деформация** (от лат. *Deformatio* – искажение) – изменение взаимного положения частиц тела, связанное с их перемещением относительно друг друга. Деформация представляет собой результат изменения межатомных расстояний и перегруппировки блоков атомов. Обычно деформация

сопровождается изменением величин межатомных сил, мерой которого является *упругое механическое напряжение*. Таким образом, механические свойства твердого тела определяются типом химической связи, электронным строением, атомной структурой (включая текстуру), фазовым состоянием, типом и концентрацией структурных дефектов, наличием и характером ближнего порядка (в случае аморфных тел). Для металлов, которые в основном (90 %) применяются как конструкционные материалы, эти свойства являются главными. Но и для большинства полупроводников и диэлектриков (в виде слитков и особенно многослойных композиций) эти свойства важны при резке слитков, при использовании их в приборных структурах, в первую очередь в структурах, работающих в условиях ударных нагрузок, температурных градиентов, знакопеременных макронапряжений. Кроме того, изучение механических свойств позволяет получить ценную информацию о природе и состоянии материалов, поведении в них примесей и дефектов, что может быть использовано для диагностических целей.

### 1.8 Другие свойства материалов

(физические, химические, эксплуатационные, технологические)

При статических испытаниях на растяжение определяют величины, характеризующие прочность, пластичность и упругость материала. Испытания производятся на цилиндрических (или плоских) образцах с определенным соотношением между длиной  $l_0$  и диаметром  $d_0$ . Образец растягивается под действием приложенной силы  $P$  до разрушения. Внешняя нагрузка вызывает в образце напряжение и деформацию.

*Напряжение* — это отношение силы  $P$  к площади поперечного сечения  $F$ ,

$$\sigma = \frac{P}{F} \text{ МПа.} \quad (1.39)$$

*Деформация* характеризует изменение размеров образца под действием нагрузки, %:  $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \cdot 100\%$ , где:  $l$  — длина растянутого образца;  $l_0$  — начальная длина образца. Деформация может быть *упругой* (исчезающей после снятия нагрузки) и *пластической* (остающейся после снятия нагрузки). При испытаниях строится диаграмма растяжения, представляющая собой зависимость напряжения от деформации. После проведения испытаний определяются следующие характеристики механических свойств.

Предел упругости  $\sigma_y$  — это максимальное напряжение, при котором в образце еще не возникают пластические деформации.

Предел текучести  $\sigma_T$  — это напряжение, соответствующее площадке текучести на диаграмме растяжения (рис. 1.16). Если на диаграмме нет площадки текучести (что наблюдается для хрупких материалов), то определяют *условный предел текучести*  $\sigma_{0,2}$  - напряжение, вызывающее пластическую деформацию, равную 0,2%.

Предел прочности (или временное сопротивление)  $\sigma_b$  — это напряжение,

отвечающее максимальной нагрузке, которую выдерживает образец при испытании.

Относительное удлинение после разрыва  $\delta$  — отношение приращения длины образца при растяжении  $l_k$  к начальной длине  $l_0$ , %:

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100\%, \quad (1.40)$$

где  $l_k$  — длина образца после разрыва.

Относительным сужением после разрыва  $\psi$  называется уменьшение площади поперечного сечения образца, отнесенное к начальному сечению образца, %:

$$\psi = \frac{F_0 - F_k}{F_k} \cdot 100\%, \quad (1.41)$$

где  $F_k$  — площадь поперечного сечения образца в месте разрыва. Относительное удлинение и относительное сужение характеризуют пластичность материала.

Твердость металлов измеряется путем вдавливания в испытуемый образец твердого наконечника различной формы. Существует несколько методов определения твердости:

Метод Бринелля основан на вдавливании в поверхность металла стального закаленного шарика под действием определенной нагрузки. После снятия нагрузки в образце остается отпечаток. Число твердости по Бринеллю НВ определяется отношением нагрузки, действующей на шарик, к площади поверхности полученного отпечатка.

Метод Роквелла основан на вдавливании в испытуемый образец закаленного стального шарика диаметром 1,588 мм (шкала В) или алмазного конуса с углом при вершине  $120^\circ$  (шкалы А и С). Вдавливание производится под действием двух нагрузок — предварительной равной

100 Н и окончательной равной 600, 1000, 1500 Н для шкал А, В и С соответственно. Число твердости по Роквеллу HRA, HRB и HRC определяется по разности глубин вдавливания.

В методе Виккерса применяют вдавливание алмазной четырехгранной пирамиды с углом при вершине  $136^\circ$ . Число твердости по Виккерсу HV определяется отношением приложенной нагрузки к площади поверхности отпечатка.

Ударная вязкость определяется работой  $A$ , затраченной на разрушение образца, отнесенной к площади его поперечного сечения  $F$ ; Дж/м<sup>2</sup>:

$$KC = \frac{A}{F}. \quad (1.42)$$

Испытания проводятся ударом специального маятникового копра. Для испытания применяется стандартный надрезанный образец, устанавливаемый

на опорах копра. Маятник определённой массы наносит удар по стороне, противоположной надрезу.

**Технологические свойства** определяют способность материалов подвергаться различным видам обработки. К технологическим свойствам относятся:

*литейные свойства* характеризуются способностью металлов и сплавов в расплавленном состоянии хорошо заполнять полость литейной формы и точно воспроизводить ее очертания (жидкотекучестью), величиной уменьшения объема при затвердевании (усадкой), склонностью к образованию трещин и пор, склонностью к поглощению газов в расплавленном состоянии;

*ковкость* — это способность металлов и сплавов подвергаться различным видам обработки давлением без разрушения;

*свариваемость* определяется способностью материалов образовывать прочные сварные соединения;

*обрабатываемость резанием* определяется способностью материалов поддаваться обработке режущим инструментом.

**К физическим свойствам** материалов относятся плотность, температура плавления, электропроводность, теплопроводность, магнитные свойства, коэффициент температурного расширения и другие.

*Плотностью* называется отношение массы однородного материала к единице его объема. Это свойство важно при использовании материалов в авиационной и ракетной технике, где создаваемые конструкции должны быть легкими и прочными.

*Температура плавления* — это такая температура, при которой металл переходит из твердого состояния в жидкое. Чем ниже температура плавления металла, тем легче протекают процессы его плавления, сварки и тем они дешевле.

*Электропроводностью* называется способность материала хорошо и без потерь на выделение тепла проводить электрический ток. Хорошей электропроводностью обладают металлы и их сплавы, особенно медь и алюминий. Большинство неметаллических материалов не способны проводить электрический ток, что также является важным свойством, используемым в электроизоляционных материалах.

*Теплопроводность* — это способность материала переносить теплоту от более нагретых частей тел к менее нагретым. Хорошей теплопроводностью характеризуются металлические материалы.

*Магнитными свойствами* — способность хорошо намагничиваться под действием внешнего магнитного поля. Такими свойствами обладают только железо, никель, кобальт и их сплавы.

*Коэффициенты линейного и объемного расширения* характеризуют способность материала расширяться при нагревании. Это свойство важно учитывать при строительстве мостов, прокладке железнодорожных и трамвайных путей и т.д.

**Химические свойства** характеризуют склонность материалов к

взаимодействию с различными веществами и связаны со способностью материалов противостоять вредному действию этих веществ. Способность металлов и сплавов сопротивляться действию различных агрессивных сред называется *коррозионной стойкостью*, а аналогичная способность неметаллических материалов — *химической стойкостью*.

**К эксплуатационным (служебным) свойствам** относятся жаростойкость, жаропрочность, износостойкость, радиационная стойкость, коррозионная и химическая стойкость и другие.

*жаростойкость* характеризует способность металлического материала сопротивляться окислению в газовой среде при высокой температуре;

*жаропрочность* характеризует способность материала сохранять механические свойства при высокой температуре;

*износостойкость* — это способность материала сопротивляться разрушению его поверхностных слоев при трении;

*радиационная стойкость* характеризует способность материала сопротивляться действию ядерного облучения.

### **Контрольные вопросы.**

1. В чем различие между аморфными и кристаллическими материалами? Приведите примеры каждого из них.
2. Чем отличается ионный тип связи от ковалентной?
3. Какие параметры влияют на прочность химической связи в твердых телах?
4. В чем заключается принцип Паули?
5. Как квантовая теория классифицирует твердые тела в соответствии с их электрическими свойствами?
6. В чем заключается отличие полупроводников от диэлектриков?
7. Какими механизмами обусловлена температурная зависимость электропроводности в проводниках и полупроводниках?
8. Какие существуют механизмы переноса тепла в твердых телах?
9. Что такое нормальные колебания и фононы?
10. Почему теплоемкость твердых тел, обладающих сложной кристаллической решеткой, хуже описывается теорией Дебая по сравнению с телами с простой решеткой?
11. Какие существуют термоэлектрические явления? Опишите принцип действия термопары.
12. Что такое фотоэффект? Какие существуют его разновидности?
13. Какие существуют разновидности люминесценции по механизму элементарных процессов в твердых телах?
14. Какие существуют виды взаимодействия акустических волн с веществом? Каково практическое применение этих явлений?
15. Чем определяются магнитные свойства веществ? Каковы основные магнитные характеристики веществ?
16. Какие магнитные характеристики ферромагнитных материалов являются структурно зависимыми?

17. В каких случаях может наблюдаться прямоугольная петля гистерезиса?
18. Какими магнитными характеристиками должны обладать ферромагнитные материалы для сердечников трансформаторов, магнитных экранов, постоянных магнитов, магнитных носителей информации?
19. Какие можно выделить основные механические свойства материалов и чем они обусловлены?
20. Что такое твердость, какие основные методы ее определения?
21. Назовите атомные спектральные методы анализа и их основные принципы.
22. Перечислите основные источники возбуждения атомов, используемые в спектральных методах анализа вещества.
23. Основные типы и принципы работы масс-спектропии и масс-анализаторов.
24. Характеристическое излучение и закон Мозли.
25. Источники первичного излучения в флуоресцентном анализе. Методы детектирования характеристического излучения.
26. Задачи и возможности рентгеноструктурного анализа.
27. Что подразумеваются под пределом упругости и пределом прочности материала?
28. Каковы основные виды разрушения материалов?

## 2. ТЕРМОДИНАМИКА В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

### 2.1 Сущность термодинамического метода

Среди многих наук, составляющих базис теоретических основ металловедения и материаловедения, главенствующее место занимает физическая химия многокомпонентных систем и, прежде всего, термодинамика. Термодинамика изучает поведение и свойства больших, макроскопических тел, называемых так же системами. При термодинамическом подходе исследователь абстрагируется от дискретной сущности вещества и конкретных путей перехода и все основные законы (начала) поведения макросистем устанавливаются экспериментально. Такая концепция сплошной среды, в которой отказываются от излишней детализации явлений (т.е. от строгого описания поведения всех частиц, составляющих макросистему), открывает реальный путь для практических вычислений. Связано это с тем, что здесь требуется значительно меньшее число исходных феноменологических констант, но можно получить ответы на весьма важные для технолога вопросы, а именно:

*-при каких условиях – температуре, давлении, начальных количествах исходных веществ – можно получить (синтезировать) требуемое вещество?*

*-каковы будут энергетические затраты на получение необходимого материала?*

*-какая часть исходных компонентов превратится в требуемый материал? Каков будет термодинамический выход процесса получения требуемого материала?*

*-будет ли устойчив какой-либо материал (вещество) при эксплуатации в требуемых условиях: температуре, давлении, химическом составе окружающей среды? Можно ли его использовать как стойкий конструкционный материал?*

*-если материал подвержен физико-химическому воздействию окружающей среды, то какие продукты и в какой пропорции образуются в результате такого воздействия?*

Главным предметом рассмотрения в термодинамике являются состояния, при которых в системе отсутствуют потоки энергии и массы. Поэтому никакие параметры системы не изменяются со временем. Про тело (систему), находящееся в таком состоянии, говорят, что оно находится в состоянии *термодинамического равновесия*, или просто равновесия. Термодинамика дает ответ на вопрос, какими будут параметры и свойства системы в равновесном состоянии. Термодинамическое равновесие – предельное состояние, к которому стремится термодинамическая система, подвергнутая некоторому воздействию, а затем полностью изолированная от внешней среды. Такая система называется *замкнутой*. В равновесном состоянии в каждой точке замкнутой системы устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие. В ней больше не происходят процессы выравнивания температуры, давления, концентраций. Не происходят в ней так же химические реакции.

Сравнение двух состояний (начального и конечного) дает в термодинамике ответ на вопрос: какие изменения под влиянием внешнего воздействия произойдут в системе при переходе ее из одного состояния в другое? Но термодинамика не дает ответа на вопрос, каким образом, каким путем и с какой скоростью система перейдет из одного состояния в другое. Это – принципиальное ограничение термодинамики как науки, возникающее из сущности термодинамического метода, из-за отказа рассмотрения индивидуального поведения отдельных частиц. Термодинамическая система является, конечно, и некоторой механической системой. Поэтому ее состояние должно характеризоваться параметрами, известными из обычной механики, например, объемом, массой, энергией и др.

Закон сохранения энергии – фундаментальный закон природы – считается *первым законом термодинамики* как индуктивной науки, одного из разделов теоретической физики. В химической термодинамике рассматриваются взаимные переходы и законы сохранения тепловой, механической и химической (по своей сути кулоновской) энергии, не затрагивая ядерные и некоторые другие физические явления. Законы термодинамики описывают процессы получения и очистки металлов, выплавку сплавов, создание композитов, взаимодействие материалов между собой и с окружающей средой, поскольку все они происходят за счет установления фазовых и/или химических равновесий. Фазовые равновесия типа «*твердое тело – пар*» и «*жидкость – пар*» используются в процессах очистки за счет сублимации твердых веществ, дистилляции и ректификации жидкостей. Равновесие «*жидкость – твердое*



*тело*» используется при необходимости в очень глубокой очистке веществ, а также для выращивания крупных монокристаллов из расплавов.

Возможность наступления равновесия типа *«твердое – твердое»* требуется учитывать при решении материаловедческих задач о термической стабильности фазового состава и взаимного сосуществования композиционных составляющих конструкционного материала во время эксплуатации. Процессы, в которых протекают химические реакции, образуют группу химико-металлургических процессов. К ним относятся, например, процессы получения чистых металлов термической диссоциацией галогенидов, создание монокристаллических, защитных и ориентированных (имеющих текстуру) покрытий и других композиций из парогазовой фазы. Материаловедческие проблемы коррозионной устойчивости металлов и сплавов в условиях эксплуатации или в аварийных условиях так же могут плодотворно решаться с помощью численного исследования процессов установления химических равновесий в сложных многокомпонентных многофазных системах.

## 2.2 Основные понятия термодинамики

*Термодинамические величины, системы, процессы.* Термодинамика изучает поведение выделенных каким-либо способом (физически или логически) больших (макроскопических) частей материального мира, содержащих огромное число атомов, называемых *системами*. Остальная часть мирового пространства называется окружающей средой, внешней средой или просто средой. Каждый момент времени система находится в некотором состоянии, которое характеризуется набором термодинамических величин, определяемых из опыта и имеющих численные характеристики. Часто их так же называют *термодинамическими параметрами*. Используются они для прикладных расчетов, для теоретического определения изменений, которые произойдут в системе самопроизвольно или под влиянием внешнего воздействия со стороны окружающей среды.

В термодинамике особое внимание уделяется статическому состоянию, при котором в системе отсутствуют макроскопические потоки энергии и массы. Это – состояние, когда никакие термодинамические параметры системы не меняются со временем, ибо в ней не происходит никаких макроскопических явлений. В то же время микроскопические явления – движение атомов и молекул, их взаимопревращения (с сохранением среднего числа частиц каждого сорта) продолжают. Про тело, находящееся в таком макроскопически неизменном состоянии, говорят, что оно находится в состоянии *термодинамического равновесия, динамического равновесия* или, чаще всего, просто равновесия.

Экспериментально установлено, что термодинамическое равновесие – предельное состояние, к которому самопроизвольно и необратимо стремится система, полностью отделенная от внешней среды. То есть система изолирована так, чтобы она не обменивалась с окружающей средой ни теплом, ни работой, ни веществом. Такие термодинамические системы называются

*изолированными.* Все другие системы, тем или иным образом взаимодействующие с окружающей средой, будут *неизолированными.* По характеру или способу материального обмена неизолированные термодинамические системы подразделяются на несколько типов. Если система окружена массонепроницаемой стенкой, не обменивается с окружающей средой веществом (массой), то она называется *закрытой.* В таких системах выполняется закон сохранения массы, что и используется при термодинамических расчетах. Конкретная форма записи закона сохранения массы зависит от характера внутренних процессов. Если система ограничена теплонепроницаемой стенкой, то она не может обмениваться с окружающей средой теплом, и называется *адиабатической.* Если система имеет жесткую недеформируемую стенку, то она сохраняет постоянный объем и поэтому не обменивается с окружающей средой механической работой. Такие системы называются *изохорными.*

В адиабатических и изохорных системах в том или ином виде выполняется закон сохранения энергии. Конкретная форма записи этого закона зависит от характера как внутренних, так и внешних процессов. В свете сказанного изолированные системы могут быть охарактеризованы как закрытые *изохорно-адиабатические.* Среди неизолированных систем дополнительно выделяют несколько других важнейших типов. Если система постоянно находится при одной и той же температуре, задаваемой внешней средой (термостатом), то она называется *изотермической.* Температура равновесной системы определяет ее энергию. Если система имеет эластичную деформируемую стенку или движущийся поршень, то внешняя среда задает давление в системе. При сохранении давления постоянным система будет называться *изобарной.*

Возможны и другие комбинации свойств систем. Наиболее часто рассматриваемые в теоретических работах системы с их характеристиками сведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Классификация важнейших типов термодинамических систем по характеру их взаимодействия с окружающей средой

Тип системы	Что сохраняется?	Взаимодействие со средой
Изолированная	Энергия, объем, масса	Полностью отсутствует
Закрытая	Масса	Допускается обмен теплом, энергией и работой
Открытая	Не определено	Допускается обмен массой
Адиабатическая	Не определено	Запрещен теплообмен
Изохорная	Объем	Отсутствует обмен механической работой

Изобарная	Давление	Любое, но при постоянном давлении
Изохронно-изотермическая	Объем и температура	Есть обмен теплом без обмена работой
Изобарно-изотермическая	Давление и температура	Есть обмен теплом и работой

При любом внешнем воздействии на неизолированную систему в ней происходят макроскопические изменения – термодинамический процесс. Если свойства среды будут достаточно долго оставаться постоянными во времени, то неизолированная система так же придет в состояние равновесия. Система вынужденно приобретёт заданные извне определённые термодинамические параметры, приводящие ее в равновесие как внутри себя, так и с окружающей средой. При установлении равновесия различие между изолированной и неизолированной системой исчезнут в том смысле, что в равновесной неизолированной системе все процессы обмена со средой так же исчезнут. Конечно, только на макроуровне.

Во время внешнего воздействия термодинамический процесс в неизолированной системе идет вынужденно. Он несамопроизволен и, в общем случае, выводит систему из состояния равновесия. Заметим, что одновременно в системе будут протекать и самопроизвольные процессы, но направленные уже в сторону установления нового равновесного состояния, против внешнего воздействия, сглаживая его последствия. Такая реакция системы называется *принципом Ле-Шателье–Брауна*. После прекращения внешнего воздействия (изоляции системы) термодинамический процесс продолжается уже только самопроизвольно. Процессы, протекающие самопроизвольно, идут только в одну сторону: они необратимо с конечной скоростью приближают эту вновь изолированную, но пока не равновесную систему, к состоянию термодинамического равновесия. Под *необратимостью* понимается то, что система сама по себе никогда не вернётся в исходное неравновесное состояние. Это – неопровержимый факт, подтверждаемый всем человеческим опытом. Через некоторое время, называемое *временем релаксации*, самопроизвольный необратимый термодинамический процесс в любой изолированной системе практически заканчивается. В каждой её точке устанавливается новое механическое, термическое и химическое равновесие. Зная термодинамические параметры системы в исходном (не обязательно равновесном!) состоянии и используя законы сохранения (массы, энергии, заряда и т.п.) можно провести термодинамический расчёт и определить параметры нового равновесного, и только равновесного, состояния.

Теоретические методы термодинамики позволяют рассчитать параметры и свойства системы в равновесном состоянии. Сравнение двух состояний – произвольного исходного и конечного, обязательно равновесного – дает ответ на вопрос: какие изменения произойдут в системе при переходе ее из одного состояния в другое? Иными словами, в рамках термодинамического метода можно определить, что произойдет и что получится в результате

термодинамического процесса. В этом смысле термодинамические процессы являются вторым (а точнее, важнейшим с прикладной точки зрения) физическим объектом, изучаемым в термодинамике. Но термодинамика не дает ответа, каким образом, каким путем и с какой скоростью система перейдет из исходного состояния в конечное равновесное. Это – принципиальное ограничение термодинамики как науки. Оно возникает из-за того, что в классической термодинамике в явном виде не учитывается дискретная структура материи, а в неявном виде подразумевается, что все частицы материи имеют одинаковую энергию.

### 2.3 Термодинамические параметры

Термодинамическая система является, конечно, и некоторой механической системой. Поэтому ее состояние обязательно должно характеризоваться некоторыми параметрами, известными из обычной механики, прежде всего, массой, объемом, давлением, энергией. Однако в термодинамике имеется определенная специфика в представлении и численном описании этих величин. Массу вещества ( $m$ ) в теоретической термодинамике чаще всего измеряют во внесистемных единицах, а именно в *молях*, и обозначают символом  $n$ . *Модем* вещества называется его количество в граммах, численно равное его молекулярной (атомной) массе  $M$ . Число молей связано с весовыми характеристиками соотношением:

$$n = m / M. \quad (2.1)$$

Характерной особенностью моля является то, что 1 моль любого вещества содержит одно и то же количество частиц (атомов или молекул), а именно  $6,023 \cdot 10^{23}$  – так называемое число Авогадро  $N_A$ . Это и делает моль удобной величиной для проведения сравнительного количественного термодинамического анализа. В растворах и сплавах, как фазах переменного состава, состоящих из многих веществ одновременно, для количественного описания именно состава пользуются относительными (долевыми) массовыми характеристиками – *концентрациями*. Объем ( $V$ ) в термодинамике чаще всего используют в виде удельного молярного объема – объема одного моля вещества. Атомы (или молекулы) каждого вещества в растворах и сплавах находятся в окружении частиц и других компонентов и под их силовым воздействием. Из-за изменившегося по сравнению с чистым веществом силового поля, частицы веществ в растворах изменяют все свои свойства, в том числе и размеры. Поэтому объем одного моля вещества в растворе в общем случае отличается от удельного объема чистого вещества и называется *парциальным молярным объемом*. Давление ( $p$ ) в термодинамике понимается как гидростатическое и применяется без каких-либо особенностей по сравнению с механикой. Отметим только то обстоятельство, что за стандартное давление в прикладной термодинамике выбрана 1 *физическая атмосфера* (атм)

– внесистемная единица:  $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Н/м}^2 \text{ (Па)} = 1,01325 \text{ бар} = 760 \text{ мм рт.ст.}$   
 Давление  $p$  – силовая характеристика. При наличии разности давлений  $\Delta p$  в разных точках термодинамической системы возникает движение материи, причем в виде макроскопических потоков массы и энергии из области с повышенным давлением в сторону пониженного. Равенство давления вдоль всей системы – первое необходимое и реально измеряемое условие установления и существования термодинамического равновесия. Оно так же называется условием механического равновесия. Если через  $r$  обозначить радиус-вектор точек системы, то условие механического равновесия запишется в виде равенства:

$$p_1 = p_2. \quad (2.2)$$

Это означает равенство давлений в двух любых точках системы.

## 2.4 Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики

Слово «энергия» можно найти уже в трудах Аристотеля (IV век до н.э.). И до нашей эры термин «энергия» связывали со способностью совершения механической работы. В технической термодинамике, в развитие механики в рассмотрение включается еще один вид энергии – *тепловая энергия* или тепло  $Q$ . Исторически тепло измеряется в *калориях* (кал). Механическая и тепловая единицы связаны соотношением:

$$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}, \quad (2.3)$$

называемым *механическим эквивалентом теплоты*, впервые численно установленным Р. Майером. Сегодня общеизвестно, что *тепловая энергия есть не что иное, как суммарная кинетическая энергия микрочастиц*. Поэтому, варьируя давление  $p$  и/или объем  $V$  системы, можно изменять энергию термодинамической системы. Совершаемая над ней за счет макроскопического движения механическая работа  $W$  переходит в микроскопическое движение ее частиц – тепло  $Q$ . Французский физик и математик Сади Карно первым пришел к заключению, что тепло есть вид энергии: пропуская тепло через тепловую машину, перераспределяя тепло, можно превратить его в работу. Р. Клаузиус установил, что для получения механической работы недостаточно только перераспределения тепла; необходимо еще и израсходовать некоторое количество тепла, пропорциональное этой работе. Это положение Клаузиус назвал *первым законом термодинамики* – обобщением закона сохранения энергии на тепловые явления: *в изолированных системах сохраняется сумма тепла и работы*. На тепло и работу по отдельности закон сохранения не распространяется.

В химической термодинамике в рассмотрение так же включаются фазовые и химические превращения. Это потребовало еще большей детализации в рассмотрении энергии, включение в рассмотрение еще и энергии химических реакций. Потребовалось и новое определение, уточняющее понятие энергии в термодинамике, и лорд Кельвин ввел понятие

«внутренняя энергия». В современной трактовке под внутренней энергией  $U$  подразумевается та часть полной энергии системы, которая состоит из:

- кинетической энергии всех составляющих ее микрочастиц (молекул, атомов и электронов) – их микроскопического теплового движения: поступательного, вращательного и колебательного; только так внутренняя энергия трактуется в технической термодинамике. Этой составляющей внутренней энергии соответствует ее зависимость от температуры;
- потенциальной энергии взаимодействия частиц между собой – энергии взаимного притяжения в реальных газах, жидкостях, твердых телах, растворах, и, что очень важно, атомов в химических соединениях; так внутренняя энергия рассматривается в классической химической термодинамике. Этой составляющей внутренней энергии соответствует ее зависимость от давления  $p$ , объема  $V$ , а также количества вещества  $n$ ;
- потенциальной энергии, связанной с воздействием на частицы тела внешних сил: поверхностного натяжения, гравитационного, электромагнитного полей и др.;

В принципе, в понятие внутренней энергии, в начальный уровень ее отсчета, можно включить и энергию внутриатомного и внутриядерного взаимодействий. Но обычно этого не делают, так как атомный состав системы не меняется при механических воздействиях и химических превращениях. Для практических целей это несущественно, поскольку в численных расчетах всегда фигурирует только величина изменения внутренней энергии  $\Delta U$ . Ведь за счет совершения механической работы или теплообмена с окружающей средой происходит только изменение внутренней энергии системы. Поэтому первый закон термодинамики как закон сохранения энергии, в конечных разностях записывается так:

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q. \quad (2.4)$$

В термодинамике принято правило знаков, по которому положительными считаются тепло и работа, получаемые системой; если система отдает среде тепло или работу, они считаются отрицательными. При совершении работы над системой ее объем уменьшается:  $Dv < 0$ . Следовательно, по правилу знаков количество работы через давление и изменение объема записывается как

$$+\Delta W = -p \cdot \Delta V.$$

Тогда первый закон термодинамики – закон сохранения энергии (2.4) – можно представить в виде:

$$\Delta U = -p \cdot \Delta V + \Delta Q. \quad (2.5)$$

Из (2.5) следует очень важное свойство внутренней энергии. Если самопроизвольный, неравновесный процесс внутри системы (например, химическая реакция) осуществляется изохорно (при постоянном объеме,  $\Delta V = 0$ ), то при этом не совершается никакой механической работы:

$$\Delta W = -p \cdot \Delta V = -p \cdot 0 = 0.$$

Если при этом процесс идет еще и без теплообмена с окружающей средой ( $\Delta Q = 0$ ), внутренняя энергия системы во время процесса сохраняется ( $\Delta U = 0$ ). Из сказанного следует, что внутренняя энергия не изменяет своего абсолютного значения при осуществлении произвольного кругового процесса – при возвращении системы в исходное состояние, к тем же параметрам  $p, V, n$ . Это очевидно, поскольку при круговом процессе и  $\Delta p$ , и  $\Delta V$ , и  $\Delta Q$  равны нулю. Следовательно, величина внутренней энергии полностью определяется только внутренними параметрами: массой, давлением, объемом, температурой, характеризующими состояние системы. Такие функции, которых в термодинамике несколько (например, это могут быть и уже известные нам  $p, V, n$ ), называются *функциями состояния*. Очень важно отметить, что тепло  $Q$  и работа  $W$  в общем случае не являются функциями состояния. Нельзя говорить отдельно о содержании тепла и работы: количество получаемого тепла и работы являются характеристикой процесса, а не состояния.

Заменив в (2.4) конечные приращения  $\Delta$  на бесконечно малые величины, для дифференциала внутренней энергии получим выражение

$$\delta u = \Delta w + \Delta q, \quad (2.6)$$

которое является наиболее употребительной записью первого закона термодинамики как закона сохранения энергии в дифференциальной форме. Для отражения того факта, что тепло и работа не являются функциями состояния, при обозначении бесконечно малых их количеств в термодинамике используется символ вариации  $\delta$  вместо знака дифференциала  $d$ , что и сделано в выражении (2.6).

## 2.5 Температура. Второй закон термодинамики

Чисто термодинамической величиной, не имеющей аналога в механике, является температура. Она определяется как некоторая феноменологическая (не имеющая теоретического обоснования) величина, позволяющая численно описывать тепловое равновесие между телами. Если два тела (или части одного тела) имеют температуры  $T_1$  и  $T_2$ , то соотношение

$$T_1 = T_2 \quad (2.7)$$

является эмпирическим условием теплового равновесия – условием отсутствия потоков тепла. Условие теплового термодинамического равновесия можно так же записать как постоянство температуры в каждой точке системы:

$$T^{\circ} = \text{const.} \quad (2.7')$$

Условие (2.7) открыто экспериментально Дж. Блеком еще в XVIII веке, до появления термодинамики как науки, и поэтому часто называется *нулевым законом термодинамики*. Так же чисто эмпирически (экспериментально) было установлено, что *тепло (тепловая энергия), всегда переходит от тел с более высокой температурой к телам с более низкой*. Это утверждение – одна из формулировок *второго закона термодинамики*. Температуру измеряют, наблюдая за каким-либо физическим свойством вещества: объемом жидкости, давлением газа, электросопротивлением и др. Так определяется эмпирическая температура. Температура исчисляется в градусах. Абсолютная шкала температуры, которая используется в физике, была предложена лордом Кельвином и поэтому называется *шкалой Кельвина*.

## 2.6 Уравнение состояния

**Уравнение состояния** — соотношение, отражающее для конкретного класса термодинамических систем связь между характеризующими её макроскопическими физическими величинами, такими как температура, давление, объём, химический потенциал, энтропия, внутренняя энергия, энтальпия и др. Уравнения состояния необходимы для получения с помощью математического аппарата термодинамики конкретных результатов, касающихся рассматриваемой системы. Эти уравнения не содержатся в постулатах термодинамики, так что для каждого выбранного для изучения макроскопического объекта их либо определяют эмпирически, либо для модели изучаемой системы находят методами статистической физики. В рамках термодинамики уравнения состояния считают заданными при определении системы. Если изучаемый объект допускает термодинамическое описание, то это описание выполняют посредством уравнений состояния, которые для реальных веществ могут иметь весьма сложный вид.

В классической термодинамике, изучающей механические и химические явления, внутренняя энергия зависит от четырех (и только четырех) первичных простейших физических параметров:

- температуры  $T$ , которая характеризует энергию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул;
- давления  $p$ , от которого зависит расстояние между частицами и, следовательно, энергия межмолекулярного взаимодействия;
- объема  $V$  системы, от которого, также, как и от давления, зависит расстояние между частицами;



- количества  $n$  образующих систему веществ, определяющих энергию как внутримолекулярного, так и межмолекулярного взаимодействия.

Однако из перечисленных четырех факторов независимыми являются только три из них. Связано это с тем, что для любого тела любой системы всегда существует феноменологическое уравнение связи между ними, называемое *уравнением состояния*. Например, для идеального газа, состоящего из частиц нескольких сортов (молекулярных форм), уравнение состояния (другие названия: объединенное уравнение газового состояния; уравнение Менделеева–Клапейрона) сегодня имеет вид:

$$p \cdot V = R \cdot T \cdot \sum n_i, \quad (2.8)$$

где  $n_i$  – количество вещества сорта  $i$  в молях,  $R$  – коэффициент пропорциональности, выравнивающий размерности правой и левой части (2.8). Он называется *газовой постоянной*, ибо он одинаков для всех идеальных газов. Поскольку уравнение состояния как уравнение связи существует всегда, то величины  $p$ ,  $T$ ,  $V$ ,  $n$ , называемые обычно термодинамическими переменными, являются так же и термодинамическими функциями друг от друга. Поскольку уравнение состояния единственно, то каждой триаде значений термодинамических переменных, описывающей произвольное состояние системы, соответствует единственное значение четвертой величины как функции состояния. При достаточно высоких температурах и низких давлениях уравнение (2.8) является хорошим приближением для любого газа. Для реальных тел (реальных газов, жидкостей, твердых тел) уравнения состояния значительно сложнее. В каждом конкретном случае и вид уравнения состояния, и его параметры устанавливаются экспериментально.

**Термодинамическими величинами** называют физические величины, используемые для описания состояний и процессов в термодинамических системах. Термодинамика рассматривает эти величины как некоторые макроскопи-

ческие величины (или макроскопические параметры), присущие системе или процессу в системе, но не связывает их со свойствами системы на микроскопическом уровне рассмотрения. Последнее служит предметом рассмотрения в статистической физике. Переход от микроскопического описания системы к макроскопическому ведёт к радикальному сокращению числа физических величин, необходимых для описания системы. Так, если системой является определенное количество газа, то во внимание принимают только характеризующие систему объём, температуру, давление газа и его массу.

**Энтальпия.** Попробуем уяснить физический смысл и суть понятия *энтальпия*, которое широко используется при расчетах и прогнозировании различных процессов в теплотехнике. Уравнение первого закона термодинамики  $\Delta U = - p \cdot \Delta V + \Delta Q$ , выражающее закон сохранения

энергии в термодинамических процессах, можно преобразовать к следующему виду:

$$dq = du + pdv = du + pdv + vdp - vdp = d(u + pv) - vdp. \quad (2.9)$$

Выражение  $(u + pv)$ , обозначающее элементарную сумму внутренней энергии и произведенной работы, называют *энтальпией* и обозначают буквой  $i$ .

$$i = u + pv. \quad (2.10)$$

Слово *энтальпия* в переводе с греческого означает «нагреваю». Энтальпия тоже является параметром состояния, поскольку составляющие  $u$  и  $pv$  имеют для каждого состояния вполне определенные значения. Тогда первый закон термодинамики можно записать в виде:

$$dq = di - vdp. \quad (2.11)$$

Чтобы понять суть параметра энтальпия газа, представим цилиндр с подвижным поршнем под которым находится  $1 \text{ кг}$  газа под давлением  $p$ , и давление этого газа уравнивается весом поршня  $G$ .

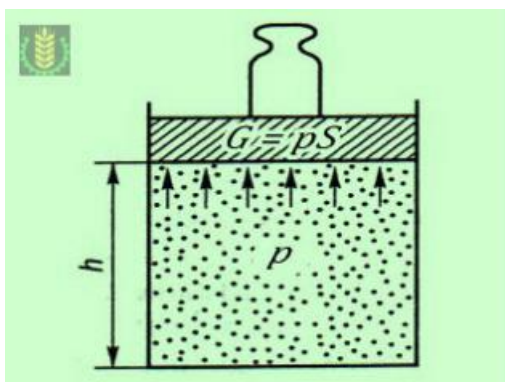


Рис.2.1 К пояснению сущности понятия энтальпии

Поскольку  $G = pS$ , где  $S$  – площадь поршня, то энергия системы будет равна

$$u + Gh = u + pSh, \quad (2.12)$$

где:  $u$  – внутренняя энергия газа;  $Gh = pSh$  – потенциальная энергия груза (поршня), поднятого на высоту  $h$ .

Учитывая, что  $Sh = V$  и приведенное выше определение энтальпии, можно записать, что в данном случае энергия системы равна энтальпии:  $u + pv = i$ .

Подставив в это уравнение значение  $u$  и  $pv$  при температуре  $T$ , а именно:  $u = c_v T$  и  $pv = RT$ , получим:

$$i = c_v T + RT = (c_v + R)T. \quad (2.13)$$

Выражение  $(c_v + T)$  в соответствии с уравнением Майера можно выразить через  $c_p$ :

$$c_p - c_v = R \quad \text{или} \quad c_v + T = c_p. \quad (2.14)$$

Тогда можно записать:  $i = c_p T$ , т.е. энтальпия газа при температуре  $T$  численно равна количеству теплоты, подведенной к рабочему телу при его нагревании от 0К до температуры  $T$  при постоянном давлении.

Существует и другое определение энтальпии – *это количество энергии системы или материального тела, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении.*

Очевидно, что не вся энергия материальных тел, в т. ч. и газов, доступна для преобразования в теплоту. Какая-то часть энергии необходима для поддержания молекулярной структуры тела. Полная энергия, заключенная в материальном теле массой  $m$ , в соответствии с известным уравнением Эйнштейна равна  $E = mc^2$ .

Лишь часть этой энергии можно превратить в тепло, остудив тело до температуры абсолютного нуля, и эта доля полной энергии (*доступной для получения теплоты*) – есть энтальпия. *Не следует забывать, что энтальпия характеризует доступное количество теплоты для конкретного состояния  $pv$ .*

Значение энтальпии различных веществ в разных состояниях приведены в справочниках. Энтальпия используется в вычислениях для определения разницы уровней энергии между двумя состояниями термодинамической системы. Это бывает необходимо для настройки оборудования и определения коэффициента полезного действия процесса.

## 2.7 Энтропия. Третий закон термодинамики.

*Энтропия* - (современное алгебраическое обозначение  $S$ ) является одним из основных понятий в термодинамике. Оно введено немецким физиком Рудольфом Клаузиусом в 1864 г. под названием *приведенной теплоты* – приращением некоторой новой термодинамической функции  $S$ . В переводе с греческого слово "энтропия" означает превращение. Рассмотрим элементарный термодинамический процесс, в ходе которого 1 кг газа обменивается с внешней средой пренебрежительно малым количеством теплоты  $dq$ , при этом его температура  $T$  остается неизменной. На основании первого закона термодинамики можно записать:

$$dq = du + pdv.$$

Разделив обе части этого уравнения на температуру  $T$ , получим:

$$dq/T = du/T + pdv/T.$$

Обозначим соотношение  $dq/T=ds$ . Тогда последнее уравнение запишется в виде:

$$ds = du/T + pdv/T \quad (2.15)$$

**Энтропия  $s$  – это величина, изменение которой  $ds$  в элементарном термодинамическом процессе равно отношению элементарного количества теплоты  $dq$  к постоянной температуре  $T$ .**

Изменение энтропии тела, а не ее абсолютное значение в каких-либо состояниях характеризует количество теплоты, участвующей в термодинамическом процессе. При этом изменение энтропии зависит от параметров газа в начальном и конечном состояниях и не зависит от процесса, по которому изменяется это состояние. Поэтому энтропию можно рассматривать, как параметр состояния рабочего тела.

Этот параметр не имеет физического смысла и введен формально на основании математических построений для облегчения решения многих теплотехнических задач применительно к идеальному газу. Энтропия - это мера экстенсивности термодинамической системы в случае, когда переменным параметром является температура. Проще говоря, энтропия - это мера вероятности протекания в какой-либо изолированной термодинамической системе (с конкретными параметрами) самопроизвольного процесса, при котором все элементы системы (например, молекулы вещества) примут в результате процесса равновесное энергетическое состояние, т. е. система станет энергетически устойчивой. После этого станет невозможен никакой дальнейший термодинамический процесс.

Клаузиусом было показано, что приведенная теплота является функцией состояния. Но значимость энтропии неизмеримо большая. Опытным путем установлено, что если в какой-то момент времени макроскопическая система была открыта, подвергнута внешнему воздействию, а затем стала изолированной, в дальнейшем она обязательно перейдет в состояние равновесия как наиболее вероятное.

Физический смысл энтропии не столь очевиден, как других термодинамических величин. В переводе с греческого слово «энтропия» означает *превращение*. Фундаментальное свойство энтропии – ее монотонное возрастание во всех самопроизвольных процессах. Решение этой важной проблемы о физическом содержании понятия «энтропия» дал Л. Больцман. Он ввел в теорию теплоты статистические представления, по которым одному термодинамическому состоянию, определяемому параметрами  $U, V, n$ , может соответствовать огромное число  $\omega$  различных механических состояний молекул. По определению Больцмана, это число  $\omega$  следует трактовать как термодинамическую вероятность данного энергетического состояния.

Основываясь на параллели между переходами в состояния с большей вероятностью и возрастанием энтропии, Л. Больцман предположил существование функциональной зависимости между  $S$  и  $\omega$ . Учитывая

аддитивность энтропии, М. Планк предложил в качестве такой функции логарифмическую:

$$S = k \cdot \ln(w) \quad (2.16)$$

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана, вводимая для того, чтобы размерность энтропии в статистическом и классическом определении совпадала. Равенство (2.16) получило название **формулы Больцмана**. В квантовой статистике вероятность  $w$  трактуется как число равноправных микросостояний, через которые может реализоваться данное макросостояние, носит название *статистического веса* и обозначается через  $\Delta\Gamma$ :

$$S = k \cdot \ln(\Delta\Gamma). \quad (2.17)$$

Энтропия обладает еще одним важным свойством: четко определено ее минимально возможное значение, равное нулю. Это сразу следует из (2.17), так как минимально возможное число квантовых состояний любой системы равно единице ( $\Delta\Gamma=1$ ). Такого состояния система достигает при абсолютном нуле температуры. При нуле по шкале Кельвина тела находятся в единственном (основном) состоянии. Следовательно, вероятность (число квантовых состояний) найти в нем систему равна единице. *Равенство энтропии нулю при абсолютном нуле температуры называется **третьим началом термодинамики***. Это теоретическое положение было сформулировано без квантово-механического обоснования Нернстом и часто называется *тепловой теоремой Нернста*.

*Термодинамическая энтропия*  $S$ , часто именуемая просто энтропией, есть физическая величина, используемая для описания термодинамической системы, одна из основных термодинамических величин. Энтропия и температура — сопряжённые термодинамические величины, необходимые для описания термических свойств системы и тепловых процессов в ней. Энтропия является функцией состояния и широко используется в термодинамике, в том числе технической (анализ работы тепловых машин и холодильных установок) и химической (расчёт равновесий химических реакций). Утверждение о существовании энтропии и перечисление её свойств составляют содержание второго и третьего начал термодинамики. Значимость данной величины для физики обусловлена тем, что наряду с температурой её используют для описания термических явлений и термических свойств макроскопических объектов. Качественные представления о термическом состоянии системы связаны с тепловыми ощущениями, выражаемыми понятиями «теплее», «холоднее», «нагрев», «охлаждение», «степень нагретости».

Т.о., можно утверждать, что *энтропия – это функция состояния термодинамической системы*. Поэтому как таковой абсолютной величины энтропии отсутствует. В любых процессах поддается определению только величина ее изменения. В термодинамике величиной энтропии измеряется

степень рассеяния, т.е. перехода в тепловую энергию любого другого вида энергии, содержащейся в системе. Любая термодинамическая изолированная от внешнего мира система стремится к выравниванию температур всех ее частей, т.е. к максимальному возрастанию энтропии в ней. Система, имевшая неравновесное тепловое состояние, переходит к равновесному, когда процессы теплопередачи прекращаются. Любая система постепенно переходит к своему более вероятному состоянию. В процессе этого в ней увеличивается беспорядок, нарастает хаос, а значит и увеличивается энтропия. В науке общепринято, что, кроме начальных этапов формирования *Вселенной*, вплоть до образования *галактик*, во всех природных процессах в неживой природе энтропия возрастает. Живые объекты, производя подобных себе, упорядочивают окружающую неживую *материю*, выстраивая из нее живые организмы. Разумная деятельность *человека* чаще всего ведет к созданию маловероятных состояний материи. К ним относятся практически все созданные им изделия, произведения, сооружения и т.д.

Проще говоря, *энтропия* – это мера вероятности протекания в какой-либо изолированной термодинамической системе (с конкретными параметрами) самопроизвольного процесса, при котором все элементы системы (например, молекулы вещества) примут в результате процесса равновесное энергетическое состояние, т. е. система станет энергетически устойчивой. После этого станет невозможен никакой дальнейший термодинамический процесс.

## 2.8 Термодинамические потенциалы

**Процессы в изолированных системах.** Изолированные системы не обмениваются массой и энергией с окружающей средой. Из первого закона термодинамики и вытекающих из него закономерностей обмена энергией между телами при различных процессах нельзя сделать вывод о возможности и направлении протекания некоторого процесса в изолированной системе. Между тем реальные процессы протекают в определенном направлении и, как правило, не изменив условий, нельзя заставить процесс пойти в обратном направлении. Реальные процессы протекают с конечной скоростью и являются неравновесными процессами.

В результате течения таких процессов система приближается к равновесию. С наступлением равновесия процесс заканчивается. Очевидно, что все неравновесные процессы протекают в направлении достижения равновесия и протекают самопроизвольно (без воздействия внешней силы). Неравновесный процесс необратим. Второе начало термодинамики позволяет ввести в качестве критерия, позволяющего предсказать возможность самопроизвольного течения процесса в изолированной системе, изменение энтропии.

Изменение энтропии однозначно определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса лишь для наиболее простых систем – изолированных. На практике же большей частью приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой. Для характеристики

процессов, протекающих в закрытых системах, были введены новые термодинамические функции состояния: *изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса)* и *изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца)*.

Поведение всякой термодинамической системы в общем случае определяется одновременным действием двух факторов – *энтальпийного*, отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии, и *энтропийного*, отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности. Если для изолированных систем ( $\Delta H = 0$ ) направление и предел самопроизвольного протекания процесса однозначно определяется величиной изменения энтропии системы  $\Delta S$ , а для систем, находящихся при температурах, близких к абсолютному нулю ( $S = 0$  либо  $S = \text{const}$ ) критерием направленности самопроизвольного процесса является изменение энтальпии  $\Delta H$ , то для закрытых систем при температурах, не равных нулю, необходимо одновременно учитывать оба фактора. Направление и предел самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяет более общий принцип минимума свободной энергии:

- *самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.*

Для закрытых систем, находящихся в изобарно-изотермических либо изохорно-изотермических условиях, свободная энергия принимает вид изобарно – изотермического либо изохорно-изотермического потенциалов (т.н. свободная энергия Гиббса и Гельмгольца соответственно). Данные функции называют иногда просто термодинамическими потенциалами, что не вполне строго, поскольку термодинамическими потенциалами являются также внутренняя энергия (изохорно-изотропный) и энтальпия (изобарно-изотропный потенциал).

Рассмотрим закрытую систему, в которой осуществляется равновесный процесс при постоянных температуре и объеме. Выразим работу данного процесса, которую обозначим  $A_{max}$  (поскольку работа процесса, проводимого равновесно, максимальна), из уравнений:

$$dA_{max} = TdS - dU \quad (2.19)$$

$$A_{max} = T\Delta S - \Delta U \quad (2.20)$$

Преобразуем выражение (2.20), сгруппировав члены с одинаковыми индексами:

$$A_{max} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \quad (2.21)$$

Введём обозначение:

$$F = U - TS \quad (2.22)$$

Получаем:

$$A_{max} = F_1 - F_2 = -\Delta F \quad (2.23)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (2.24)$$

Функция  $F = U - TS$  есть изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца), определяющий направление и предел самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе, находящейся в изохорно-изотермических условиях. Закрытую систему, находящуюся в изобарно-изотермических условиях, характеризует *изобарно-изотермический потенциал*  $G$ :

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (2.25)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.26)$$

Поскольку  $-\Delta F = A_{max}$ , можно записать:

$$-\Delta G = A_{max} - P\Delta V = A'_{max} \quad (2.27)$$

Величину  $A'_{max}$  называют *максимальной полезной работой* (максимальная работа за вычетом работы расширения). Основываясь на принципе минимума свободной энергии, можно сформулировать условия самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах.

*Изобарно-изотермические процессы* ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ):

$$\Delta G < 0, \quad D_g < 0,$$

$$\Delta F < 0, \quad D_f < 0.$$

Процессы, которые сопровождаются увеличением термодинамических потенциалов, протекают лишь при совершении работы извне над системой. В химии наиболее часто используется изобарно-изотермический потенциал, поскольку большинство химических (и биологических) процессов происходят при постоянном давлении. Для химических процессов величину  $\Delta G$  можно рассчитать, зная  $\Delta H$  и  $\Delta S$  процесса, пользуясь таблицами стандартных термодинамических потенциалов образования веществ  $\Delta G^{\circ}_{обр}$ ; в этом случае  $\Delta G^{\circ}$  реакции рассчитывается аналогично  $\Delta H^{\circ}$  по уравнению:

$$\Delta G^{\circ} = \sum (v_i \cdot \Delta G^{\circ}_{обр})_{prod} - \sum (v_i \cdot \Delta G^{\circ}_{обр})_{исх} \quad (2.28)$$



Величина стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химической любой реакции  $\Delta G^{\circ}_{298}$  есть мера химического сродства исходных веществ. Основываясь на соответствующее уравнение, можно оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину  $\Delta G$  и сделать некоторые обобщающие заключения о возможности самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

1. *Экзотермические реакции;  $\Delta H < 0$ .*

а) Если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G$  всегда отрицательно; экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно.

б) Если  $\Delta S < 0$ , реакция будет идти самопроизвольно при  $\Delta H > T\Delta S$  (низкие температуры).

2. *Эндотермические реакции;  $\Delta H > 0$ .*

а) Если  $\Delta S > 0$ , процесс будет самопроизвольным при  $\Delta H < T\Delta S$  (высокие температуры).

б) Если  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G$  всегда положительно; самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

**Принцип возрастания энтропии изолированной системы.** В дальнейшем будут рассмотрены и другие необратимые процессы: дросселирования, смещения и т.д., которые могут протекать в изолированной системе. Все эти процессы сопровождаются возрастанием энтропии системы. Проведенный анализ приводит к выводу, что для изолированной системы энтропия или остается постоянной или возрастает:

$$\Delta S_c \geq 0$$

При этом если в системе происходят обратимые процессы  $\Delta S_c = 0$ , а если – необратимые, то  $\Delta S_c > 0$ . Этот вывод является одной из ключевых формулировок второго закона термодинамики: энтропия замкнутой изолированной системы не может уменьшаться. Поскольку все реальные процессы необратимы, то в случае их прохождения в изолированной системе ее энтропия всегда будет увеличиваться.

*Принцип возрастания энтропии имеет большое практическое значение:*

1. Он указывает на направление протекания процессов. Самопроизвольные процессы, приводящие систему к равновесному состоянию, идут в направлении возрастания энтропии системы. Следовательно, если система находится в неравновесном состоянии, то ее энтропия возрастает:  $\Delta S > 0$ .

2. Дает возможность судить о глубине самопроизвольных процессов. Такие процессы идут до достижения максимума энтропии системы:

$$S_c = S_{c \max}$$

Следовательно, если система находится в равновесном состоянии, то ее энтропия не изменяется:  $\Delta S_c = 0$ .

3. Увеличение энтропии системы может служить мерой необратимости протекающих в ней процессов, т.е. второй закон термодинамики дает не только качественную, но и количественную оценку процессов.

### **Самопроизвольные и не самопроизвольные процессы.**

*Самопроизвольные процессы.* Практика показывает, что многие процессы происходят самопроизвольно (спонтанно), а другие – нет. Газ расширяется и заполняет весь предоставленный ему объем, но спонтанно не сжимается. Горячие тела остывают до температуры окружающей среды, но самопроизвольно не становятся горячее, чем окружающая среда. Многие химические реакции в одном направлении протекают быстрее, чем в другом. При сгорании алмаза образуется горячий диоксид углерода, но нагревание диоксида углерода не приводит к образованию алмаза. Следовательно, существует что-то, что определяет направление самопроизвольного изменения – изменения, тенденция к которому существует у всех веществ, если этому не мешают внешние воздействия. Можно сжать газ до меньшего объема, получить более низкую температуру, чем температура окружающей среды, можно синтезировать алмазы, но на осуществление этих процессов необходимо затратить работу. *Процессы, происходящие спонтанно без внешних воздействий, называются самопроизвольными.* Их иногда называют положительными, так как при их протекании можно получить работу. Примерами самопроизвольных процессов являются: переход энергии от горячего тела к холодному в форме теплоты при конечной разности температур; переход механической работы в теплоту при трении; расширение газа в пустоту; диффузия; взрывные процессы; растворение в ненасыщенном растворе. Характерными признаками самопроизвольных процессов являются следующие:

1. В самопроизвольных процессах часть энергии переходит в теплоту. Обратного самопроизвольного процесса превращения теплоты в механическую, электрическую, световую или другие виды энергии никогда не наблюдается.

2. Их можно использовать для получения работы. По мере протекания самопроизвольного процесса система теряет способность производить работу.

3. В самопроизвольном процессе конечное состояние более вероятно, чем исходное.

4. Самопроизвольные процессы термодинамически необратимы.

*Несамопроизвольными (отрицательными) называются процессы, для осуществления которых необходимо подвести энергию извне.* Что же определяет направление самопроизвольного процесса? Может быть, то, что энергия системы стремится к минимуму? Но, согласно первому закону термодинамики, в любом процессе энергия сохраняется, следовательно, нельзя утверждать, что все стремится к состоянию с минимальной энергией. Например, идеальный газ самопроизвольно расширяется в вакуум, но при  $T = \text{const}$  его внутренняя энергия не изменяется.

Кроме того, если энергия системы в результате самопроизвольного процесса уменьшилась, то энергия окружающей среды увеличилась на ту же

величину. Но увеличение энергии окружающей среды было также спонтанно, как и уменьшение энергии системы. Однако, хотя общая энергия остается постоянной, при самопроизвольном процессе происходит перераспределение энергии, ее диссипация – переход части энергии упорядоченных процессов в энергию неупорядоченных процессов и в итоге в теплоту (лат. *Dissipatio* – рассеяние). Диссипация – это максимально равномерное распределение энергии или вещества, при котором выравниваются интенсивные параметры систем. Такое состояние является наиболее вероятным.

При самопроизвольном процессе энергия рассеивается, из более упорядоченной формы она переходит в беспорядочное, хаотическое движение молекул. На обратный процесс превращения хаотического движения молекул в упорядоченное необходимо затратить работу. Обращение самопроизвольного процесса возможно лишь при использовании энергии, получаемой при другом самопроизвольном процессе (должна происходить компенсация: отрицательный процесс должен компенсироваться положительным). Таким образом, направлением процесса управляет необратимое рассеивание энергии. Второй закон термодинамики дает количественную характеристику самопроизвольности (необратимости) процесса через функцию состояния — энтропию. В термодинамике спонтанный (**самопроизвольный**) процесс — это процесс, который происходит без какого-либо внешнего воздействия на систему.

**Необратимые процессы.** Необратимыми называют процессы, при проведении которых в прямом и, затем, в обратном направлении система не возвращается в исходное состояние. Из повседневной практики известно, что все естественные самопроизвольные процессы, происходящие в природе, являются необратимыми; обратимых процессов в природе не существует. Изменения состояния термодинамической системы, которые самопроизвольно (независимо от внешнего воздействия, из-за внутренних причин) всегда протекают только в одном направлении; к ним относятся выравнивание температур, давлений, плотностей, концентраций и некоторые химические реакции (горение и др.), диффузия, теплопроводность, вязкое течение жидкости (газа) и другие физические процессы, которые могут самопроизвольно протекать только в одном направлении — в сторону равномерного распределения вещества, теплоты и т.д.; характеризуются положительным производством энтропии. В замкнутых системах необратимые процессы приводят к возрастанию энтропии.

**Обратимый процесс** — равновесный термодинамический процесс, который может проходить как в прямом, так и в обратном направлении, проходя через одинаковые промежуточные состояния, причем система возвращается в исходное состояние без затрат энергии, и в окружающей среде не остается макроскопических изменений. Количественным критерием обратимости / необратимости процесса служит возникновение энтропии — эта величина равна нулю при отсутствии необратимых процессов в термодинамической системе и положительна при их наличии. Обратимый

процесс можно в любой момент заставить протекать в обратном направлении, изменив какую-либо независимую переменную на бесконечно малую величину. Обратимые процессы имеют максимальный КПД. Бóльший КПД от системы получить невозможно. Это придает обратимым процессам теоретическую важность. На практике обратимый процесс реализовать невозможно. Он протекает бесконечно медленно, и можно только приблизиться к нему.

В термодинамике примером тепловой машины, работающей только по обратимым процессам, является машина Карно, состоящая из двух адиабат и двух изотерм. В адиабатических процессах никакого обмена энергией с окружающей средой не происходит. В изотермических процессах теплообмен между окружающей средой (нагревателем, при расширении, и холодильником, при сжатии) и рабочим телом проходит между телами, имеющими одну и ту же температуру. Это важный момент, так как если теплообмен происходит между телами с разной температурой, он является необратимым (второе начало термодинамики).

Следует отметить, что термодинамическая обратимость процесса отличается от химической обратимости. Химическая обратимость характеризует направление процесса, а термодинамическая — способ его проведения. Понятия равновесного состояния и обратимого процесса играют большую роль в термодинамике. Все количественные выводы термодинамики применимы только к равновесным состояниям и обратимым процессам. В состоянии химического равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции! Между тем опыт показывает, что существуют определенные ограничения, связанные с направлением протекания процессов в природе. Так, энергия путем теплообмена самопроизвольно переходит от горячего тела к более холодному, а обратный процесс сам по себе не происходит, т.е. он необратим.

### **Контрольные вопросы.**

1. В чем заключается сущность термодинамического метода исследования? Каковы области его применения?
2. Какие существуют параметры состояния идеального газа? Запишите уравнение состояния.
3. Какие существуют виды взаимодействия? Какие физические величины относятся к потенциалам, а какие — к координатам?
4. Что такое теплоёмкость рабочего тела? От каких факторов она зависит?
5. Какие существуют способы вычисления теплоёмкости? Дайте пояснения к каждому способу.
6. Назовите термодинамические потенциалы, их физический смысл, возможности использования.
7. Какие существуют функции состояния и функции процесса?
8. Поясните, что включается в понятия «рабочая» и «тепловая» диаграммы.
9. В чем заключается сущность первого начала термодинамики? Запишите его выражение для закрытой системы.

10. В чем заключается физический смысл первого начала термодинамики для открытой системы? Укажите силы и составляющие работы потока.
11. Укажите качественные характеристики энергии.
12. Какие три рода превращения энергии существуют?
13. В чем заключается физический смысл второго начала термодинамики?

### 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ

#### 3.1 Сырье и способы получения материалов на основе железа

Сплавы на основе железа (стали, чугуны) в настоящее время являются основными конструкционными материалами. В промышленности до 90 % деталей машин изготавливается из этих материалов. Поскольку во всех сплавах на основе железа содержится углерод, то изучение сплавов целесообразно начинать с изучения строения и свойств железа, углерода и соединения железа с углеродом.

Железо является переходным металлом, имеет температуру плавления 1539 °С. Абсолютно чистое железо неизвестно. Технически чистое железо содержит 0,1-0,2 % примесей, в том числе 0,02-0,05 % С, такой материал называется *армкожелезо*. Углерод относится к неметаллам, обладает полиморфным превращением, имеет гексагональную решетку. Температура плавления 3500°С, плотность 2,5 г/см<sup>3</sup>. Образуется химическое соединение с железом Fe<sub>3</sub>C – цементит (карбид железа), содержит 6,67 % С. Железо было известно еще в доисторические времена, однако, широкое применение нашло значительно позже, так как в свободном состоянии встречается в природе крайне редко, а получение его из руд стало возможным лишь на определенном уровне развития техники. Способ получения железа из руд был изобретен в западной части Азии во II тыс. до н. э. В Европе и Древней Руси в течение многих веков железо получали по сыродутному процессу: железную руду восстанавливали древесным углем в горне, устроенном в яме; в горн мехами нагнетали воздух, продукт восстановления – *крицу* – ударами молота отделяли от шлака и из нее выковывали различные изделия.

По мере усовершенствования способов дутья и увеличения высоты горна температура процесса повышалась, и часть железа науглероживалась, т.е. получался чугун; этот сравнительно хрупкий продукт считали отходом производства. Промышленный переворот XVIII – начала XIX вв.: изобретение паровой машины, строительство железных дорог, крупных мостов и создание парового флота вызвали громадную потребность в железе и его сплавах. Массовое производство стали началось в середине XIX в., когда были разработаны бессемеровский, томасовский и мартеновский способы плавления. Основой современной металлургии стали является двухступенчатая схема, которая состоит из доменной выплавки чугуна и различных способов его передела в сталь заданного химического состава. Важнейшей продукцией черной металлургии являются:

1) чугуны – перепельный (до 90 %), используемый для передела на сталь, и литейный – для производства фасонных чугунных отливок на машиностроительных заводах;

2) ферросплавы – сплавы железа с повышенным содержанием марганца, кремния, ванадия и титана для производства легированных сталей;

3) стальные слитки для производства сортового проката (рельсов, балок, прутков, полос и проволоки) а также листа, труб и т.д.;

4) стальные слитки для производства крупных кованных деталей машин (валов, роторов, турбин, дисков и т.д.).

Цветные металлы и сплавы на их основе, которые имеют не сходные с черными металлами и сплавами физико-механические свойства, используют в машиностроении, самолетостроении, электронике и т.д. Наиболее широко применяют медь (Cu), алюминий (Al), магний (Mg), никель (Ni), титан (Ti), вольфрам (W), бериллий (Be), германий (Ge), кремний (Si). Основная продукция цветной металлургии:

- слитки цветных металлов для сортового проката (уголков, полос, прутков);
- слитки (чушки) цветных металлов для фасонных отливок на машиностроительных заводах;
- лигатуры – сплавы цветных металлов с легирующими элементами для производства сложных легированных сплавов для фасонных отливок;
- слитки чистых и особо чистых металлов.

Материалы для производства металлов и сплавов – руда, флюсы, топливо и огнеупорные материалы. В природе большинство металлов находится в виде химических соединений (оксидов, силикатов, карбонатов, сернистых соединений), входящих в состав различных минералов, образующих горные породы (руды). Промышленной рудой называют горную породу (содержащую искомый металл или его соединения, пустую породу и примеси), из которой при данном уровне развития техники целесообразно извлекать металлы или их соединения (например, железа должно быть не менее 30 %, меди – 3-5 %, молибдена (Mo) – 0,005-0,02 %). Руды обычно называют по металлам, которые в них содержатся – железные, медные, алюминиевые, марганцевые, медно-никелевые, железомарганцевые и т.д.

В зависимости от содержания добываемого материала, руды бывают богатые и бедные. Богатая железная руда (более 50 % железа). Чугун – важнейший первичный продукт, используемый для передела при производстве стали и как компонент шихты при вторичной плавке в чугунолитейном производстве. В современном машиностроении на долю деталей из чугуна приходится около 75 % от общей массы отливок – у чугуна хорошие литейные и прочностные свойства (по прочности некоторые чугуны незначительно уступают углеродистой стали). Сущностью любого металлургического передела чугуна в сталь является снижение содержания углерода и примесей в процессе плавки передельного чугуна и стального лома (скрапа). В результате окислительных реакций, осуществляемых на первом этапе, углерод в виде CO выделяется в атмосферу печи. Кремний, марганец, фосфор, сера образуют оксиды или другие соединения, нерастворимые или малорастворимые в жидком металле (SiO, MnO, CaS и др.), которые в процессе плавки частично удаляются в шлак. Однако достаточно полно окислить примеси не удастся, так как по мере снижения содержания примесей начинает окисляться железо, насыщая металл кислородом.

Сталь, содержащая кислород, непригодна для обработки давлением (ковка, прокатка), так как в ней образуются трещины при деформации в нагретом состоянии. Для уменьшения содержания кислорода в процессе плавки сталь раскисляют, вводя элементы с большим сродством к кислороду, чем у железа. Взаимодействуя с кислородом жидкой стали, эти элементы образуют нерастворимые оксиды (неметаллические включения), частично всплывающие в шлак. Для раскисления используют ферросплавы – ферросилиций, ферромарганец, а также алюминий. Раскисление является завершающим этапом выплавки стали. Чугун переделывают в сталь в различных по принципу действия металлургических агрегатах – кислородных конверторах, мартеновских и дуговых электропечах. Объем производства стали, выплавляемой в высокопроизводительных агрегатах (кислородных конверторах и крупных электропечах) возрастает, а выплавляемой в мартеновских печах, постепенно уменьшается.

### 3.2. Металлы, стали и сплавы

Определение металлов можно дать с позиций химии, физики и техники.

*В химии металлы* — это химические элементы, находящиеся в левой части Периодической системы элементов, которые обладают особым механизмом взаимодействия валентных электронов (ионов) с ядром как в самих металлах, так и при вступлении в химические реакции с другими элементами, в том числе с металлами.

*Физика характеризует* металлы как твердые тела, обладающие цветом, блеском, способностью к плавкости (расплавлению) и затвердеванию (кристаллизации), тепло- и электропроводностью, магнитными и другими свойствами.

*В технике металлы* — это конструкционные материалы, обладающие высокой обрабатываемостью (ковкостью, штампуемостью, обрабатываемостью резанием, паяемостью, свариваемостью и др.), прочностью, твердостью, ударной вязкостью и рядом других ценных свойств, благодаря которым они находят широкое применение. Из металлов, добываемых из недр земли, получают большую группу конструкционных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности. В природе одни металлы встречаются в чистом, самородном виде, другие — в виде оксидов (соединений металла с кислородом), нитридов и сульфидов, из которых состоят различные руды этих металлов.

Самыми распространенными металлами, применяемыми в качестве конструкционных материалов, являются железо, алюминий, медь и сплавы на основе этих металлов. К металлам относятся более 80 элементов периодической системы. Все эти металлы подразделяются на две большие группы: *черные металлы и цветные металлы*.

Характерными признаками черных металлов являются темно-серый цвет, блеск, высокие плотность и температура плавления, твердость, прочность,



вязкость и полиморфизм (аллотропия). По физико-химическим свойствам черные металлы подразделяют на пять групп:

- железистые (железо, кобальт, никель, марганец);
- тугоплавкие (вольфрам, рений, тантал, молибден, ниобий, ванадий, хром, титан и др.);
- урановые — актиниды (уран, торий, плутоний и др.);
- редкоземельные — лантаниды (лантан, церий, иттрий, скандий и др.);
- щелочноземельные (литий, натрий, калий, кальций и др.).

Из этих пяти групп черных металлов особенно широкое применение в промышленном производстве находят железистые и тугоплавкие металлы. Железистые металлы, кроме марганца, называют еще ферромагнетиками. Ферромагнетики способны намагничиваться и притягивать металлы своей группы. К тугоплавким относятся металлы, которые имеют температуру плавления выше температуры плавления железа (1 539 °С): титан — 1 667 °С, ванадий — 1902 °С, хром — 1903 °С, молибден — 2615 °С, ниобий — 2460 °С, тантал — 2980 °С, вольфрам — 3410 °С. Тугоплавкие металлы в основном применяются как легирующие элементы в производстве жаропрочных, жаростойких, теплостойких и специальных сплавов, в том числе твердых сплавов и высоколегированных сталей.

Стали и сплавы на основе железа в настоящее время служат основными материалами для изготовления ответственных тяжелонагруженных изделий (в машиностроении, строительстве и др.) благодаря их высокому модулю упругости, что обеспечивает достаточную жесткость конструкции. Конструкционные стали сочетают высокую прочность и необходимую вязкость, хорошие технологические свойства (обрабатываемость различными методами горячей и холодной обработки), экономичность и недефицитность. Конструкционные стали подразделяют:

- на углеродистые стали обыкновенного качества;
- качественные углеродистые стали;
- низколегированные конструкционные стали с содержанием легирующих элементов до 2,0 %;
- среднелегированные конструкционные стали с содержанием легирующих элементов в пределах 2,0-5,0 %;
- высоколегированные конструкционные стали с содержанием более 5,0 % легирующих элементов.

Углеродистые стали обыкновенного качества делятся на три группы: А, Б и В. В зависимости от нормируемых показателей (механических свойств, химического состава) сталь каждой группы подразделяется на категории: группа А — 1, 2, 3; группа Б — 1, 2; группа В — 1, 2, 3, 4, 5, 6. Изготавливают сталь следующих марок: группа А — Ст.1, Ст.2, Ст.3; группа Б-БСт.О, БСт.1, БСт.2; группа В — ВСт.1, ВСт.2, ВСт.3, ВСт.4, ВСт.5, ВСт.6. Буквы Ст. в марке означают — сталь, цифры от 1 до 6 — условный номер марки.

*Стали группы А* поставляются с гарантированными механическими свойствами, которые с повышением номера марки увеличиваются. Стали

группы Б поставляются с нормируемыми показателями химического состава. Стали группы В поставляются с нормируемыми механическими свойствами и химическим составом. Качественные углеродистые стали отличаются от сталей обыкновенного качества меньшим содержанием серы и фосфора (не более 0,04%) и меньшим содержанием неметаллических включений. Эти стали маркируются двузначными числами, которые показывают среднее содержание углерода в стали в сотых долях процента: 08, 10, 15 и т.д. до 85 (например, Ст. 10, Ст.40).

Качественные углеродистые стали подразделяются на низкоуглеродистые с высокой пластичностью и малой прочностью; среднеуглеродистые для изготовления шестерен, валов, шатунов, шпинделей и т.п.; углеродистые конструкционные, обладающие комплексом высоких механических свойств после термической обработки ( $\sigma = 700$  МПа,  $\sigma_t = 420$  МПа). Легированные конструкционные стали применяются в термически обработанном состоянии (закалка + отпуск), когда они обладают более высокими показателями сопротивления пластическим деформациям и эксплуатационной надежности. В качестве конструкционных сталей в машиностроении наиболее часто используются стали, легированные хромом (0,8-0,2 %). Хром (Х) способствует повышению прокаливаемости углеродистых сталей и получению высокой и равномерной твердости. Для повышения прокаливаемости хромистые стали дополнительно легируют бором (Р) и марганцем (Г). Для измельчения зерна хромомарганцевых сталей вводят титан (Т). Введение в хромистые стали никеля (Н) значительно повышает прочность, прокаливаемость и понижает температурный порог хладноломкости.

Методом легирования и термической обработки получают конструкционные стали для работы в особых экстремальных условиях. Известно, что большое количество аварий происходит с машинами и металлоконструкциями работающими, в условиях Крайнего Севера при низких температурах окружающей среды. Разрушение деталей при низких температурах ( $-40^\circ\text{C}$  и ниже) происходит вследствие недостаточно низкого температурного порога хладноломкости. С целью устранения этого недостатка стали легируют никелем и хромом, а также подвергают термомеханической обработке, которая способствует образованию мелкозернистой структуры. Для работы при сверхнизких температурах применяются криогенные стали и сплавы (высоколегированные хромоникелевые) при изготовлении емкостей для хранения и перевозки сжиженных газов, имеющих очень низкую температуру кипения (кислород  $-183^\circ\text{C}$ , азот  $-193^\circ\text{C}$ , водород  $-253^\circ\text{C}$ , гелий  $-296^\circ\text{C}$ ). При таких температурах резко возрастает склонность материала к хрупкому разрушению (хладноломкость). Основным материалом для работы в подобных условиях являются аустенитные стали с повышенным содержанием хрома и никеля: Ст.1014Г14Н4Т, Ст.10Х18Н10Т, ОЗХ20Н16АГ. Они имеют порог хладноломкости в интервале температур от  $-196$  до  $-269^\circ\text{C}$ .

Износостойкие стали и сплавы используют для изготовления деталей узлов трения машин и инструментов, работающих в условиях трения скольжения или трения качения, например, детали подшипников, валов, зубчатые колеса, направляющие металлорежущих станков, режущие инструменты и др. В большинстве случаев износостойкость материала повышается с увеличением его твердости. Поэтому наряду с высокоуглеродистыми закаленными сталями в качестве износостойких материалов используют белый чугун, легированные стали и твердые сплавы. Особую группу износостойких сталей составляют шарикоподшипниковые стали, содержащие около 1,0 % углерода и от 0,6 до 1,5 % хрома: Ст.ШХ6, Ст.ШХ9, Ст.ШХ15. Твердость этих сталей после закалки и низкого отпуска при 150-200 °С составляет 61-66 HRC.

Для работы в условиях трения с большими удельными нагрузками используют высокомарганцовистую сталь марки Г13. Она содержит 1,0-1,4 % углерода и 12-14% марганца, имеет аустенитную структуру и относительно невысокую твердость (200-250 НВ). Сталь широко используется для изготовления корпусов шаровых мельниц, щек камнедробилок, крестовин рельсов и гусеничных траков. В условиях трения при высоких нагрузках и деформациях наблюдается интенсивный наклеп, повышение твердости и износостойкости стали. При деформации 30 % твердость повышается почти в 2 раза, в этих же условиях твердость Ст.40 увеличивается на 13,0-14,0 %.

Коррозионностойкие стали широко применяются в химической и пищевой промышленности. Такие стали должны иметь повышенное значение электрохимического потенциала, чтобы противостоять электромеханической коррозии. Важнейшими коррозионностойкими сплавами являются стали с повышенным содержанием хрома – хромистые стали, а также хромоникелевые стали. При этом содержание хрома в них находится в пределах 13-18 % (реже 25-30 %). Это объясняется тем, что при концентрации хрома 13 % электрохимический потенциал скачкообразно увеличивается на порядок. Хромоникелевые стали (Ст.Х18Н9, Ст.12Х18Н9Т и др.) при повышенных температурах имеют более высокие механические свойства, чем хромистые стали. Для получения особо коррозионно-стойких – аустенитные хромоникелевые стали дополнительно легируют медью и молибденом.

### 3.3. Цветные металлы

Цветные металлы и сплавы успешно заменяют сплавы на основе железа, поскольку железные сплавы подвержены значительной коррозии, потери от которой достигают 30 % от годового производства чугуна и стали. Широкое применение получили сплавы на основе титана, алюминия и магния. Сплавы на основе титана обладают очень ценными свойствами, титан имеет небольшую плотность, высокую удельную прочность и коррозионную стойкость. Титан – серебристо-белый металл с плотностью 4,5 г/см<sup>3</sup>, с температурой плавления 1669 °С,  $\sigma_b = 270$  МПа,  $\delta = 55$  % . Титан химически активный металл, но на воздухе быстро покрывается защитной оксидной пленкой и приобретает высокую стойкость в атмосфере, в воде, в органических

и неорганических кислотах (кроме плавиковой, крепкой серной и азотной кислот). Основными примесями – упрочнителями титановых сплавов являются Al, Si, Mn, Mo, Cr, V. По способу производства деталей различаются деформируемые и литейные титановые сплавы:

- деформируемые VT4, VT18, VT6, VT22;
- литейные VT21J1, VT31L.

Из титановых сплавов изготавливают для самолетов и ракет баллоны для газов, сопла, диски и лопатки компрессоров. В химической промышленности используют для изготовления оборудования для обработки ядерного топлива (компрессоры, клапаны, вентили); в морском и речном судостроении – для обшивки судов, изготовления гребных винтов; применяют их и в криогенной технике, благодаря высокой ударной вязкости титана даже при температуре жидкого азота (-253 °C).

*Алюминиевые сплавы.* Чистый алюминий – легкий металл, плотность 2,7 г/см<sup>3</sup>, хорошо проводит тепло и электричество, химически активен, но образующаяся оксидная пленка предохраняет его от коррозии. Алюминий используется для изготовления кабелей, электрических проводов и шин. С другими элементами алюминий образует сплавы трех групп:

- I – неупрочняемые термообработкой;
- II – деформируемые упрочняемые термообработкой;
- III – литейные сплавы.

*Деформируемые упрочняемые* термообработкой сплавы, к которым относится дюралюминий (сплавы системы Al-Cu-Mg или Al-Mg-Zn-Cu), находят широкое применение в авиастроении, автомобилестроении и строительстве. Литейные алюминиевые сплавы системы Al – Si (силумины – 10-13 % Si) выпускаются марок АЛ12, АЛ14, АЛ18, АЛ19. Упрочняющей обработкой литейных сплавов является закалка + искусственное старение при температурах от 150 до 250°C.

*Алюминиевые подшипниковые сплавы.* В качестве антифрикционных материалов алюминиевые сплавы имеют ряд положительных свойств:

- высокую теплопроводность – обеспечивает отвод теплоты трения и сохранность смазочных материалов;
- низкий модуль упругости – обеспечивает хорошее распределение деформации (прогиб вала) и напряжений;
- относительно высокую прочность;
- хорошую технологичность – позволяет изготавливать подшипники различными методами (литье, прессование и т.д.);
- низкую плотность и высокую коррозионную стойкость.

*Медные сплавы.* Медь имеет плотность 8,94 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления 1083°C, отличается высокой электропроводностью, поэтому находит широкое применение в электротехнике. Механические свойства меди относительно невысоки. Различают две группы медных сплавов: *латуни* – сплавы меди с цинком; *бронзы* – сплавы меди с другими (кроме цинка) элементами.

*Латуни* могут содержать до 45 % Zn, Увеличение количества цинка приводит к повышению прочности до 450 МПа. Латуни маркируются буквой Л, за которой следует число, показывающее содержание меди в процентах. Из латуни изготавливают ленты, гильзы патронов, радиаторные трубки, проволоку, листы и прутки.

*Бронзы.* При сплавлении меди с оловом (оловянные бронзы) образуются твердые растворы и электронные соединения. Оловянные бронзы являются типичным антифрикционным материалом для подшипников скольжения. Литейные оловянные бронзы применяют для изготовления пароводяной арматуры и для отливок деталей узлов трения: втулок, венцов червячных колес и вкладышей подшипников. Алюминиевые бронзы содержат до 16 % Al, имеют ряд положительных особенностей (по сравнению с оловянными): более высокую прочность и жаростойкость, плотность. Из них изготавливают относительно мелкие, но ответственные детали типа шестерен, втулок, фланцев. Штамповкой изготавливают медали и мелкую монету.

### 3.4. Полимерные материалы

Полимерным и полимерным композиционным материалам (ПКМ) принадлежит прогрессивная роль в развитии машиностроения, которая заключается не только в возможности замены различных металлов и сплавов, но и в повышении надежности и долговечности деталей машин и технологического оборудования. Применение деталей из ПКМ и чистых полимеров позволяет значительно снизить трудоемкость их изготовления за счет высокопроизводительных и ресурсосберегающих технологических процессов.

*Полимерными материалами* считаются вещества, молекулы которых состоят из многочисленных элементарных звеньев одинакового химического состава и строения. Такие молекулы называют *макромолекулами*. Химический состав полимера выражают этим структурным звеном, а число звеньев  $n$  в макромолекулярной цепи называют *степенью полимеризации* (например, общая формула полиэтилена  $[-CH_2-CH_2-]$ , состоит из многократного повторяющегося звена  $C_2H_4$ ). В зависимости от числа звеньев в макромолекуле изменяется агрегатное состояние и свойства вещества. При  $n = 5$  имеем жидкость, при  $n = 50-70$  – вязкую жидкость, при  $n = 100-120$  – твердое вещество.

*Макромолекулы* могут соединяться при взаимодействии, образуя различные пространственные формы, так называемые надмолекулярные структуры. Надмолекулярными структурами называют структуры, формирующиеся в процессе укладки макромолекул с различной степенью упорядоченности. По степени упорядоченности структуры полимеры подразделяются на *аморфные* и *кристаллические*.

*Аморфные полимеры* имеют ближний порядок в расположении молекул, который наблюдается на расстояниях, соизмеримых с длиной молекул.

Аморфные полимеры однофазны и построены из молекул, собранных в пачки и свернутых в клубки, называемые *глобулами*.

*Кристаллические полимеры* обладают дальним трехмерным порядком в расположении атомов и молекул (макромолекул), который соблюдается на расстояниях, превышающих размеры молекул в сотни раз и более. Кристаллические структуры характерны для полимеров регулярного строения с гибкими макромолекулами. Гибкие пачки складываются в ленты путем многократного поворота на  $180^\circ$ . Ленты соединяются друг с другом плоскими сторонами, образуя пластины, которые ориентируясь определенным образом, формируют ламели, сферолиты и другие структуры.

Несмотря на большое многообразие надмолекулярных структур полимеров, их можно отнести к одной из четырех групп:

- глобулярные структуры;
- фибриллярные структуры;
- крупнокристаллические структуры (сферолиты, монокристаллы);
- полосатые структуры.

Особое положение занимают жидкокристаллические структуры полимеров. По характеру изменения состояния и свойств при повышении температуры полимеры подразделяются на термопластичные и термореактивные

*Термопластичные полимеры* (термопласты) при нагреве переходят из твердого состояния в вязкотекучее, а при охлаждении вновь затвердевают. Это свойство они сохраняют при многократных нагревах. Термопласты удобны в переработке, имеют небольшую усадку в пределах 1,0...3,0 %, обладают большой упругостью и малой хрупкостью.

*Терморреактивные полимеры* (реактопласты) при нагреве до определенных температур образуют пространственную сетчатую структуру и при повторном нагреве не переходят в вязкотекучее состояние. После охлаждения они становятся хрупкими, имеют большую усадку до 10-15%. В чистом виде реактопласты практически не применяются, а используются в качестве связующих в композиционных материалах

По электрическим свойствам полимеры подразделяются на диэлектрики, полупроводники и электропроводящие материалы. К диэлектрикам относятся полимеры, молекулы которых не содержат групп, легко диссоциирующих на ионы. Электропроводящие полимерные материалы обычно являются композициями полимер – проводящий наполнитель. Перенос электричества в полимерах может осуществляться электронами, ионами или моль-ионами. Наличие свободных и слабосвязанных электронов в полимерах может быть обусловлено термической ионизацией макромолекул, ионизацией под действием света и ионизирующей радиации.

*Тепловое расширение полимеров.* Полимеры обладают наибольшим тепловым расширением и усадкой (в 10-20 раз больше чем у металлов), поэтому при конструировании металлополимерных изделий необходимо учитывать усадочные характеристики полимеров.

*Механические свойства полимерных материалов.* Механические свойства пластмасс определяют поведение материала при его деформации и разрушении под действием внешних нагрузок. Их механические свойства определяются структурой на молекулярном и надмолекулярном уровнях, и они проявляют значительную температурную зависимость. Работами многих исследователей установлено, что при длительном воздействии внешних постоянных или медленно изменяющихся сил полимерный материал разрушается при напряжениях, значительно меньших, чем при динамическом нагружении. Следовательно, сопротивление разрыву зависит от продолжительности действия внешней нагрузки.

*Зависимость долговечности* полимеров от напряжения статического нагружения и температуры хорошо описывается уравнением С. Н. Журкова:

$$\tau = A \cdot \exp \left( \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT} \right), \quad (3.1)$$

где  $A$  – постоянная величина для различных материалов, находится в пределах  $\sim(10^{-12}-10^{-11})$  с;

$U_0$  – энергия активации разрушения при отсутствии напряжения, определяемая потенциальными барьерами, которые преодолевают сегменты при переходе из равновесного положения в другое, для многих полимеров близка к значению энергии химической связи в макромолекуле;

$\gamma$  — структурный чувствительный коэффициент, меняется при изменении степени кристалличности;

$U_0$  – напряжение;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – абсолютная температура.

Экспериментальное исследование большого числа полимеров по изучению температурно-временной зависимости прочности полимеров показывает, что параметр  $U_0$  в уравнении Журкова не зависит от изменения молекулярной массы (длины макромолекул), ориентации макромолекул (технологии получения и вытяжки) и пластификации (введения пластификаторов). В то же время параметр  $\gamma$  заметно изменяется во всех этих случаях. Согласно этим данным, энергия активации разрушения нечувствительна к изменениям структуры и может характеризовать свойства полимерного материала в качестве одной из констант, а параметр  $\gamma$ , напротив, является структурночувствительным.

*Термическая обработка* полимерных материалов является одним из важнейших технологических процессов всего комплекса переработки полимеров. Эффективность термообработки зависит от всего цикла температурных режимов в процессе изготовления изделий из пластмасс. Для полимеров так же, как и для металлов применяют четыре вида термообработки: закалку, отжиг, нормализацию и отпуск. Рациональной термообработкой термопластичных полимеров можно повысить плотность, твердость, предел

прочности при растяжении и сжатии, ударную вязкость, износостойкость и стабильность геометрических размеров деталей в процессе их эксплуатации.

### 3.5. Композиционные материалы

Соединение сложных композиционных материалов (КМ) относится к началу развития человеческой цивилизации. Первые высушенные на солнце кирпичи и гончарные изделия, появившиеся за 5000 лет до н.э. уже были сложными и композиционными материалами. Следовательно, начало технологии КМ уходит в античные времена. Это, в первую очередь, технология полимерных композиционных материалов (ПКМ), являющихся наиболее древними из всех КМ. Если при этом учесть такие природные композиционные материалы, как дерево, кость и т.п., то не будет преувеличением сказать, что развитие современной техники и технологии было бы невозможным без композиционных материалов.

Изучение композиционных материалов возможно только при условии строгого определения характеристик КМ, наличие которых позволяет отличить их от простых монолитных материалов. Это является довольно сложной задачей. Главная проблема состоит в выборе критериев. Общим является требование – критерий такого комбинирования и сочетания различных материалов в КМ, которое дает новый материал более сложной структуры, но в котором его компоненты сохраняют свою индивидуальность. При этом новый материал должен обладать новыми свойствами или существенно лучшими свойствами по сравнению с его составляющими материалами. Подобные требования и определения, относятся ко всем КМ – как к полимерным, так и к металлическим.

Однако очень важно решить, каков минимальный размер частиц дисперсной фазы (компонентов) должен быть в матрице, чтобы термин «композиционный материал» не стал настолько общим, что включал бы все промышленные материалы. Для решения этой задачи рассмотрим средние значения размеров в метрах некоторых структурных элементов, встречающихся в простых и сложных материалах.

Межатомные расстояния в кристаллах	$1,5 \cdot 10^{-10}$ ;
Расстояния между повторяющимися элементами кристаллической структуры	$10^{-10}$ - $10^{-9}$ ;
Коллоидные частицы	$10^{-10}$ - $10^{-8}$ ;
Частицы углеродной сажи	$10^{-4}$ ;
Клубок свернутой макромолекулы	$10^{-7}$ - $10^{-5}$ ;
Тонкодисперсные наполнители для пластмасс	$10^{-7}$ - $10^{-5}$ ;
Монокристаллические волокна-усы (диаметр)	$10^{-7}$ - $10^{-4}$ ;
Стеклянные микросферы	$10^{-6}$ - $10^{-4}$ ;
Сферолиты кристаллических полимеров	$10^{-4}$ - $10^{-3}$ ;
Ячейки в жестких пенопластах	$>10^{-4}$ ;

В самом общем виде структуру сложных материалов можно представить состоящей из одной непрерывной фазы (матрицы) и одной или более



дисперсной фаз или из двух (или более) непрерывных фаз и одной или более дисперсных фаз в каждой непрерывной фазе. Термин «фаза» в данном случае следует понимать в описательном, а не в термодинамическом смысле как структурно однородную часть материала. Наиболее легко определяемыми и поддающимися классификации параметрами являются максимальный размер или диаметр частицы дисперсной фазы, измеряемые в поле зрения микроскопа, т.е. в плоскости. С учетом такого ограничения предлагается разделить все материалы на композиционные или сложные и гомогенные, или простые. В композиционных материалах размеры частиц дисперсной фазы должны быть равны или более  $10^{-8}$  м, а в гомогенных – менее  $10^{-8}$  м. В соответствии с таким определением большинство промышленных композиционных материалов (полимерных и металлических) соответствует размерному критерию компонентов композиционных материалов. Этому критерию соответствуют и наноконпозиционные материалы – наноконпозиты, содержащие ультрадисперсные компоненты – частицы среднего размера в пределах  $10^{-9}$  –  $10^{-7}$  м, что характерно для разрабатываемых в настоящее время полимерных наноконпозитов.

### **3.6. Порошковые материалы**

Метод порошковой металлургии в последние годы прочно вошел во все сферы техники. С его помощью производят различные материалы, имеющие уникальные функциональные характеристики. Сегодня из них изготавливаются конструкционные элементы машин и механизмов, металлорежущий и породоразрушающий инструмент, подшипники и прочие компоненты узлов трения, детали электротехнического оборудования и оснащения атомных реакторов, магниты, охладители испарительного типа, множество других незаменимых изделий промышленного назначения. Повсеместное распространение получил в последнее время также способ нанесения на металлические поверхности защитных покрытий путем напыления и наплавления.

Технологическими достижениями в сфере порошковых материалов обусловлено создание порошковой продукции исключительных функциональных качеств, при наиболее выгодных экономических характеристиках, способствующих ресурсо- и энергосбережению. В последние годы порошковых материалов развивается особенно бурно в плане разработки как инновационных технологий, так и новейших порошковых материалов. Современные порошковые материалы по видам применения условно подразделяют на следующие функциональные категории:

- конструкционные (включая группы металлов и их сплавов, металлокерамических твердых сплавов и минералокерамики);
- пористые (включая группы фильтрующих, триботехнических, «потеющих» и пеноматериалов);
- электротехнического назначения;
- специальные материалы для ядерной энергетики и др.

*Конструкционными* называют материалы металлического, неметаллического и композиционного генеза, сочетающие в себе комплекс свойств, обеспечивающих возможность применения в машиностроительных отраслях для производства наиболее ответственных узлов и агрегатов. Порошковые материалы конструкционного назначения – самая распространенная продукция порошковой металлургии. Потребность в них сегодня достигает 65% общей востребованности. Обладая набором высоких механических характеристик, они повсеместно используются в машиностроении для производства высоконагруженных шестерен, звездочек, зубчатых колес, червячных пар, клапанов и седел к ним, муфт, фланцев, эксцентриков, накладок, заглушек, храповиков, гаек, ограничителей, кулачков, шайб, крышек, корпусов подшипников, компонентов насосного оборудования и измерительного инструмента, различных дисков, втулок, деталей множества других элементов технических устройств.

Основным требованием, предъявляемым к материалам данной категории, является сочетание повышенных физико-механических свойств и экономичности. Изделия из конструкционных материалов подразделяются на малонагруженные, средненагруженные и высоконагруженные, а по типу материала – продукцию на основе черных (стали/чугуны), цветных (сплавы Al, Mg, Ti, Cu и др.) и тугоплавких металлов (W, Mo, Nb, Ta и др.), а также полученную из твердых сплавов металлокерамического генеза, безметаллической порошковой керамики и композитных армированных материалов.

Правильность выбора конструкционных материалов прямо зависит от того, насколько верно учтены особенности их применения в технологическом и эксплуатационном аспектах, последний из которых обусловлен наличием подходящего химсостава и необходимых физико-механических свойств.

К *физико-механическим свойствам*, зависящим от внутренней структуры и химического состава материала, относят значения:

- прочности;
- плотности;
- твердости;
- тепло- электропроводности;
- теплоемкости;
- $T^\circ$  плавления;
- пластичности/вязкости/упругости;
- хрупкости.

К *технологическим свойствам*, определяющим степень способности материала поддаваться термомеханической обработке, относят значения:

- деформируемости (ковкости);
- свариваемости;
- обрабатываемости резанием и давлением;
- обрабатываемости термическими способами;

- обрабатываемости методами литья.

К эксплуатационным (служебным) свойствам, востребованным в тех или иных рабочих условиях, относят значения:

- сопротивляемости износу;
- устойчивости к воздействию коррозии;
- устойчивости к температурным факторам (хладостойкость, жаростойкость, жаропрочность и т.п.).

*Конструкционные металлокерамические материалы.* К данной группе конструкционных материалов относятся отличающиеся сложной структурой металлокерамические твердые сплавы (керметы), содержащие в своем составе более 50% (по объему) твердозернистой фазы (карбиды, бориды, оксиды, нитриды различных металлов), а также используемое в качестве матрицы для удержания зерен пластичное связующее в виде чистых металлов (никель, кобальт, тугоплавкие металлы). Керметы применяют для производства активных компонентов металлорежущего, штамповочного, бурового инструмента. Физикомеханические и другие эксплуатационные свойства керметных твердых сплавов подробно описаны в предыдущей главе данного раздела.

*Металлокерамические твердые сплавы* – один из наиболее распространенных классов конструкционных порошковых материалов, в ходе получения которых потенциал порошковых материалов реализуется во всей его широте, поскольку речь идет о создании методом безотходной технологии сложноструктурных соединений компонентов с резко различающимися значениями температуры плавления и уникальным набором физикомеханических свойств. Твердые сплавы находят применение в инструментальном производстве, кузнечно-прессо-штамповочном и буровом оборудовании. Показатели плотности керметов (керамики с матричным металлическим связующим) достигают 3,97 г/см<sup>3</sup>, а твердости (HRA) – 93 ед.

Твёрдые сплавы совершенно незаменимы при изготовлении металлорежущего и контрольно-измерительного инструментария, функциональных вставок волоочильных фильер, прессоштамповочных матриц и пуансонов. В сфере легкого, среднего и тяжелого машиностроения широко используются детали с твердосплавным армированием. Так, в текстильной отрасли применяют твёрдосплавные направляющие кольца и прочие трущиеся компоненты; в сфере ПМ из твёрдых сплавов изготавливают размольные шары для шаровых мельниц и детали для оснащения литейных прессов.

*Высокотемпературные конструкционные материалы.* К разряду высокотемпературной порошковой металлокерамики, получаемой в большинстве случаев только методами порошковой металлургии, принадлежат сплавы на базе жаростойких металлов (W, Mo, Nb, Ta, Zr, Re, Ti). Производство изделий из жаропрочных конструкционных материалов во многом определяют темпы дальнейшего расширения круга эксплуатационных возможностей современных систем и агрегатов для космической, авиационной, судостроительной, электротехнической, радиоэлектронной, химической и

станкостроительной индустрии. Что не представляется возможным без обеспечения специальных функциональных свойств, среди которых одним из важнейших является именно *термостойкость*.

*Конструкционные минералокерамические материалы.* Повышение твёрдостных параметров подвергаемых обработке заготовок вызвало необходимость расширить диапазон применяемых режущих материалов от твёрдосплавных до минералокерамических и прочих сверхтвёрдых соединений, получаемых посредством порошковой металлургии. Минералокерамические материалы – группа неорганических безметаллических соединений, отличающихся весомыми преимуществами в сравнении с группами металлов и керметов. Их характеризуют оптимальные соотношения параметров *прочность/плотность* и *жесткость/упругость*, а также устойчивость к коррозии наряду с непревзойденными прочностными показателями при эксплуатации в высокотемпературном режиме.

Минералокерамику, структурно включающую в свой состав кристаллиты, соединенные стекловидным аморфным связующим, получают преимущественно на базисе порошковых оксидов и высокотвердых безоксидных карбидных, боридных, нитридных и силицидных тугоплавких композиций, а также подобных соединений Al, Ti, Zr и ряда других металлов. Минералокерамические материалы являются высокопрочностными, термостойкими, износоустойчивыми. Минералокерамика имеет плотность в диапазоне 4,2 ... 4,6 г/см<sup>3</sup> и твёрдость (HRA) в пределах 92 ... 94 ед. Минералокерамические материалы по маркам условно подразделяют на 3 группы:

1. Оксидную, состоящую из оксидов Al, Ti (99,2%) с незначительными примесями оксида Mg и прочих химэлементов. К данной группе причисляют марки ВО-13, ЦМ-332 и ВШ-75.
2. Оксидно-карбидную из оксида Al (61...80%), а также карбидов и оксидов тугоплавких металлов. К ней причисляют марки В0-3 и ВОК-60 (ГОСТ 25003-81).
3. Нитридную из нитридов Si (до 97,1%) и тугоплавких минералов с добавками оксида Al и ряда других включений. К ней относят кортинит ОНТ-20 и силинит-Р.

### **3.7 Качество материалов и его оценка**

*Качеством материала* называется совокупность его свойств, удовлетворяющих определенные потребности в соответствии с назначением. Уровень качества определяется соответствующими *показателями*, представляющими собой количественную характеристику одного или нескольких свойств материалов, которые определяют их качество применительно к конкретным условиям изготовления и использования. По количеству характеризующих свойств показатели качества подразделяются на *единичные* и *комплексные*. *Единичный* показатель качества характеризуется только одним свойством (например, твердость стали). *Комплексный показатель*

характеризуется несколькими свойствами продукции. При этом продукция считается качественной только в том случае, если весь комплекс оцениваемых свойств удовлетворяет установленным требованиям качества. Примером комплексного показателя качества стали могут служить оценка химического состава, механических свойств, микро- и макроструктуры. *Комплексные* показатели качества устанавливаются государственными стандартами.

Методы контроля качества могут быть самые разнообразные: визуальный осмотр, органолептический анализ и инструментальный контроль. По стадии определения качества различают контроль предварительный, промежуточный и окончательный.

При *предварительном* контроле оценивается качество исходного сырья, при *промежуточном* — соблюдение установленного технологического процесса. *Окончательный* контроль определяет качество готовой продукции, ее годность и соответствие стандартам. Годной считается продукция, полностью отвечающая требованиям стандартов и технических условий. Продукция, имеющая дефекты и отклонения от стандартов, считается браком.

Качество материала определяется главным образом его свойствами, химическим составом и структурой. Причем свойства материала зависят от структуры, которая, в свою очередь, зависит от химического состава. Поэтому при оценке качества могут определяться свойства, состав и оцениваться структура материала. Свойства материалов и методы определения некоторых из них изложены в следующих разделах. Химический состав может определяться *химическим анализом* или *спектральным анализом*.

Существуют различные *методы изучения структуры* материалов. С помощью *макроанализа* изучают структуру, видимую невооруженным глазом или при небольшом увеличении с помощью лупы. Макроанализ позволяет выявить различные особенности строения и дефекты (трещины, пористость, раковины и др.). *Микроанализом* называется изучение структуры с помощью оптического микроскопа при увеличении до 3000 раз. Электронный микроскоп позволяет изучать структуру при увеличении до 25000 раз.

*Рентгеновский анализ* применяют для выявления внутренних дефектов. Он основан на том, что рентгеновские лучи, проходящие через материал и через дефекты, ослабляются в разной степени. Эту же физическую основу имеет просвечивание гамма-лучами, но они способны проникать на большую глубину, чем рентгеновское излучение. Просвечивание радиолучами сантиметрового и миллиметрового диапазона позволяет обнаружить дефекты в поверхностном слое неметаллических материалов, так как проникающая способность радиоволн в металлических материалах невелика.

*Магнитная дефектоскопия* позволяет выявить дефекты в поверхностном слое (до 2 мм) металлических материалов, обладающих магнитными свойствами и основана на искажении магнитного поля в местах дефектов.

*Ультразвуковая дефектоскопия* позволяет осуществлять эффективный контроль качества на большой «глубине». Она основана на том, что при

наличии дефекта интенсивность проходящего через материал ультразвука меняется.

Капиллярная дефектоскопия служит для выявления невидимых глазом тонких трещин. Она использует эффект заполнения этих трещин легко смачивающими материал жидкостями.

### **Контрольные вопросы.**

1. Сформулируйте третье начало термодинамики – тепловую теорему Нернста.
2. Что происходит с энтропией при самопроизвольных, необратимых процессах в изолированной системе?
3. Чем различаются равновесные и неравновесные процессы?
4. Сформулируйте второй закон термодинамики, используя понятие энтропии.
5. Сформулируйте принцип максимума энтропии как второй закон термодинамики.
6. Что понимается под экстенсивными и интенсивными величинами? Приведите примеры.
7. Что понимается под внутренними параметрами? Приведите примеры.
8. Как осуществить формализованный поиск условий равновесия в изолированной системе?
9. Сформулируйте необходимые и достаточные условия равновесия.
10. Перечислите свойства потенциальных функций.
11. Что понимается под естественными переменными?
12. Есть ли различие между понятиями «функция состояния» и «характеристическая функция»?
13. Есть ли различие понятий «характеристическая функция» и «термодинамический потенциал»?
14. Дайте определение и напишите полный дифференциал потенциала Гиббса.
15. Что понимается под характеристическими функциями?
16. Укажите экстремальные свойства термодинамических потенциалов.
17. Химический потенциал. Дайте его определение и раскройте его физический смысл.

## 4. АТОМНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

### 4.1. Строение атомов и энергетические уровни

Из 115 элементов, известных Периодической системе, 76 являются металлами, обладающими рядом характерных свойств из-за особенностей их атомного строения:

- металлический блеск, отражательная способность;
- термоэлектронная эмиссия;
- высокая тепло- и электропроводность;
- повышенная способность пластического деформирования;
- положительный температурный коэффициент электросопротивления.

Межатомные связи в металлах, сплавах и металлических соединениях определяются взаимодействием электронов внешних оболочек атома. Состояние электрона в изолированном атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и спиновым квантовым числом  $m_s$ . Квантовые числа определяют состояние электронов в свободном атоме, распределение их по оболочкам, подоболочкам (орбиталям) и орбитам, и квантованные (дискретные) значения энергии.

Главное квантовое число  $n$  обуславливает в основном энергию электронов  $E$  ( $E \sim 1 / n^2$ ) и размеры электронной оболочки в изолированном атоме, которую образуют электроны с одинаковым числом  $n$ . Электронные оболочки по мере удаления от ядра обозначают буквами  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ ,  $O$ ,  $P$  и соответственно числами

1, 2, 3, 4, 5, 6.

Орбитальное квантовое число  $l$  определяет форму орбитали и величину момента количества движения электрона относительно ядра (так называемый орбитальный момент) и может принимать целочисленные значения от 0 до  $(n - 1)$ . Электроны с одинаковым квантовым числом  $l$  входят в одну подоболочку. Различные подоболочки, обозначаемые буквами  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , в свою очередь состоят из 1, 3, 5 и 7 электронных уровней (орбиталей) соответственно. На каждой орбите может быть размещено не более двух электронов, отличающихся спинами. Приведенные символы орбиталей представляют собой первые буквы английских слов, отражающих форму спектроскопических линий, связанных с внутриатомными переходами электронов с более высоких уровней на данную орбиталь:

*sharp* – резкий, *principal* – основной, *diffuse* – диффузный и *fine* – тонкий.

Магнитное квантовое число  $m_l$  указывает на ориентацию плоскости орбиты электрона в пространстве. Значения  $m_l$  лежат в интервале от  $-l$  до  $+l$  (включая 0),

т. е. всего  $(2l + 1)$  значений.

Спиновое квантовое число  $m_s$  характеризует ориентацию собственного момента вращения электрона вокруг своей оси, а именно: проекцию собственного момента вращения электрона на орбитальный момент. Оно

может принимать два значения:  $m_s = +1/2$  и  $m_s = -1/2$  и не сказывается на энергии электрона. Собственный момент электрона (спин-момент)

$$s = \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (4.1)$$

Этот момент ориентирован либо параллельно, либо антипараллельно орбитальному моменту. В соответствии с квантовой теорией полный орбитальный угловой момент можно представить как

$$M_{orb} = A \sqrt{l(l+1)} \quad (4.2)$$

Возможные значения  $l$  приведены выше. Таким образом, угловой момент электрона свободного атома может принимать только дискретные значения. Следовательно, состояние углового момента электрона определяет угловую зависимость волновой функции и плотности вероятности  $|\psi|$ . С учетом квантового числа  $m_s$  максимальное количество электронов на  $s$ -орбитали равно 2, на  $p$ -орбитали – 6, на  $d$  – 10, на  $f$  – 14.

Дискретные линии атомных спектров привели Бора к постулированию его модели атома водорода, из которой следует, что энергетические уровни электронов в атоме подчиняются зависимости:

$$E_n = \frac{me^4}{32n^2 A^2 \varepsilon^2 \pi^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (4.3)$$

где  $m$ ,  $e$  – масса и заряд электрона соответственно;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума. Радиусы так называемых стационарных орбит определяются с помощью уравнения:

$$a_n = \frac{h^2 n^2}{mze^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.4)$$

где  $z$  – порядковый номер элемента.

После подстановки в (1.4) и (1.5) численных значений в СИ получаем значения энергии электрона на разных стационарных оболочках:  $E_1 = -2,1799 \cdot 10^{-18} / 2^2$  (Дж) и соответствующие радиусы этих оболочек, м:

$$a_n = (5,2918 \cdot 10^{-11}) n^2.$$

Отсюда основное состояние атома водорода, соответствующее  $n = 1$ , имеет энергию  $2,18 \cdot 10^{-18}$  Дж и боровский радиус  $a_0 = 5,2918 \cdot 10^{-11}$  м.

Из-за малой величины энергии в единицах СИ в физике пользуются внесистемными атомными единицами, в которых за единицу энергии принимается *ридберг* ( $1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ ЭВ}$ ). *Один ридберг* представляет собой энергию основного состояния атома водорода, а одна атомная единица равна



первому боровскому радиусу  $a_0$ . Тогда в атомных единицах

$$E_n = - \frac{1}{n^2}; a_n = n^2 a_0; \frac{a_n^2}{2m} = 1. \quad (4.5)$$

Энергетические уровни электронов атомарного водорода, вычисленные на основании наблюдаемого спектра, закономерно уменьшаются, бесконечно сгущаясь и сходясь к границе ионизации. Расстояние между самым низким уровнем энергии и границей ионизации равно энергии ионизации. Выражение для кинетической энергии вращающегося по своей орбите электрона имеет вид:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{p^2}{2m},$$

откуда  $p = (2mE)^{1/2}$  – импульс электрона, который может принимать только дискретные значения, кратные  $\frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k$ ;  $\lambda$  – длина волны электрона, целые кратные значения которой укладываются на окружности орбиты.

Распределение электронов по орбиталиям подчиняется *принципу Паули* и экспериментально установленному *правилу Хунда*. Согласно принципу Паули в атоме не может быть двух электронов с четырьмя одинаковыми квантовыми числами, т. е. на каждой орбите может находиться не более двух электронов, различающихся спинами (спаренные электроны). Как уже отмечалось выше, максимальное количество электронов в подоболочках  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$  равно 2, 6, 10 и 14 соответственно. Пара электронов с противоположными спинами не обладает химической активностью в невозбужденном состоянии атома, т. е. не может участвовать в связях. Согласно *правилу Хунда* (правило наибольшей мультиплетности) данная электронная конфигурация на внешней орбитали атома в невозбужденном состоянии обладает наименьшей энергией при максимальном числе неспаренных электронов (по одному в ячейке фазового пространства). В качестве примера на рис. 4.1. представлено распределение валентных  $2s$ - и  $2p$ - электронов в изолированном атоме алмаза в невозбужденном и возбужденном состоянии.

В невозбужденном состоянии два электрона  $s$ -орбитали с противоположными спинами занимают единственную ячейку фазового пространства, а на внешней  $p$ -орбитали  $2p$ -электроны размещаются по одному в двух ячейках (из трех) фазового пространства. В возбужденном состоянии один  $s$ -электрон переходит в свободную ячейку  $p$ -орбитали, все четыре ячейки ( $s + p$ ) оказываются занятыми по одному электрону, и все электроны могут участвовать в связях.

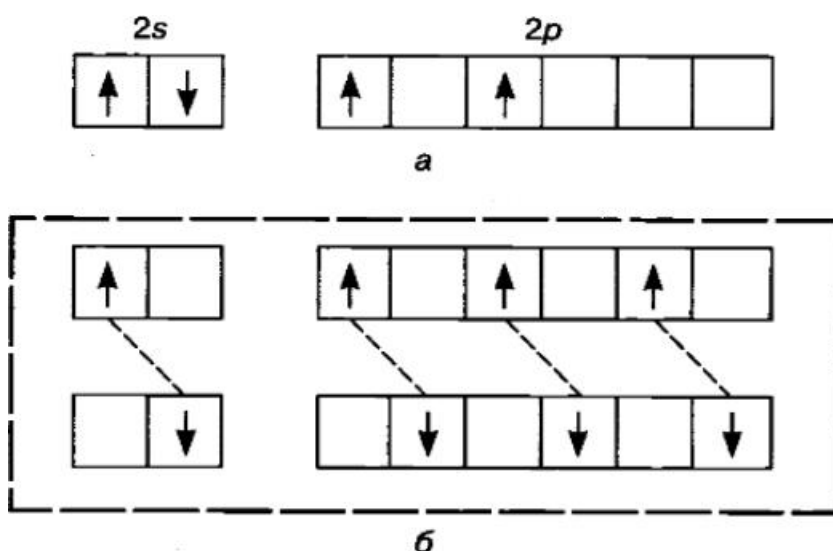


Рис. 4.1. Распределение валентных  $2s$ -и  $2p$ -алмаза по ячейкам фазового пространства в изолированном атоме (а) и в случае образования химической связи (б)

## 4.2 Энергетические зоны валентных электронов

Важнейшим следствием сближения изолированных атомов с образованием атомного ансамбля является расщепление энергетических уровней электронов изолированных атомов, прежде всего валентных электронов, на подуровни (эффект «возмущения»), а также образование энергетических зон разрешенных и запрещенных значений энергии.

Рассмотрим это вначале на простейшем примере двухатомной молекулы водорода, каждый атом которой обладает одним  $s$ -электроном (рис. 4.2). Валентные электроны у изолированных атомов водорода располагаются на  $1s$ -орбитали. В молекуле  $H_2$  одноатомный уровень  $1s$  расщепляется на два подуровня, на каждом из которых могут находиться по 2 электрона. Нижний из этих уровней, на котором размещаются оба электрона, называется *связывающим*, а верхний не занятый – *антисвязывающим* (или *разрыхляющим*).

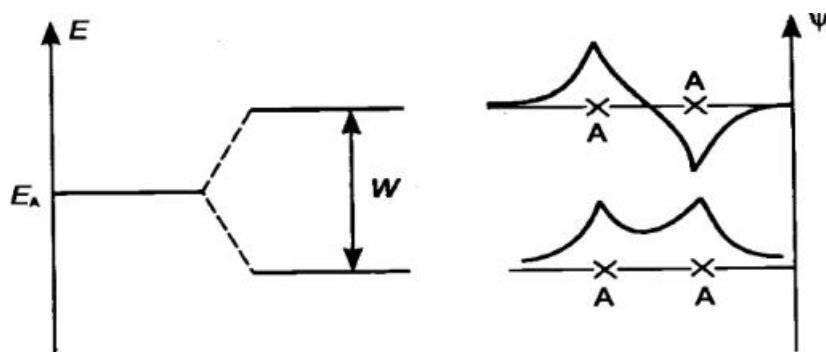


Рис. 4.2. Расположение энергетических уровней валентных электронов на примере молекулы водорода (нижний уровень – связывающий; верхний – антисвязывающий – разрыхляющий).

Эти подуровни разделены энергетической щелью  $W = 2h$ , представляющей собой интервал запрещенных значений энергии. Из формы волновых функций  $\psi$  (рис. 4.2), квадрат которых характеризует плотность вероятности, видно, что вероятность пребывания электрона на линии связи в связывающих состояниях больше нуля, а в антисвязывающих – меньше нуля. Если сближаются не два, а  $N$  атомов, то соответственно каждый уровень свободного атома расщепляется на  $N$  подуровней. При этом сохраняется полное число разрешенных электронных состояний ( $2N$ ).

Сказанное справедливо и для валентных электронов других (кроме  $s$ ) орбиталей –  $p$ ,  $d$  и  $f$ . Для каждой орбитали связывающие и антисвязывающие подорбитали образуют зоны разрешенных энергий, разделенных между собой зонами запрещенных значений. Так как в  $1 \text{ см}^3$  твердого тела содержится примерно  $10^{23}$  атомов, то связывающую и антисвязывающую (ыдыратушы аймак) зоны (ширина которых порядка единиц электрон-вольта) можно рассматривать как энергетически непрерывные. Число состояний в пределах этих зон в интервале значений энергий от  $E$  до  $E \pm \Delta E$ , независимо от того, заняты они электроном или нет, представляет собой **плотность состояний** (рис. 4.3, а):

$$N(E) = \frac{dN'}{dE} = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot (2m^*)^{3/2} \cdot E^{1/2} \quad (4.6)$$

где  $N'$  – полное число состояний с энергией меньше  $E$ ;  $V$  – объем элементарной ячейки;  $m^*$  – эффективная масса электрона;  $E$  – энергия электрона.

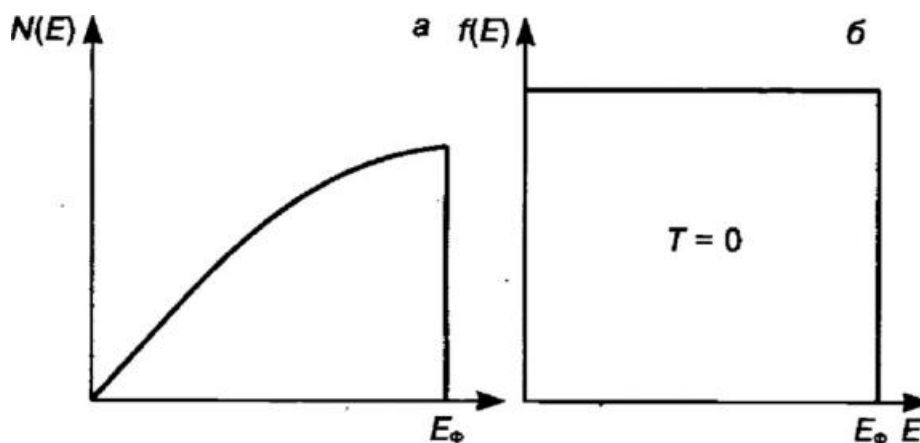


Рис. 4.3. Плотности состояний  $N(E)$ (а) и функция распределения по энергиям  $f(E)$  (б) валентных электронов в металле при  $T = 0 \text{ К}$ .  $N(E)$  показана без учёта зон запрещённых энергий

Плотность состояний пропорциональна максимальному числу электронов на каждой орбитали изолированного атома. Форма орбиталей соответствует форме орбиталей изолированного атома (у  $s$ -орбитали – сферическая и т. д.). В

пределах каждой орбитали при абсолютном нуле электроны занимают самые низкие энергетические уровни. Энергия электронов квантована. Максимальный уровень энергии для металлов при  $T = 0$  обозначают как *уровень Ферми*  $E_f$  (рис. 4.3,б).

С повышением температуры энергию тепловых колебаний порядка  $kT$  могут воспринимать только электроны вблизи уровня Ферми. Функция, описывающая эту закономерность, показывает вероятность того, что данный уровень занят:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_f}{kT}}. \quad (4.7)$$

Здесь  $E$  – полная энергия электрона;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Частицы, распределение которых по энергиям описывается уравнением (4.7), образуют сферу. Чем больше радиус сферы, тем больше узлов на ее поверхности. При абсолютном нуле все уровни ниже  $E_f$  заняты электронами. Волновой вектор Ферми электрона  $k_f$  связан с полным числом валентных электронов  $N$ , приходящихся в  $k$ -пространстве (пространстве волновых чисел) на объем сферы Ферми, соотношением

$$N = \frac{4}{3} \cdot \pi k_f^3 \cdot 2V(2\pi)^2, \quad (4.8)$$

где  $V$  – единичный объем  $k$ -пространства, содержащий  $V/(2\pi)^3$  состояний, каждое из которых способно иметь два электрона с противоположными спинами. Отсюда

$$k_f = (3\pi^2 N/V)^{1/3}, \quad (4.9)$$

и соответствующая энергия Ферми

$$E_a = \frac{h^2}{2m} \cdot (3\pi^2 \frac{N}{V})^{2/3} \quad (4.10)$$

Кинетическая энергия движущегося электрона и его импульс  $p$  связаны зависимостью

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (4.11)$$

В то же время длина волны электрона  $\lambda = h \cdot (2Me)^{1/2}$ , а волновое число  $k = 2\pi/\lambda$ , откуда импульс электрона  $p$  и волновое число связаны зависимостью

$$p \sim k \sim \frac{2\pi h}{\lambda} \quad (4.12)$$

В соответствии с уравнением (4.11) зависимость энергии валентных

электронов в пространстве импульсов должна носить параболический характер (рис. 4.4, а). Однако это справедливо только для «почти свободных электронов», т. е. без учета взаимодействия движущихся электронов с ионным остовом решетки. Но волновая природа электронов приводит к их взаимодействию с упорядочено расположенными в пространстве электронами внутренних оболочек решётки.

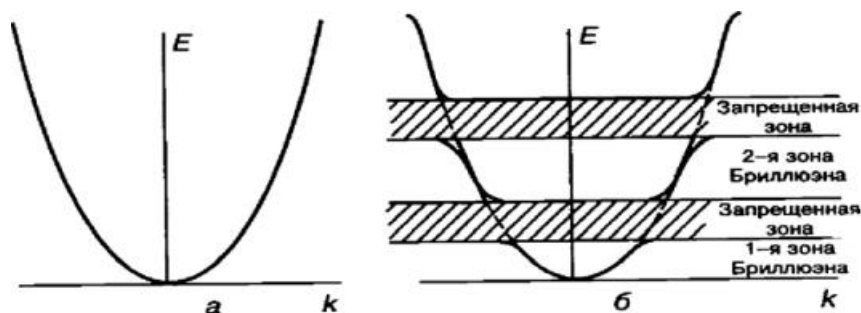


Рис. 4.4. Зависимости энергии валентных электронов твердого тела от волнового числа без учёта (а) и с учётом (б) запрещенных значений энергий (заштрихованные области)

Это взаимодействие подчиняется строгим закономерностям. Электроны ионного остова под влиянием электромагнитного поля (например, рентгеновского излучения) начинают колебаться с той же частотой. Волны от этих электронов интерферируют и ослабляются во всех направлениях, кроме тех, где они по фронту волны оказываются в одинаковой фазе. В этом направлении удовлетворяется условие «отражения» падающих лучей (в данном случае электронов) – закон отражения Вульфа – Брэгга:

$$= 2 \cdot \sin \theta. \quad (4.13)$$

Здесь  $n$  – так называемый порядок отражения, равный числу длин волн, укладывающихся в разность хода между первым и  $n$ -м отражением;  $d$  – межплоскостное расстояние для плоскостей, на которые падает излучение;  $\theta$  – угол падения и отражения этого излучения (угол Брэгга). Следовательно, валентные электроны с такой энергией и соответствующей длиной волны не могут перемещаться в решетке, т. е. они не существуют. Это означает, что с увеличением энергии электронов и соответственно уменьшением длины волны должен наступить момент, когда длина волны валентных электронов и межплоскостные расстояния атомных плоскостей, на которые эти электроны падают под углом  $\theta$ , будут удовлетворять закону отражения Вульфа – Брэгга. В этом случае на параболической зависимости энергии электронов от волнового числа должен произойти разрыв (рис. 4.4, б).

Поскольку каждая бесконечная кристаллическая решетка характеризуется набором дискретных межплоскостных расстояний от  $d_{\max}$  до  $d \rightarrow 0$ , а условия отражения наступают раньше всего при  $\lambda_{\min} = 2d_{\max}$ , то для каждого типа

решетки можно предсказать момент возникновения первого разрыва на параболической кривой  $E = f(k)$ . Для валентных электронов в других направлениях и с другой энергией (длиной волны) такой разрыв наступит при отражении от других плоскостей и при другом значении волнового вектора (импульса).

Следовательно, для трехмерной кристаллической решетки разрыв на кривых  $E(k)$  имеет место в интервале значений  $E$ , и реально кривая  $E = f(k)$  примет вид, показанный на рис. 4.4,б. В «запрещенных» интервалах энергии для электронов, имеющих волновую природу, не существует решений уравнения Шредингера. Границы областей в трехмерном пространстве, которым соответствуют электроны с максимальной для данной зоны разрешенной энергией, имеют форму граней многогранника. Зоны разрешенных энергий называют *зонами Бриллюэна*.

Таким образом, распределение по энергиям валентных электронов в веществах с металлическими связями представляет собой чередование зон разрешенных энергий (зоны Бриллюэна) и запрещенных энергий. В пределах зон Бриллюэна распределение электронов по энергиям имеет квазинепрерывный характер. Интервал соседних импульсов  $\Delta p$  от  $p_i$  до  $p_{i+1}$  составляет  $10^{-22}$ – $10^{-23}$  Эв. Самая низкая по энергиям зона Бриллюэна для валентных электронов (до первого разрыва на кривой  $E = f(p)$ ) называется *первой зоной* Бриллюэна и т. д. Эти энергетические щели играют решающую роль при определении, является ли данное вещество металлом или диэлектриком (полупроводником). Кристалл ведет себя как металл, если одна или две нижние зоны Бриллюэна заполнены вблизи 0К не полностью, в отличие от диэлектрика или полупроводника, у которых число электронов проводимости такое, что разрешенные зоны либо целиком заполнены, либо пусты.

Поверхности, ограничивающие зоны Бриллюэна со стороны больших энергий, называют *потолком зоны*. У потолка зоны нарушается параболическая зависимость. В случае, когда концентрация валентных электронов  $N_v/N_{am}$  (где  $N_v$ ,  $N_{am}$  – число валентных электронов и общее число электронов, приходящихся на атом, соответственно) меньше плотности состояний в первой зоне Бриллюэна, поверхность Ферми – сферическая. В тех случаях, когда  $N_v/N_{am}$  соизмеримо с  $N_C$ , поверхность Ферми деформируется потолком зоны Бриллюэна.

## 4.2 Связь между частицами твердых тел

Периодическая система элементов отражает основное состояние элементов, находящихся в виде свободных атомов с невозмущенными электронными оболочками при давлении  $P = 0$  и температуре  $T = 0$ К, от которого практически мало отличаются состояния элементов при нормальных давлениях ( $P = 1$  атм) и температурах до 2000-3000 К. Поэтому она так точно определяет физико-химические свойства и поведение элементов при обычных химических реакциях. Если бы номер в Периодической системе элементов совпадал с

главным квантовым числом  $n$ , число элементов в периоде отвечало бы формуле  $N_n = 2n^2$ , а заполнение подуровней в оболочке шло бы в соответствии с выражением  $N_l = 2(2l + 1)$  последовательно, без всяких нарушений, то свойства тяжелых элементов ( $Z > 47$ ) в ней были бы совершенно непохожи на свойства тех же элементов в обычных условиях, т.е. были бы вырождены. На рис 4.5 показаны зависимости сил притяжения и отталкивания, действующих на один атом, от расстояния между атомами в кристаллической решетке твердого тела. Сплошной линией показано изменение суммы энергий  $E_{кул}$ , связанной с кулоновскими силами притяжения, и  $E_{от}$ , вызванной отталкиванием при перекрытии электронных оболочек. Равновесное расстояние равно  $a'$ .

При больших атомных расстояниях потенциальная энергия условно принимается равной нулю, поскольку в этих условиях атомы не взаимодействуют друг с другом. Кривая полной энергии имеет резкий минимум, определяющий величину межатомного расстояния  $a$ , соответствующего максимальной устойчивости, а также величину энергии, необходимой для увеличения или уменьшения этого расстояния только при совершении определенной работы против сил отталкивания или притяжения. Поэтому закономерное расположение атомов соответствует минимальной энергии взаимодействия атомов. Можно отметить, что величина  $-E_{min}$ , соответствует энергии (теплоте) сублимации, так как именно эта энергия должна быть подведена для полного разделения атомов или ионов. В металлах дискретные уровни валентных электронов расширяются в полосы и образуют энергетический спектр из перекрывающихся  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -полос, вследствие чего распределение валентных электронов по уровням в металлических кристаллах и расплавах ближе к распределению их при высоких давлениях, чем к распределению в свободных невзаимодействующих атомах.

Коллективизированные электроны образуют вырожденный электронный газ, давление которого  $p = k \rho^{5/3}$  зависит от его плотности  $\rho$ . Чем выше концентрация электронного газа, тем больше энергия решетки. Следовательно, роль внешнего фактора (давления) в металлических сплавах играет электронная концентрация, определяющая сближение ионов внутренними силами. При легировании, например, низковалентного металла (допустим, меди) более высоковалентным никелем температура плавления возрастает так же, как и с повышением давления.

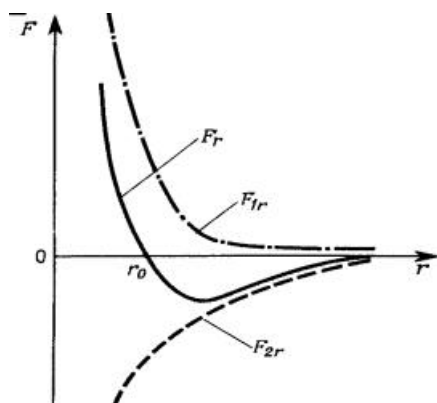


Рис 4.5. Изменения энергии взаимодействия двух атомов в зависимости от межатомного расстояния

Представление о перекрывании электронных орбиталей соседних атомов и обменном направленном взаимодействии двух электронов с антипараллельными спинами составляет основу современной теории строения молекул. Преимущество такого подхода заключается в сохранении за валентными электронами в металле функции осуществления металлического взаимодействия с решеткой и электронных свойств металла и в привлечении к образованию направленных связей подвалентных электронов внешней оболочки металлических ионов, определяющих структуру металла.

#### 4.4 Типы связей между частицами твердых тел

Межатомное притяжение в материалах приводит к образованию четырех типов атомных связей.

1. *Металлическая связь* представляет собой взаимодействие закономерно расположенных положительно заряженных ионов, окруженных свободными электронами. Связь не направленная, действует только в металлах и сплавах на их основе и обуславливает особенности их физико-механических свойств. Подвижность электронов в металле связана с терминами «электронный газ» и «электронное облако».

2. *Ионная связь* образуется в результате взаимодействия между разноименно заряженными ионами под действием кулоновских сил, что обеспечивает электростатическое взаимодействие. Такие связи в сравнительно чистом виде образуются в галогенидах щелочных металлов, например, KF.

3. *Ковалентная связь* образуется за счет обобществления атомами своих валентных электронов с противоположными спинами. Связь направленная и характерна для элементов IVA-VIIA подгрупп Периодической системы.

4. *Молекулярная связь* возникает в результате взаимодействия между отдельными молекулами – электрическими диполями (точечные электрические заряды, равные по величине и противоположные по знаку, находящиеся на некотором расстоянии друг от друга) и характеризуется силами Ван-дер-Ваальса (0,8-8,16 К/моль). Она не имеет ориентации в пространстве и характерна для органических веществ, например, полимеров. Все металлы и многие неметаллические материалы имеют кристаллическое строение, т.е. закономерное расположение атомов в пространстве внутри каждого кристалла. Атомы располагаются на таком расстоянии, когда силы связи, действующие на



них, равны между собой (рис. 4.6). Такой подход позволяет объяснить характерные свойства металлов. Высокая электропроводность металлов связана с присутствием в них свободных электронов, которые перемещаются в потенциальном поле решетки. С повышением температуры усиливаются колебания ионов (атомов), нарушается правильная периодичность потенциального поля, что затрудняет движение электронов и электросопротивление возрастает.

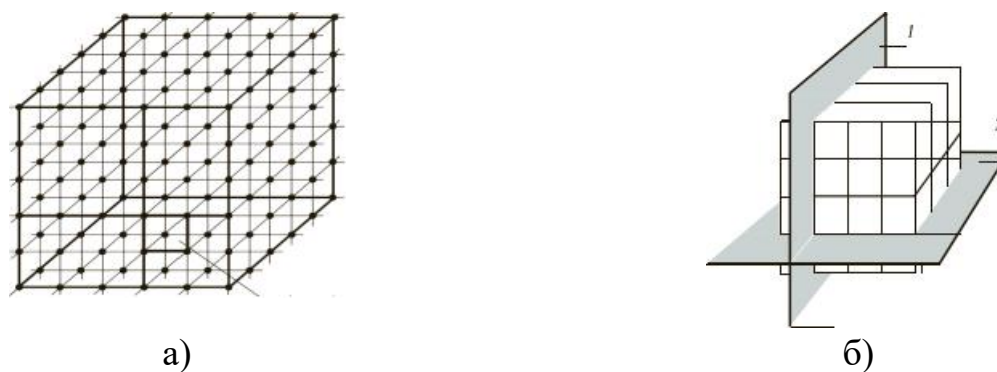


Рис. 4.6. Кристаллическая решётка (а) и схема расположения кристаллографических плоскостей в атомных решетках металлов и сплавов (б)

При низких температурах колебательное движение ионов (атомов) сильно уменьшается и электросопротивление понижается. У некоторых металлов в результате образования пар электронов, движущихся упорядоченно при очень низких температурах (около 20 К), электропроводность обращается в бесконечность – наступает явление *сверхпроводимости*.

Высокая теплопроводность металлов обуславливается большой подвижностью свободных электронов и в меньшей степени – колебательным движением ионов. Высокая пластичность металлов объясняется периодичностью их атомной структуры (наличие кристаллической решетки) и отсутствием направленности металлической связи. В процессе пластической деформации металла (ковка, прокатка и т.д.), при смещении отдельных его объемов относительно других, связь между ионами (атомами) не нарушается. Кристаллы с ковалентной или ионной направленной связью хрупки, так как при деформации эта связь нарушается.

Металлическое состояние характеризуется высокой энергией связи между атомами. Мерой ее служит *теплота сублимации* – энергия, необходимая для перехода от конденсированной системы (твёрдого состояния) к парообразному состоянию, когда атомы электрически нейтральны и не связаны между собой энергией ионизации. Теплота сублимации для металлов изменяется от 100 до 1100 кДж/кг. В металлах 4-6-го периодов (от Si до U – уран – 238) заполнение электронами уровней происходит с определенными нарушениями, и они называются *металлами переходных групп*. Недостроенные внутренние электронные уровни определяют свойства *переходных металлов*: переменную валентность, парамагнетизм, ферромагнетизм некоторых элементов (например,

Fe, Ni, Co), большую теплоту сублимации, а следовательно, высокие температуры плавления. Остальные металлы называются *простыми*. Чистые металлы (заводским способом получают металл с содержанием примесей 99,5-99,9 %) обладают низкой прочностью и во многих случаях не обеспечивают требуемых свойств, поэтому они применяются сравнительно редко. Наиболее широко используются сплавы, получаемые сплавлением или спеканием порошков двух или более металлов, или металлов с неметаллами. Они обладают характерными свойствами, присущими металлическому состоянию. Химические элементы, образующие сплав, называют *компонентами*. Сплав может состоять из двух или большего числа компонентов.

#### 4.5 Типы и параметры кристаллических решеток

Под атомно-кристаллической структурой понимают взаимное расположение атомов в кристалле, которое периодически повторяется в трех измерениях. Для ее описания пользуются понятием решетки, которая представляет собой воображаемую пространственную сетку, в узлах которой располагаются атомы (ионы), образующие металл (твердое кристаллическое тело). Пример такой кристаллической решетки приведен на рис. 4.6. Жирными линиями выделен наименьший параллелепипед – элементарная ячейка, последовательным параллельным переносом в пространстве которого вдоль трех осей может быть построена вся решетка или макрокристалл. Пространственные решетки подразделяются на семь систем (сингоний) по признаку симметрии их элементарных ячеек, которые характеризуются соотношениями между осями  $a, b, c$  и углами  $\alpha, \beta, \gamma$  ячейки:

- кубическая ( $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ );
- тетрагональная ( $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ );
- гексагональная ( $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90; \gamma = 120$ )
- тригональная ( $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ );
- ромбическая ( $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ );
- моноклинная ( $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90$ );
- триклинная ( $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ).

Вид (геометрия) атомно-кристаллического строения определяется минимальным значением энергии связи, которая зависит от типа атомных связей в кристаллах. Силы, которые стремятся удержать атомы в положениях равновесия около узлов кристаллической решетки, пропорциональны их относительным смещениям так, как если бы они были связаны друг с другом пружинками. Смещения атомов в процессе колебаний тем больше, чем выше температура, но они гораздо меньше постоянной решетки вплоть до температуры плавления, когда твердое тело превращается в жидкость. Модель твердого тела должна объяснять проявление *сил притяжения* между атомами (действуют на расстоянии не более одного атомного диаметра), когда они находятся далеко друг от друга, и *возникновение сил отталкивания* при сильном сближении атомов (см. рис. 4.5). В некоторых отношениях такая

модель соответствует взаимодействию шаров, покрытых слоем клейкой пасты. Любое количество шаров, располагаясь вокруг центрального седьмого шара, повторяет бесконечное число раз симметрию исходной группы (рис. 4.7, б).

Трехмерные кристаллы состоят из множества атомных плоскостей, наложенных друг на друга в определенном порядке, подобно стопке бумажных листов. В них атомы расположены правильными рядами, сетками (пространственными решетками) и симметричное чередование одних атомов на других (рис. 4.8).

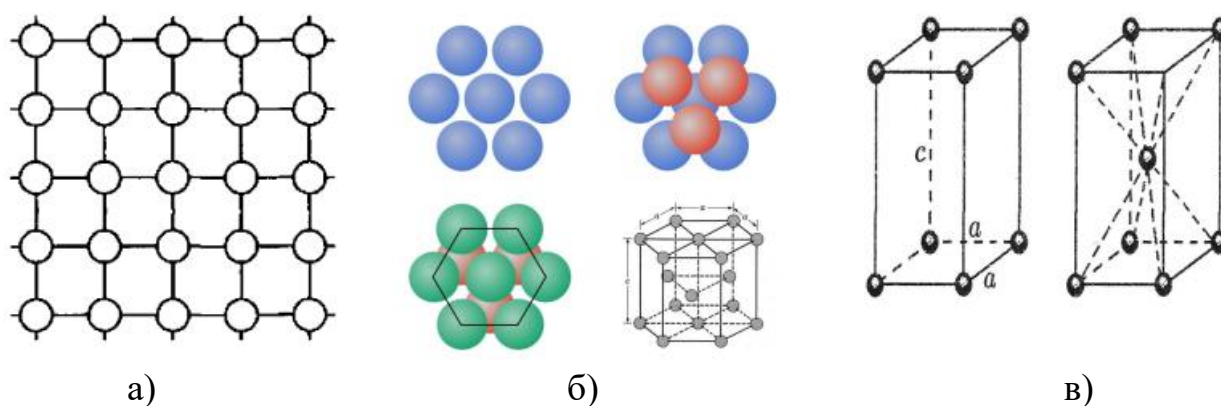


Рис. 4.7. Плотная упаковка круглых шаров на плоскости (а), расположение атомных плоскостей (б) и тетрагональная сингония (в)

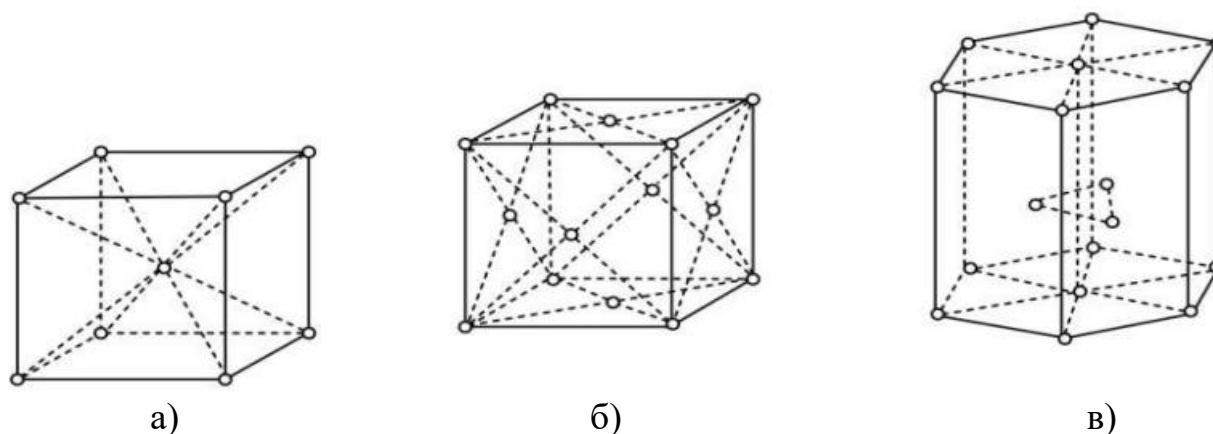


Рисунок 4.8 Основные виды ячеек кристаллических решеток: а) ОЦК, б) ГЦК в) ГПУ

Плотная упаковка круглых шаров на плоскости и в тех же расстояниях друг относительно друга повторяется для сколь угодно отдаленных атомов, т.е. в кристаллах действует *дальний порядок*. Кристаллическое строение металлов и сплавов описывается элементарной ячейкой с линейными параметрами (периодами)  $a$ ,  $b$ ,  $c$  около  $(1-7) \cdot 10^{-10}$  м и углами между ними –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

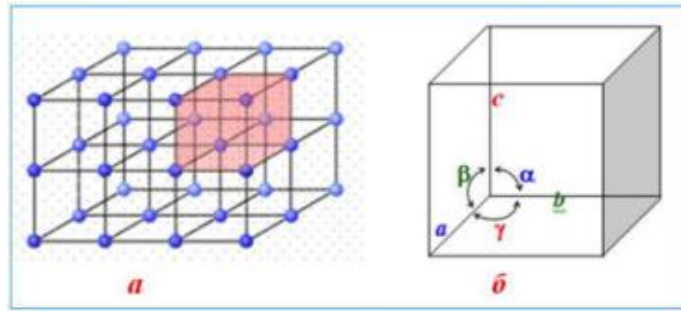


Рисунок 4.9 Пространственная кристаллическая решётка (а) и ее ячейка (б).

Геометрия расположения атомов определяет тип кристаллической решетки, свободные пространства между атомами в ячейке называются *порами* (рис.4.9,а). Идеальный кристалл имеет однородное, закономерное и симметричное расположение атомов в пространстве. Число ближайших равноудаленных к данному («базисному») атому или иону соседних одинаковых атомов или ионов в кристалле называется *координационным числом K*. *Плотность упаковки* (плотность кристаллической решетки) – число целых атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку, которая в пространстве окружена ей подобными. Атом в вершине куба принадлежит одновременно восьми ячейкам (на одну ячейку приходится 1/8 атома), на грани – двум ячейкам (1/2 атома), в центре – полностью ячейке (1 атом).

*Коэффициент компактности решетки* – отношение объема всех атомов решетки к ее геометрическому объему:

$$\eta = \left( \frac{V_a}{V_{я}} \right) \cdot 100\%; \quad V_{я} = V_a + V_{п}; \quad (4.15)$$

где  $V_{я}$  – объем ячейки,  $V_a$  – объем атомов,  $V_{п}$  – объем пор.

Кристаллические решетки, в которых на долю одной элементарной решетки приходится один атом, называются *простыми*; если несколько атомов – *сложными*. Металлы образуют одну из следующих высокосимметричных сложных решеток с плотной упаковкой атомов: *кубическую объемно-центрированную*, *кубическую гранецентрированную (кубическая сингония)*; *гексагональную (гексагональная сингония)* и *тетрагональную (тетрагональная сингония)*.

Гексагональная плотноупакованная структура (ГПУ) образуется при складывании плотноупакованных плоскостей в простой последовательности: две плотноупакованные плоскости соприкасаются друг с другом таким образом, что каждый атом одной плоскости размещается в углублении между тремя атомами соседних (верхней и нижней) плоскостей. Геометрия двух таких плоскостей показана на рис. 4.10,а (светлые кружки изображают атомы плотноупакованной плоскости А, прилегающая к ней плоскость помечена темными кружками). Укладка атомных плоскостей в последовательности АВАВ... имеет характеристики  $a = b < c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ,  $c/a = 1,633$ ;  $n = 6$ ,  $\eta = 74\%$ ,  $K = 12$ .

Гранецентрированная кубическая структура (ГЦК) складывается несколько по-другому – третья плоскость смещена по отношению к обеим нижним плоскостям АВ в положение С, четвертая плоскость занимает положение Л, и атомы занимают вершины куба и центр каждой грани. В итоге устанавливается последовательность АВСАВС) с характеристиками;  $a=b=c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $n = 4$ ,  $\eta = 74\%$ ,  $K = 12$ . Методы укладки плотноупакованных плоскостей, приводящие к построению ГЦК и ГПУ-структур исчерпывают все простейшие способы укладки. Возможны промежуточные последовательности (например, ЛВАСА...), но ни один из элементов не кристаллизуется в столь сложную структуру за исключением отдельных металлов в особых температурных областях.

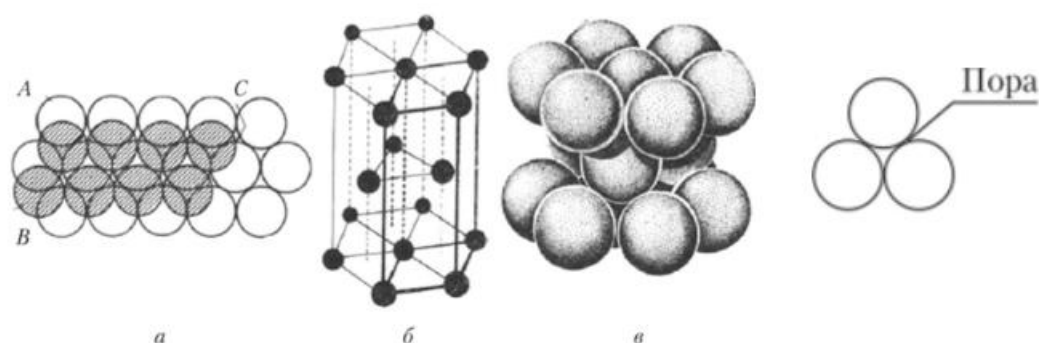


Рисунок 4.10. Схема образования ГПУ-структуры: а) укладка плотноупакованных плоскостей для получения структуры типа ГПУ; б) элементарный гексагональный кристалл; в) схема решетки ГПУ с соблюдением масштаба в размерах атомов и ребер куба

Объяснение существования плотных кубической и гексагональной структур металлов не требует привлечения теории валентных связей и может быть получено из рассмотрения взаимодействия сферически симметричных ионов с электронным газом. Действительно, если на внешнем s-уровне металлического иона сохраняются электроны, то его внешняя s-оболочка будет сферически симметрична, и взаимодействие таких ионов с коллективизированными электронами должно привести к плотной упаковке.

#### 4.6 Силы связи атомов в твердых телах.

##### Электроотрицательность атомов

В природе существует множество твердых тел различного типа, однако все они построены из немногим более чем ста химических элементов. Различия между ними обусловлены строением электронных оболочек взаимодействующих атомов, связь между которыми почти полностью обеспечивается силами электростатического притяжения и отталкивания.

Как указывалось ранее, в основе межатомных взаимодействий лежит взаимодействие электронных оболочек атомов. Поэтому характер

взаимодействий в значительной степени определяется способностью атомов отдавать или приобретать электроны. С одной стороны, эта способность характеризуется величиной потенциалов ионизации, с другой – энергией сродства атома к электрону. Первый потенциал ионизации имеет периодическую зависимость от порядкового номера элемента. Минимальным потенциалом ионизации ( $I = 3 - 5$ ) Эв обладают щелочные металлы. Наибольший потенциал ионизации наблюдается у благородных газов ( $I_{\text{He}} = 24,5$  Эв). При приближении электрона к нейтральному атому возникают силы взаимодействия, большей частью силы притяжения. Число образующихся при таком взаимодействии энергетических уровней будет конечным. Если имеются устойчивые состояния, то атом будет стремиться захватить лишний электрон и превратиться в отрицательный ион. В этих случаях энергия захвата электрона, называемая *энергией сродства атома к электрону*, положительна. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галоидов ( $E = 3 - 5$ ) Эв. Из металлов наибольшим сродством к электрону обладают атомы тяжелых одновалентных металлов ( $E_{\text{Cu}} \approx 1,0$  Эв,  $E_{\text{Au}} \approx 2,4$  Эв). При взаимодействии разнородных атомов существенное значение имеет их способность захватывать или отдавать валентный электрон. Эта способность определяется так называемой *электро-отрицательностью*, которая является относительной характеристикой. За приближенную величину электро-отрицательности атома принимают полусумму потенциала ионизации и энергии сродства к электрону:

$$X = (I + E)/2 \quad (4.16)$$

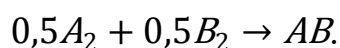
Если расположить элементы в ряд по электроотрицательности, то этот ряд начнется с наиболее электроположительных элементов (щелочные металлы), т.е. наиболее склонных к образованию положительных ионов, а на другом конце этого ряда будут наиболее электроотрицательные элементы, т.е. наиболее легко образующие отрицательно заряженные ионы (галогены, обладающие большими потенциалами ионизации и значительным сродством к электрону). Для построения практической шкалы электроотрицательности атомов применяют условные единицы. Рассмотрим молекулу А-В, содержащую одинарную связь между двумя разнородными атомами. Если эти атомы очень близки по свойствам, то между ними устанавливается ковалентная связь. Если же атомы А и В значительно отличаются друг от друга (один более электроотрицателен, чем другой), то, на основании теории химических связей, энергия реальной связи больше энергии, которая бы соответствовала нормальной ковалентной связи между этими атомами. Эта добавочная энергия обусловлена появлением дополнительной ионной составляющей химической связи. Разница  $\Delta E$  между истинной энергией связи А – В и энергией, вычисленной для нормальной ковалентной связи, в предположении, что последняя равна среднеарифметическому из энергий связи А – А и В – В, возрастает по мере увеличения разности электроотрицательностей между атомами А и В:

$$\Delta E = E(A - B) - [E(A - A) + E(B - B)] \quad (4.17)$$

Истинные энергии связи в двухатомных молекулах равны энергиям диссоциации на атомы и могут быть определены при помощи термохимических или спектроскопических методов. Определяя разницу  $\Delta E$  между реальной и вычисленной энергиями, можно построить шкалу электроотрицательностей. Расчеты дают для различных пар атомов А и В разность электроотрицательностей атомов  $X_A$  и  $X_B$ . Найденные значения  $\Delta E$  не удовлетворяют соотношению аддитивности, т. е. их нельзя представить в виде разности членов, характерных для двух атомов, образующих связь. Однако квадратные корни из этих значений удовлетворяют данному требованию, что позволяет приписать элементам такие значения электроотрицательности, при которых их разности примерно равны  $\sqrt{E}$ :

$$X_A - X_B = \sqrt{\frac{\Delta E}{23,06}} = 0,208\sqrt{\Delta E} \text{ Эв}, \quad (4.18)$$

Отметим, что  $\Delta E$  равно теплоте, выделяемой при реакции:



Поскольку большинство элементов в обычных состояниях содержат одинарные ковалентные связи, то для расчёта можно непосредственно использовать тепловой эффект  $Q$  реакции. Наличие стабильных связей между атомами в кристалле предполагает, что полная энергия кристалла меньше энергии любой другой конфигурации, в том числе и той, в которой все атомы разнесены на бесконечно большие расстояния. Разность энергии кристалла и энергии такого же количества изолированных атомов называется *энергией связи*. Величина этой энергии лежит в интервале от 0,1 Эв/атом для твёрдых тел с ван-дер-ваальсовским взаимодействием до 8 Эв/атом для ковалентных и ионных соединений, а также некоторых металлов. Для ковалентных соединений важную роль играют угловые направленности связей, в то время как другие типы связей стремятся сделать так, чтобы было наибольшим координационное число (число ближайших соседей). Можно выделить четыре основных типа связей в кристаллах: *ван-дер-ваальсову, ковалентную, ионную и металлическую*.

#### 4.7 Вандерваальсово (ионное) взаимодействие

Вандерваальсово взаимодействие можно рассматривать с позиции ориентационного, индукционного, дисперсионного взаимодействий и межмолекулярного отталкивания. В основе этих взаимодействий, как и в основе химической связи, лежат электрические взаимодействия.

Межмолекулярное взаимодействие – взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. Силы Ван-дер-Ваальса включают все виды межмолекулярного притяжения и отталкивания. Они получили название в честь Я. Д. Ван-дер-Ваальса, который первым принял во внимание межмолекулярные взаимодействия для объяснения свойств реальных газов и жидкостей. Эти силы определяют отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов (Рис. 4.10). От них зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ.

Основу ван-дер-ваальсовых сил составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга, и образуется устойчивая система. Ван-дер-ваальсовы силы заметно уступают химическому связыванию. Например, силы, удерживающие атомы хлора в молекуле хлора почти в десять раз больше, чем силы, связывающие молекулы Cl<sub>2</sub> между собой. Но без этого слабого межмолекулярного притяжения нельзя получить жидкий и твердый хлор.

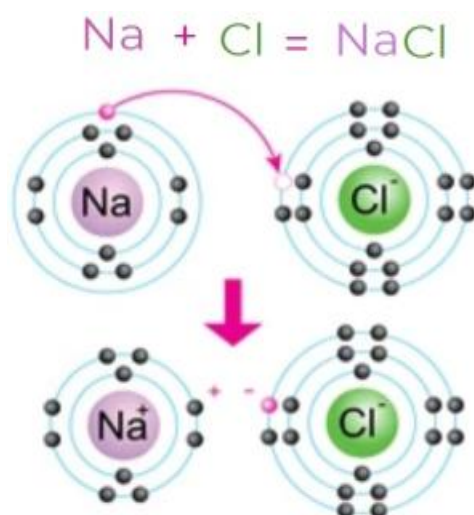


Рисунок 4.10 Ионная связь между ионами натрия и хлора

**Ориентационное взаимодействие.** Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например, HCl, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами. Между ними возникает притяжение. Для взаимодействия двух диполей энергия притяжения между ними (энергия Кeesома) выражается соотношением:

$$U_k = -2p_1p_2/(4\pi\epsilon_0r^3) \quad (4.19)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  – дипольные моменты взаимодействующих диполей,  $r$  – расстояние между ними. Притяжение диполь-диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул; обычно это



имеет место в твердых и жидких веществах. Диполь-дипольное взаимодействие проявляется в полярных жидкостях (вода, фтороводород).

**Дисперсионное взаимодействие.** Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи. Энергия такого взаимодействия (энергия Лондона) даётся соотношением:

$$U(r) = -2 \frac{p_{\text{лез}}^2 \gamma^2}{r^6}, \quad (4.20)$$

где  $p_{\text{лез}}$  – момент мгновенного диполя,  $\gamma$  - поляризуемость. Лондоновские силы притяжения между неполярными частицами (атомами, молекулами) являются весьма короткодействующими. Значения энергии такого притяжения зависят от размеров частиц и числа электронов в наведенных диполях. Эти связи очень слабые – самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий. Однако они являются наиболее универсальными, так как возникают между любыми молекулами.

**Индукционное взаимодействие.** Если полярная молекула окажется рядом с неполярными, она начнет влиять на них. Поляризация нейтральной частицы под действием внешнего поля (наведение диполя) происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости  $\alpha$ . Постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и подальше от отрицательного. Неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем две полярные молекулы. Если предположить, что ядра двух атомов находятся на расстоянии  $r$  друг от друга, тогда этот мгновенный дипольный момент атома величиной  $p_1$  создаёт в центре второго атома электрическое поле:

$$E = 2p_1/r^3 \quad (4.21)$$

Это поле поляризует второй атом, наводя мгновенный дипольный момент:

$$p_2 = \alpha E = 2\alpha p_1/r^3, \quad (4.22)$$

где  $\alpha$  - электронная поляризуемость. Так как дипольные моменты  $p_1$  и  $p_2$  параллельны, то потенциальная энергия двух дипольных моментов может быть записана следующим образом:

$$U(r) \approx -\frac{2p_1 p_2}{r^3} = -\frac{2\alpha p_1^2}{r^6}. \quad (4.23)$$

Эти дипольные моменты притягиваются. Численная оценка энергии взаимодействия равна:

$$U(r) \approx - \frac{4e^2 r_0^5}{r^6} \approx - \frac{10^{-58}}{r^6} \text{ (эрг)} \quad (4.24)$$

Здесь в качестве длины выбран атомный радиус  $r_0 \approx 10^{-8}$  см. В общем виде энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия даётся выражением:

$$U(r) \approx - \frac{A}{r^6} \quad (4.25)$$

Для  $A \approx 10^{-58}$  эрг·см<sup>6</sup> = 6.25·10<sup>-47</sup> Эв·см<sup>6</sup> и  $r = 4 \text{ \AA}$ , энергия взаимодействия для криптона равна  $U \approx 2 \cdot 10^{-14}$  эрг = 1.25·10<sup>-2</sup> Эв. Квантовомеханические расчеты показывают, что энергия диполь-дипольного взаимодействия достигает 10 Эв при уменьшении  $r$  до 1Å. Однако при сближении атомов с заполненными электронными оболочками энергия взаимодействия, обусловленная их перекрытием, является энергией отталкивания. Это обусловлено, главным образом, действием принципа запрета Паули. Зависимость энергии отталкивания от расстояния между атомами можно описать либо степенным законом, либо с помощью *характерной длины*. Часто использование характерной длины оказывается более удовлетворительным. В этом случае полная энергия записывается в виде:

$$U(r) \approx - \frac{A}{r^6} + \lambda \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (4.26)$$

Эта зависимость представлена на рисунке (4.11).

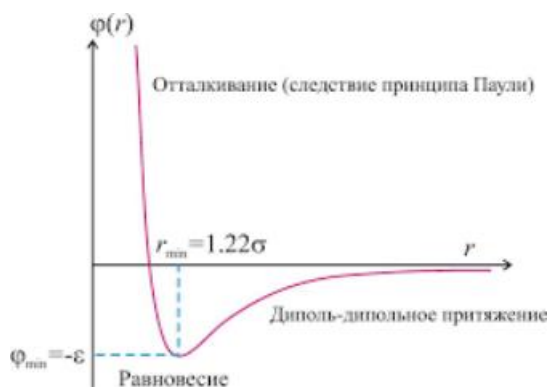


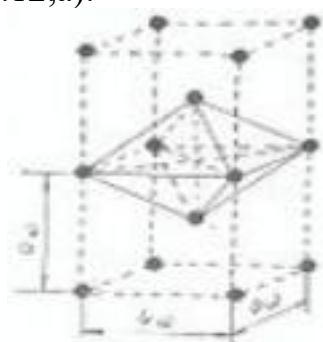
Рисунок 4.11. Полная потенциальная энергия Ван-дер-Ваальса, полученная при сложении энергий притяжения и отталкивания.

Примером твердых тел, в которых связи обусловлены исключительно силами Ван-дер Ваальса, являются кристаллы инертных газов. Это обусловлено тем, что для конфигураций с полностью заполненными электронными оболочками исключается существование других, более сильных механизмов связи.

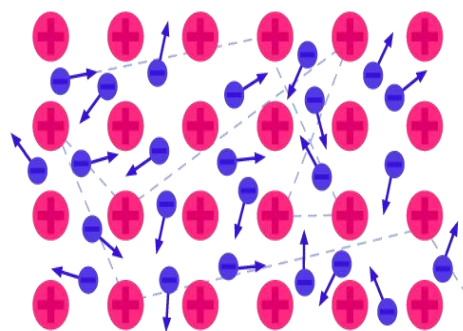
## 4.8 Металлическая связь

**Металлическая связь** — химическая связь между атомами в металлическом кристалле, возникающая за счёт перекрытия (обобществления) их валентных электронов. Металлическая связь описывается многими физическими свойствами металлов, такими как прочность, пластичность, теплопроводность, удельное электрическое сопротивление и проводимость, непрозрачность и блеск. В узлах кристаллической решётки расположены положительные ионы металла. Между ними беспорядочно, подобно молекулам газа, движутся электроны проводимости, происходящие из атомов металлов при образовании ионов (рис. 4.12). Эти электроны играют роль «цемента», удерживая вместе положительные ионы; в противном случае решётка распалась бы под действием сил отталкивания между ионами. Вместе с тем и электроны удерживаются ионами в пределах кристаллической решётки и не могут её покинуть. Когда металл принимает какую-либо форму или растягивается, он не разрушается, потому что ионы в его кристаллической структуре довольно легко смещаются относительно друг друга. Силы связи не локализованы и не направлены. В металлах в большинстве случаев проявляются высокие координационные числа (напр. 12 или 8).

Так, щелочные металлы кристаллизуются в кубической объёмно-центрированной решётке, и каждый положительно заряженный ион щелочного металла имеет в кристалле по восемь ближайших соседей — положительно заряженных ионов щелочного металла. Кулоновское отталкивание одноимённо заряженных частиц (ионов) компенсируется электростатическим притяжением к электронам связывающих звеньев, имеющих форму искажённого сплющенного октаэдра — *квадратной бипирамиды*, высота которой и рёбра базиса равны величине постоянной решётки  $a_w$  кристалла щелочного металла (рис. 4.12,а).



а)



б)

Рисунок 4.12 Связывающее звено кристаллической решётки щелочного металла (а) и образование металлической связи (б)

Связывающие электроны становятся общими для системы из шести положительных ионов щелочных металлов и удерживают последние от кулоновского отталкивания. Величина постоянной трансляционной решётки  $a_w$  кристалла щелочного металла значительно превышает

длину ковалентной связи молекулы щелочного металла, поэтому принято считать, что электроны в металле находятся в свободном состоянии.

Математическое построение, связанное со свойствами свободных электронов в металле, обычно отождествляют с «поверхностью Ферми», которую следует рассматривать как геометрическое место в  $k$ -пространстве, где пребывают электроны, обеспечивая основное свойство металла — проводить электрический ток. Таким образом, электрический ток в металлах — это движение сорванных с орбитального радиуса электронов в поле положительно заряженных ионов, находящихся в узлах кристаллической решётки металла. Выход и вход свободных электронов в связывающее звено кристалла осуществляется через точки «0», равноудалённые от положительных ионов атомов.

Свободное движение электронов в металле подтверждено в 1916 году опытом Толмена и Стюарта по резкому торможению быстро вращающейся катушки с проводом — свободные электроны продолжали двигаться по инерции, в результате чего гальванометр регистрировал импульс электрического тока. Свободное движение электронов в металле обуславливает высокую теплопроводность металла и склонность металлов к термоэлектронной эмиссии, происходящей при умеренной температуре.

Колебание ионов кристаллической решётки создаёт сопротивление движению электронов по металлу, сопровождающееся разогревом металла. В настоящее время важнейшим признаком металлов считается положительный температурный коэффициент электрической проводимости, то есть понижение проводимости с ростом температуры. С понижением температуры электросопротивление металлов уменьшается, вследствие уменьшения колебаний ионов в кристаллической решётке. В процессе исследования свойств материи при низких температурах Камерлинг-Оннес открывает явление *сверхпроводимости*. В 1911 году ему удаётся обнаружить уменьшение электросопротивления ртути при температуре кипения жидкого гелия (4,2 К) до нуля. В 1913 году Камерлинг-Оннесу присуждается Нобелевская премия по физике со следующей формулировкой: «*За исследование свойств веществ при низких температурах, которые привели к производству жидкого гелия*».

Однако теория сверхпроводимости была создана позднее. В её основе лежит концепция куперовской электронной пары — коррелированного состояния связывающих электронов с противоположными спинами и импульсами, и, следовательно, сверхпроводимость можно рассматривать как сверхтекучесть электронного газа, состоящего из куперовских пар электронов, через ионную кристаллическую решётку. В 1972 году авторам теории БКШ - Бардину, Куперу и Шрифферу присуждена Нобелевская премия по физике «*За создание теории сверхпроводимости*», обычно называемой БКШ-теорией.

## 4.9 Ковалентная связь

**Ковалентная связь** (от лат. *Co* — «совместно» и *vales* — «имеющий силу») — химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных (находящихся на внешней оболочке атома) электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются *общей электронной парой* (рис. 4.13). Ковалентная связь включает в себя многие виды взаимодействий, включая  $\sigma$ -связь,  $\pi$ -связь, металлическую связь, банановую связь и двухэлектронную трёхцентровую связь. С учётом статистической интерпретации волновой функции М. Борна плотность вероятности нахождения связывающих электронов концентрируется в пространстве между ядрами молекулы. В теории отталкивания электронных пар рассматриваются геометрические размеры этих пар. Так, для элементов каждого периода существует некоторый средний радиус электронной пары (Å): 0,6 — для элементов вплоть до неона; 0,75 — для элементов вплоть до аргона; 0,75- для элементов вплоть до криптона и 0,8 — для элементов вплоть до ксенона.

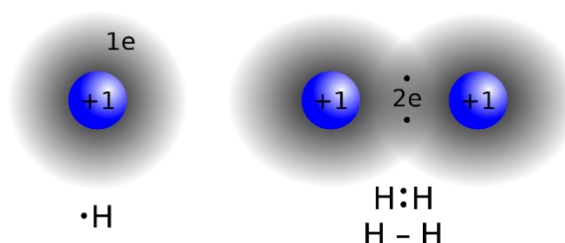


Рисунок 4.13 Ковалентная связь, формирующая молекулу водорода  $H_2$  (справа), где два атома водорода перекрывают два электрона

*Характерные свойства ковалентной связи* — направленность, насыщенность, полярность, поляризуемость — определяют химические и физические свойства соединений.

- Направленность связи обусловлена молекулярным строением вещества и геометрической формы их молекулы. Углы между двумя связями называют валентными.
- Насыщенность — способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, ограничено числом его внешних атомных орбиталей.
- Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов.

По этому признаку ковалентные связи подразделяются на *неполярные* и *полярные* (неполярные — двухатомная молекула состоит из одинаковых атомов ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ) и электронные облака каждого атома распределяются симметрично относительно этих атомов; полярные — двухатомная молекула

состоит из атомов разных химических элементов, и общее электронное облако смещается в сторону одного из атомов, образуя тем самым асимметрию распределения электрического заряда в молекуле, порождая дипольный момент молекулы).

- Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Полярность и поляризуемость ковалентных связей определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам.

Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер. Однако, дважды лауреат Нобелевской премии Л. Полинг указывал, что «в некоторых молекулах имеются ковалентные связи, обусловленные одним или тремя электронами вместо общей пары». Одноэлектронная химическая связь реализуется в молекулярном ионе водорода  $H_2^+$ . Молекулярный ион водорода  $H_2^+$  содержит два протона и один электрон. Единственный электрон молекулярной системы компенсирует электростатическое отталкивание двух протонов и удерживает их на расстоянии  $1,06 \text{ \AA}$  (длина химической связи  $H_2^+$ ). Центр электронной плотности электронного облака молекулярной системы равноудалён от обоих протонов на боровский радиус  $a_0=0,53 \text{ \AA}$  и является центром симметрии молекулярного иона водорода  $H_2^+$ .

**Характерные кристаллические решётки.** Большинство металлов образует одну из следующих высокосимметричных решёток с плотной упаковкой атомов: кубическую объемно центрированную, кубическую гранецентрированную и гексагональную. В кубической объемно центрированной решётке (ОЦК) атомы расположены в вершинах куба и один атом в центре объёма куба. Кубическую объемно центрированную решётку имеют металлы: K, Na, Li,  $\beta$ -Ti,  $\beta$ -Zr, Ta, W, V,  $\alpha$ -Fe, Cr, Nb, Ba и др. В кубической гранецентрированной решётке (ГЦК) атомы расположены в вершинах куба и в центре каждой грани. Решётку такого типа имеют металлы:  $\alpha$ -Ca, Ce,  $\alpha$ -Sr, Pb, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh,  $\gamma$ -Fe, Cu,  $\alpha$ -Co и др. В гексагональной решётке атомы расположены в вершинах и центре шестигранных оснований призмы, а три атома — в средней плоскости призмы. Такую упаковку атомов имеют металлы: Mg,  $\alpha$ -Ti, Cd, Re, Os, Ru, Zn,  $\beta$ -Co, Be,  $\beta$ -Ca и др.

**Другие свойства металлов.** Свободно движущиеся электроны обуславливают высокую электро- и теплопроводность. Многие металлы обладают высокой твёрдостью, например, хром, молибден, тантал, вольфрам и др. Вещества, обладающие металлической связью, часто сочетают прочность с пластичностью, так как при смещении атомов друг относительно друга не происходит разрыв связей.

#### 4.10 Кристаллизация металлов и полиморфизм

**Кристаллизация металлов.** Процесс образования в металлах кристаллической решетки называется *кристаллизацией*. Для изучения процесса кристаллизации строят кривые охлаждения металлов, которые показывают изменение температуры ( $t$ ) во времени ( $\tau$ ). На рис. 4.14 приведены кривые охлаждения аморфного и кристаллического веществ. Затвердевание аморфного вещества (рис. 4.14,а) происходит постепенно, без резко выраженной границы между жидким и твердым состоянием. На кривой охлаждения кристаллического вещества (рис. 4.14,б) имеется горизонтальный участок с температурой  $t_{кр}$ , называемой *температурой кристаллизации*. Наличие этого участка говорит о том, что процесс сопровождается выделением скрытой теплоты кристаллизации. Длина горизонтального участка — это время кристаллизации.

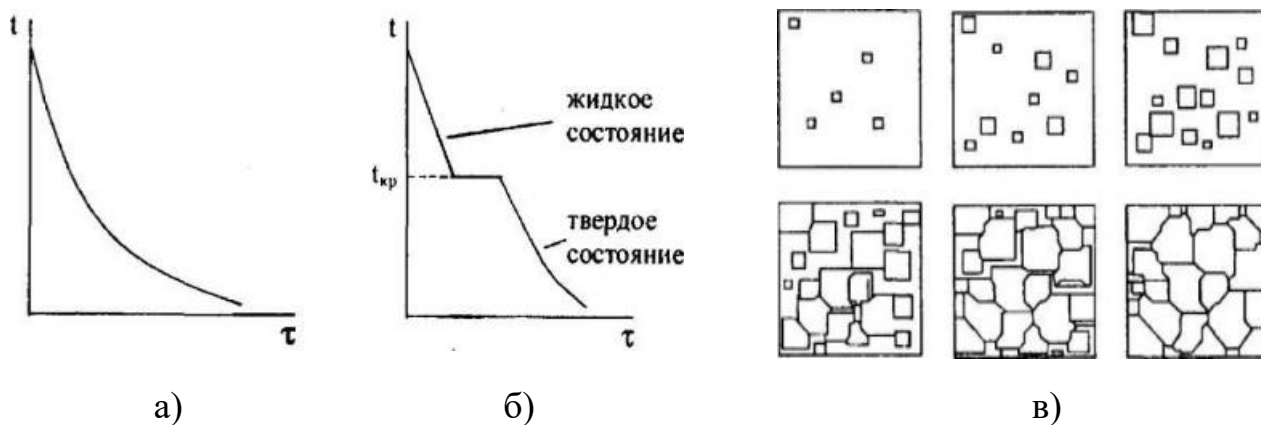


Рисунок 4.14. Кривые охлаждения аморфного (а) и кристаллического тел (б), а также схема процесса кристаллизации металла (в)

Кристаллизация металла происходит постепенно. Она объединяет два процесса, происходящих одновременно: возникновение центров кристаллизации и рост кристаллов. В процессе кристаллизации, когда растущий кристалл окружен жидкостью, он имеет правильную геометрическую форму. При столкновении растущих кристаллов их правильная форма нарушается (рис. 4.14). После окончания кристаллизации образуются кристаллы неправильной формы, которые называются зёрнами или кристаллитами. Внутри каждого зерна имеется определённая ориентация кристаллической решётки, отличающаяся от ориентации решёток соседних зёрен.

**Полиморфизм.** Некоторые металлы в зависимости от температуры могут существовать в различных кристаллических формах. Это явление называется *полиморфизмом* или *аллотропией*, а различные кристаллические формы одного вещества называются полиморфными модификациями. Процесс перехода от одной кристаллической формы к другой называется *полиморфным*

*превращением*. Полиморфные превращения протекают при определенной температуре. Полиморфные модификации обозначают строчными греческими буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и т. д., причем,  $\alpha$  соответствует модификации, существующей при наиболее низкой температуре. Полиморфизм характерен для железа, олова, кобальта, марганца, титана и некоторых других металлов.

Важное значение имеет полиморфизм железа. На рис. 4.15 изображена кривая охлаждения железа. Полиморфные превращения характеризуются горизонтальными участками на кривой охлаждения, так как при них происходит полная перекристаллизация металла. До  $911^{\circ}\text{C}$  устойчиво  $\text{Fe}_\alpha$ , имеющее кубическую объемно-центрированную решетку. В интервале  $911-1392^{\circ}$  существует  $\text{Fe}_\gamma$  с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой. При  $1392-1539^{\circ}\text{C}$  вновь устойчиво  $\text{Fe}_\alpha$ . Часто высокотемпературную модификацию  $\text{Fe}_\alpha$  обозначают  $\text{Fe}_\delta$ . Остановка на кривой охлаждения при  $768^{\circ}\text{C}$  связана не с полиморфным превращением, а с изменением магнитных свойств. До  $768^{\circ}\text{C}$  железо магнитно, а выше — немагнитно.

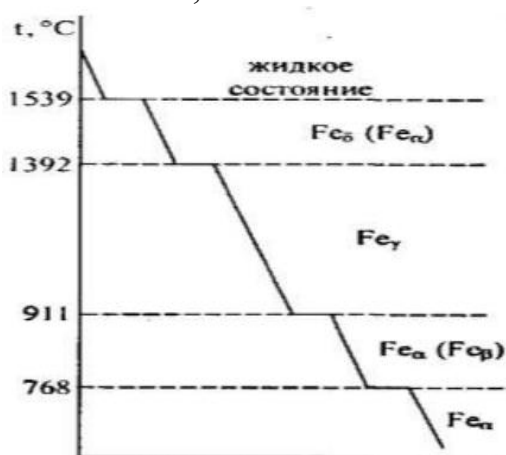


Рисунок 4.15 Кривая охлаждения железа

#### 4.11 Электронное строение атомов и периодическая система элементов

**Электронное строение атома.** Как было отмечено выше, атом является мельчайшей частицей химического вещества, неделимой химическим путем. Сам атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки, заряды которых взаимно равны, что обеспечивает электронейтральность атома в целом. Ядро атома состоит из заряженных частиц — протонов и частиц, не имеющих заряда — нейтронов. Масса каждой из этих частиц равна 1 а.е.м. (атомной единице массы). Масса электрона при расчете атомной массы не учитывается, поскольку масса его ничтожно мала по сравнению с массами ядерных частиц. Однако, размеры атомного ядра настолько же малы, по сравнению с общими размерами атома. Ядро атома не участвует в химическом взаимодействии, также, как и глубинные электронные уровни. Следовательно, ядро подобно материальной



точке в центре атома, а сам атом следует рассматривать, как совокупность электронов в устойчивых состояниях.

Для того чтобы описать электронное строение атома следует охарактеризовать те состояния электрона в атоме, которые являются устойчивыми и вычислить вероятность того, что электрон находится в заданном состоянии. Определив волновые функции электрона, можно вычислить вероятность нахождения электрона в той или иной точке пространства, в частности, около ядра атома.

Расчет самих волновых функций сложен и не входит в рамки данного пособия, но результаты изучения зависимости вероятности от координат вполне доступны для непосредственного восприятия и даже приблизительного графического изображения. Вид волновых функций в атоме таков, что вероятности быстро убывают, хотя и не обращаются в нуль при приближении к границам некоторых областей. Форму этих областей можно приближенно представить себе и изобразить графически, если волновые функции известны. Для этого вычисляют ряд значений вероятности при различных значениях координат и получают общее представление о контуре той области, где практически находится электрон. Можно представить себе, что практически весь заряд электрона распределен внутри области, имеющей некоторую форму и в зависимости от плотности точек в том или ином месте в нем сосредоточена большая или меньшая доля заряда электрона. Электрон как бы размазывается по области и образует нечто вроде облака. Термин «*электронное облако*» вошел в широкое употребление, хотя этот зрительно воспринимаемый образ и имеет чисто условное значение. В настоящее время часто находят употребление термин «*атомная орбиталь*».

Распределение значений вероятности позволяет представить себе общую картину движения электронов в атоме. Пусть нас интересует величина вероятности найти электрон, например, в месте  $A$  (рис. 4.16). Положение точки можно указать, задав ее координаты  $(x, y, z)$  в прямоугольной системе, но практически удобнее в данном случае воспользоваться сферическими координатами. В таких координатах положение точки определяется величиной радиуса  $r$  и двумя углами  $\theta$  и  $\varphi$ . Уравнение Шредингера дает возможность в простых случаях найти волновые функции, показывающие, как изменяется вероятность в зависимости от величины радиуса (радиальная функция  $R$ ) и от углов (угловые функции  $\theta$  и  $\varphi$ ).

Значения каждой из функций зависят от положительных целых чисел, они же описывают все сложные состояния электрона в атоме. Данные числа называют *квантовыми*. Несмотря на то, что эти вопросы о квантовых числах в определенной степени были обсуждены ранее, тем не менее дополнительное расширение понятия об этих удивительных вещах в свете взаимосвязи с периодической системой элементов, думается, не будет лишним.

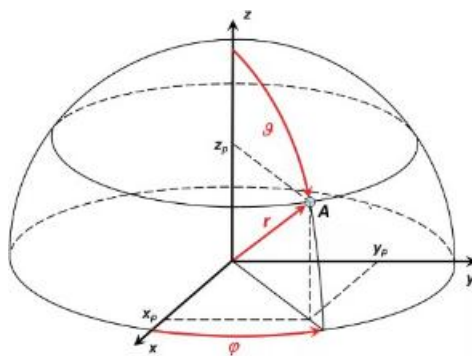


Рисунок 4.16. Взаимосвязь Декартовых и сферических координат

Главное квантовое число  $n$  определяет общую энергию электрона на данной орбитали и ее размер.  $N$  может принимать целочисленные значения начиная с единицы. Соответствующие энергетические уровни получили буквенные обозначения:

1	2	3	4	5	6	7
K	L	M	N	O	P	Q

Логично предположить, что чем дальше от ядра расположен электрон, тем больше энергии необходимо для его удержания в пределах около ядерного пространства. Под главным квантовым числом, равным бесконечности, подразумевают что электрон обладает достаточным количеством энергии, чтобы покинуть около ядерное пространство.

Орбитальное (побочное) квантовое число  $l$  отражает различия в энергетическом состоянии электронов, принадлежащих к различным подуровням данного энергетического уровня и определяет форму электронного облака (орбитали).

Энергия электрона зависит не только от расстояния от ядра, но и от момента количества движения. Орбитальный момент количества движения электрона также подчиняется законам квантования, т.е. он принимает не любые, а только вполне определенные значения. Величина орбитального момента количества движения электрона определяется орбитальным квантовым числом. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до  $n-1$ . Каждому из этих значений  $l$  соответствует определенный орбитальный момент количества движения электрона. В свою очередь, каждому орбитальному моменту количества движения соответствует определенная форма орбитали.

Орбиталью называют совокупность положений электрона в атоме, т.е. такую область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона. В пределах энергетического уровня, соответствующие орбитали и группы орбиталей образуют энергетические подуровни. Подуровни и расположенные на них орбитали получили буквенные обозначения в соответствии со значением  $l$ :

0	1	2	3	4
---	---	---	---	---

s	p	d	f	g
---	---	---	---	---

Число возможных энергетических подуровней строго определено и численно равно главному квантовому числу. Таким образом, для первого энергетического уровня ( $n=1$ ) возможен только один подуровень с  $l=0$ . Решение уравнения Шредингера показывает, что при  $l=0$  электроны образуют орбитали в форме шара (рис. 4.17). На втором энергетическом уровне располагаются уже два подуровня  $s$  ( $l=0$ ) и  $p$  ( $l=1$ ).  $P$ -орбитали имеют форму гантели, в то время как появляющиеся на третьем энергетическом уровне  $d$ -орбитали имеют форму двух скрещенных гантелей или сложной гантели. Так как вектор момента количества движения электрона может в магнитном поле ориентироваться  $2l+1$  способами, то для полной характеристики состояния электрона необходимо знать три квантовых числа.

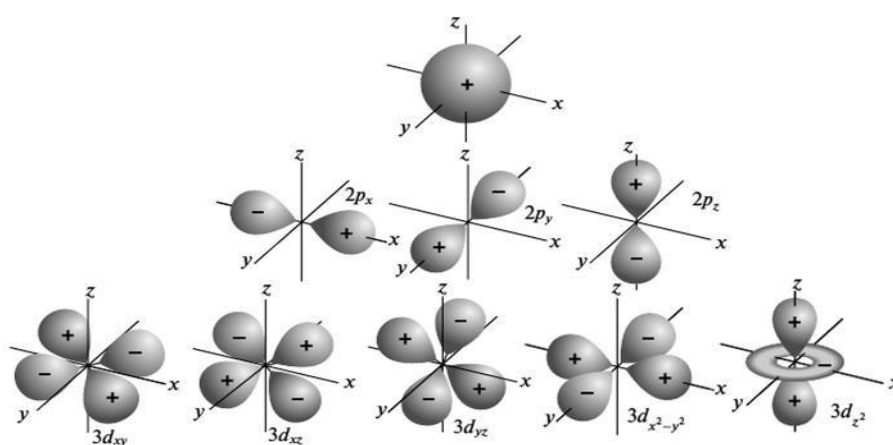


Рисунок 4.17. Формы и ориентация в пространстве различных электронных орбиталей

Если изучить спектр атомов водорода, помещенных во внешнее магнитное поле, то можно заметить дальнейшее расщепление спектральных линий. Из этого следует, что в магнитном поле, в свою очередь происходит расщепление энергетических подуровней. Известно, что движение электрона по некоторому контуру создает магнитное поле, причем линия, соединяющая северное и южное направление этого поля, расположена – перпендикулярно к плоскости контура.

Орбитальный момент количества движения неразрывно связан с магнитным полем движущегося электрона, и магнитные характеристики движения электрона должны быть связаны с орбитальным квантовым числом  $l$ . Энергия электрона зависит от расположения орбитали по отношению к внешнему магнитному полю. Она определяется взаимодействием внешних магнитных полей и квантуется. Вследствие этого орбитали располагаются в пространстве строго определенным образом. Так,  $p$ -орбитали имеющие форму гантели, располагаются перпендикулярно друг к другу по осям декартовых координат. В соответствии с направлением координат  $p$  – орбитали

обозначаются  $p_x, p_y, p_z$ . В квантовой механике число различных расположений орбиталей в пространстве определяется *магнитным квантовым числом*  $m_l$ . Для каждого данного значения побочного квантового числа  $l$  магнитное квантовое число принимает все целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , включая 0.

Так, если  $l=0$ , то и  $m_l$  может быть только 0, т.е. в каждом подуровне s-орбиталь занимает только одно положение и может быть только одна.

При  $l=1$ ,  $m_l$  принимает значения  $-1, 0, +1$ , т.е. в пределах подуровня может быть три p-орбитали.

При  $l=2$ ,  $m_l$  принимает значения  $-2, -1, 0, +1, +2$ , как следствие d-орбиталей может быть пять.

При  $l=3$ ,  $m_l$  принимает значения  $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ . Следовательно, f-орбиталей семь.

Таким образом, атомную орбиталь целиком можно охарактеризовать набором из трех квантовых чисел. Однако, исследования тонкой структуры спектров показали, что к трем квантовым числам следует добавить еще одно, описывающее характеристику непосредственно электрона – *спиновое квантовое число*  $s$ . Электрон обладает собственным моментом количества движения, и, хотя, представление об электроне как о вращающемся волчке является грубым приближением, рассмотрение такой модели достаточно удобно. Тогда, момент количества движения, отвечающий вращению электрона вокруг собственной оси (спин электрона) может принимать только два значения  $s = +1/2$  и  $s = -1/2$  в зависимости от того совпадает ли направление собственного вращения с направлением движения электрона вокруг ядра или противоположно ему.

Таким образом, каждый электрон получает описание в виде набора из четырех квантовых чисел, полностью описывающих через радиальные, угловые и спиновые функции его полную волновую функцию – *орбиталь*. К примеру, единственный электрон атома водорода характеризуется набором квантовых чисел:  $n=1, l=0, m_l=0, s=+1/2$ . На практике запись квантовых чисел удобно произвести следующим образом:  $(100^{+1/2})$ , при этом соблюдая строгую последовательность квантовых чисел: главное – побочное – магнитное – спиновое.

Также, на практике для изображения электронного строения много-электронных атомов удобно использовать энергетические диаграммы (рис. 4.18), в которых каждый электрон, обозначаемый стрелкой, показывающей момент количества движения вокруг собственной оси, помещается в квантовую ячейку, соответствующую атомной орбитали.

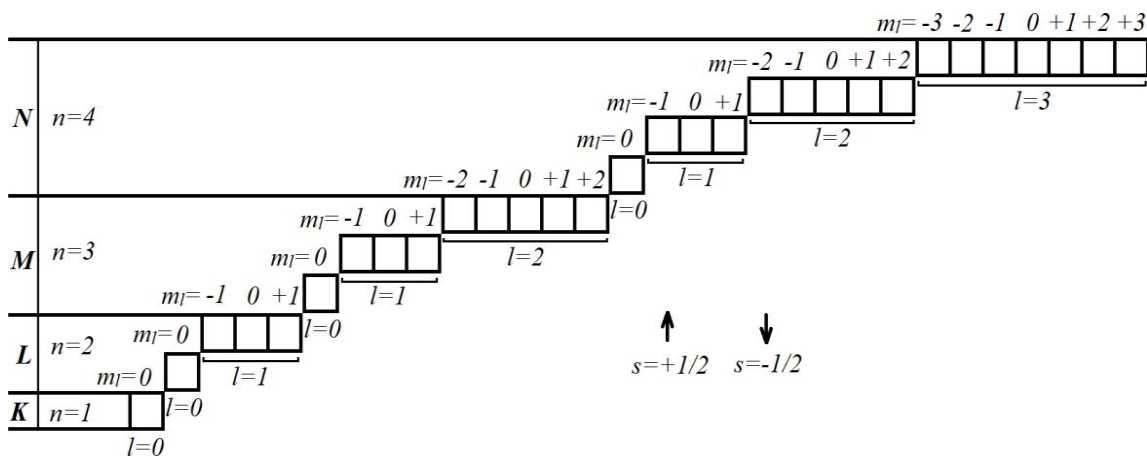


Рисунок 4.18. Энергетическая диаграмма с обозначением квантовых чисел орбиталей.

Корректное заполнение энергетических диаграмм атомов и составление электронных формул производится на основании некоторых правил, получивших название «*принципы распределения*». Рассмотрим электронное строение атома водорода. В нем имеется единственный электрон. И для его размещения имеется только одна орбиталь на первом энергетическом уровне:



Или что, то же самое  $1s^1$ . Эта запись называется *электронной конфигурацией*, первое число в которой показывает значение главного квантового числа, буквенное обозначение соответствует энергетическому подуровню и определяется значением орбитального квантового числа. Число, записанное в степени, показывает количество электронов на данном энергетическом подуровне.

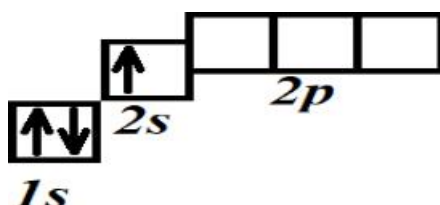
В атоме гелия, второй электрон располагается на той же самой  $1s$ - орбитали, однако существуют определенные ограничения для такого расположения. Согласно принципу Паули: *в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел*. Так как первые три квантовых числа характеризуют непосредственно орбиталь и не могут быть изменены, единственный выход изменить для второго электрона значение спинового квантового числа. Тогда энергетическая диаграмма атома гелия принимает вид:



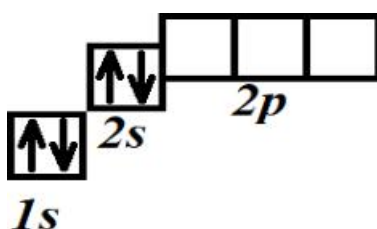
Отсюда, электронная формула атома гелия  $1s^2$ . Наборы квантовых чисел для двух электронов в атоме гелия будут записаны как  $(100^{+1/2})$  и  $(100^{-1/2})$ , что находится в полной согласованности с принципом Паули. Из принципа Паули, вытекает еще одно важное следствие, которое к настоящему моменту, кажется

уже абсолютно очевидным: на одной орбитали могут расположиться только два электрона с антипараллельными спинами.

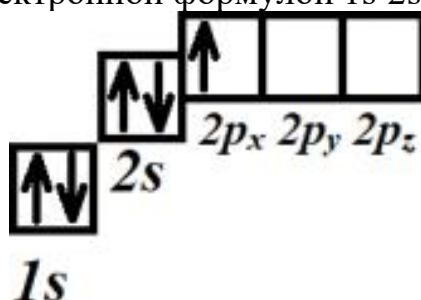
Два первых электрона в атоме лития располагаются так же, как и в атоме гелия. Третий электрон в соответствии с принципом Паули не может расположиться на этой же орбитали и ему открывается весь второй энергетический  $L$ -уровень. Однако электрон не может быть расположен на любой орбитали. В соответствии с принципом минимальной энергии электрон в атоме занимает ближайшую, к ядру, свободную или на половину занятую орбиталь. С ростом главного и орбитального квантового чисел растет и удаление электрона от ядра. Для удержания электронов ядром с ростом главного квантового числа требуется все больше энергии, в то время как высокоэнергетические системы являются неустойчивыми, а минимальное значение энергии системы соответствует ее самому устойчивому состоянию. Отсюда, энергетическая диаграмма атома лития принимает вид:



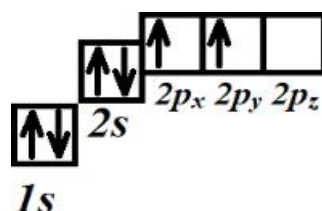
Электронная формула атома лития запишется как  $1s^2 2s^1$ . Пустые энергетические подуровни в электронной формуле можно не отображать, но необходимо при этом помнить, что они есть. Четвертый электрон атома бериллия в соответствии с принципом минимальной энергии, займет также  $2s$ -орбиталь. В соответствии с принципом Паули, это будет электрон с антипараллельным спином:



Пятый электрон атома бора получает в свое распоряжение весь  $2p$ - подуровень, однако в соответствии с принципом минимальной энергии обязан занять положение  $2p_x$  с общей электронной формулой  $1s^2 2s^2 2p^1$ :



Шестой электрон атома углерода, согласно принципу минимальной энергии, должен занять положение  $2p_x$  с антипараллельным спином, но возможно также и расположение его в квантовой ячейке  $2p_y$ . Для того, чтобы определиться с правильным расположением этого электрона необходимо подсчитать сумму спиновых квантовых чисел для двух электронов, на данном подуровне, в обоих положениях. Очевидно, что если оба электрона располагаются в положении  $2p_x$ , то согласно принципу Паули сумма их спиновых квантовых чисел равна нулю. Расположение второго электрона на подуровне в положении  $2p_y$  определяет его значение спинового квантового числа как  $+1/2$ , и тогда сумма спиновых квантовых чисел двух электронов равна 1. В соответствии с правилом Хунда, устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов на данном энергетическом подуровне, при котором их суммарный спин максимален. Тогда, устойчивому состоянию атома углерода соответствует конфигурация  $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$ .

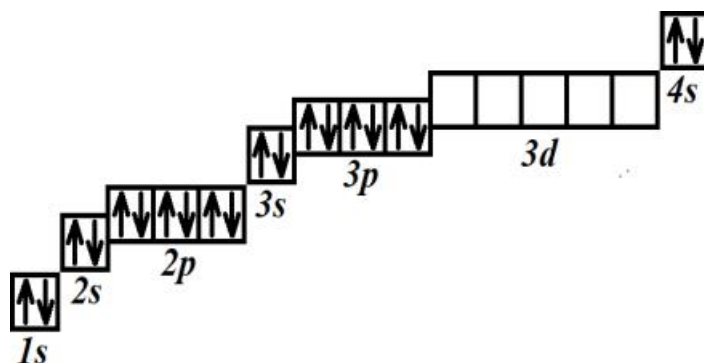


Седьмой электрон атома азота, в соответствии с правилом Хунда занимает орбиталь  $2p_z$ , а восьмой электрон атома кислорода, в соответствии с принципом Паули и принципом минимальной энергии, занимает положение  $2p_x$  со значением  $s = -1/2$ . Последующее заполнение квантовых ячеек вплоть до атома аргона не вызывает никаких проблем и подчиняется трем выше описанным принципам. Однако начиная с атома калия их действие становится неочевидным. Восемнадцать электронов в атоме калия располагаются так же, как и в атоме аргона. Располагаясь в четвертом периоде Периодической системы атом калия, несмотря на то, что его третий энергетический уровень еще не завершен, получает в свое распоряжение весь четвертый энергетический уровень. Это позволяет атому калия разместить свой девятнадцатый электрон на  $4s$ -подуровне вместо  $3d$ . Такое размещение энергетически более выгодно. Затраты на формирование большей по размеру орбитали, существенно компенсируются более простой геометрической структурой.

Для правильного заполнения энергетических диаграмм атомов с зарядом ядра равным  $+19$  и выше, помимо трех принципов которые упоминались до этого, следует использовать, так называемые *правила Клечковского*. Первое правило Клечковского: *при увеличении заряда ядра атома сначала заполняется орбиталь с меньшим значением суммы главного и побочного квантового числа.*

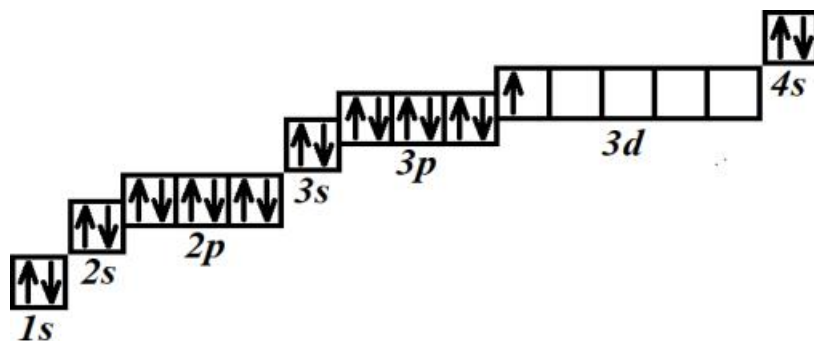
Рассмотрим значения сумм главного и побочного квантовых чисел для подуровней  $3d$  и  $4s$ .  $D$ -орбиталь, расположенная на третьем энергетическом уровне, характеризуется значением суммы  $n+1$  равным  $3+2=5$ , в то время как для орбитали  $4s$  сумма  $n+1$  равна  $4+0=4$ . Очевидно, что значение суммы квантовых чисел в случае  $4s$ -подуровня меньше. Отсюда, электронная конфигурация атома калия  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ . Пустые орбитали, как уже отмечалось выше, в формуле можно не отображать.

В соответствии с первым правилом Клечковского 20-й электрон атома кальция также займёт положение  $4s$  с антипараллельным спином.



Энергетическая диаграмма атома кальция при этом имеет вид:

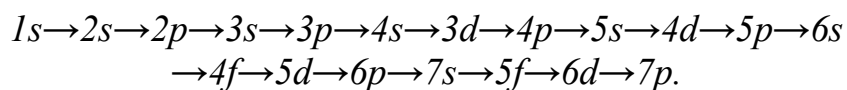
Двадцать первый электрон атома скандия может занять положение  $3d$  или положение  $4p$ . Расчет сумм главного и побочного квантовых чисел показывает, что эти значения равны для двух положений  $3+2=5$  и  $4+1=5$ . В таком случае заполнение орбиталей должно подчиняться принципу минимальной энергии, формальным отображением которого является второе правило Клечковского: *при равенстве сумм главного и побочного квантовых чисел сначала заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа*. Отсюда, энергетическая диаграмма атома скандия будет иметь вид:



При записи электронных формул атомов с порядковым номером 19 и выше, важно помнить, что орбитали в формуле перечисляются в том порядке в котором они заполняются. Несмотря на то, что  $3d$ -подуровень на диаграмме лежит ниже уровня  $4s$ , при записи электронной формулы  $4s$ -уровень



записывается перед  $3d$ , так как суммарное значение энергии для  $3d$ -орбитали выше. Электронная формула атома скандия имеет вид  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ . В соответствии со всеми правилами можно отобразить следующий порядок заполнения электронных уровней и подуровней:



#### 4.12 Периодический закон и свойства элементов.

Теория строения атома характеризует атом не только массой, но и другими физическими величинами, которые связаны с зарядом ядра и энергетическим состоянием электронных оболочек. Эти величины закономерно изменяются в периодах системы элементов, и изучение зависимостей физических параметров атома от его порядкового номера помогает понять химические особенности элементов, а также и те периодические зависимости, которые проявляются в свойствах соединений.

Следовательно, свойства элементов изменяются периодически; эти изменения отражаются на определённых свойствах простых тел и их соединений. Известно очень много свойств, присущих разнообразным классам соединений и обнаруживающих отчётливую периодическую зависимость от массы атома. В современном виде периодический закон сформулирован следующим образом: *свойства химических элементов и образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов.*

В современном варианте периодической системы химических элементов часто пользуются так называемым «длинным» вариантом, в котором периоды не делятся на части, а записываются полностью в одну строчку. Имеются и другие способы записи периодической системы. Все они выражают один и тот же закон и принципиально являются равноценными, представляя лучшую или худшую возможность иллюстрации какой-либо группы частных закономерностей.

Типичные металлические элементы помещаются в начале периодов, причем нарастанию массы атомов в пределах данного вертикального столбца отвечает и усиление металлических свойств. Периодичность не означает точного повторения свойств, они повторяются в ином количественном выражении. Каждый большой период разделен на две части: ряды 4 и 5 составляют вместе один период (от металла калия до типичного неметалла брома). Обе части помещены одна над другой под элементами малых периодов. В результате в один вертикальный столбец попадают элементы, занимающие различные места в соответствующих периодах. Так, в первой группе оказываются элементы начала периодов, т.е. типичные металлы (литий, натрий, калий, рубидий, цезий), и в то же время элементы срединных периодов (медь, серебро, золото). Поэтому обычно и делят каждую вертикальную группу на две подгруппы: *главную и побочную*. В этом случае

щелочные металлы входят в главную группу, а медь, серебро и золото – в побочную.

Возрастание металлических (основных) свойств элементов по мере роста массы атома в пределах подгруппы и ослабление этих свойств в горизонтальных рядах периода при движении от начала к концу приводят к возникновению сходства по диагоналям системы. Например, увеличение основных свойств, при переходе от лития к натрию примерно компенсируется ослаблением *основности* при переходе от натрия к магнию; в результате наблюдаются признаки сходства между литием и магнием, бериллием и алюминием и т.д.

В больших периодах можно выделить последовательности элементов, похожих друг на друга в большей степени, чем соседние элементы начала и конца периода. Так похожи друг на друга элементы, расположенные между скандием и медью, иттрием и серебром. Особенно велико сходство между элементами, расположенными в самом большом периоде, после лантана. Сходство настолько велико, что разделение их потребовало от химиков многолетних напряженных исследований. Причина, по которой смена свойств в периодах происходит в определенных местах системы неравномерно, была раскрыта теорией строения атома.

Если переходить от одного элемента к следующему вдоль периода периодической системы, то обнаруживается ослабление металлических и усиление неметаллических свойств. Типичные металлы сменяются менее активными, затем появляются амфотерные, далее неметаллы и за ними благородные газы, завершающие период. Смена свойств довольно резкая: фосфор не похож на кремний, а сера – на хлор. Увеличение заряда ядра на единицу и массы атома на 1-2 единицы отвечает существенным сдвигам в химических характеристиках элементов. Первый электронный слой, отвечающий главному квантовому числу  $l$ , заполняется в атоме гелия; второй слой начинает заполняться в атоме лития, и достигает максимального числа электронов для  $n = 2$ , именно восьми у атома неона. Элементы, занимающие в периодах первое и второе места (водород – гелий, литий – бериллий, натрий – магний, калий – кальций, рубидий – стронций, цезий – барий, франций – радий), отличаются по числу  $s$ -электронов во внешней оболочке, причем первые элементы во всех этих парах имеют по одному, а вторые – по два  $s$ -электрона. У атома бора во втором периоде впервые появляются  $p$ -электроны. Атомы элементов, следующих за бором, различаются по числу  $p$ -электронов внешней оболочки.

В третьем, четвертом, пятом и шестом периодах последовательности  $p$  – элементов начинаются от атомов алюминия, галлия, индия и таллия и заканчиваются атомами благородных газов. В этих последовательностях, начиная с галлия, увеличение числа  $p$ -электронов с ростом порядкового номера происходит при заполненной  $d$ -оболочке. В короткопериодной системе химических элементов  $s$ - и  $p$ -элементы образуют главные подгруппы. Изменение числа  $s$ - и  $p$ -электронов на единицу вызывает существенное

различие в химических свойствах, поэтому *s*- и *p*-элементы заметно отличаются друг от друга. Кроме того, самые легкие из них, расположенные в верхних частях столбцов, проявляют целый ряд индивидуальных свойств.

Элементы, у которых частично заполнены *d*- и *s*-оболочки, называют *переходными*. У соседних переходных элементов число электронов в *d*- или *s*-подоболочках различается на единицу. Эти элементы расположены в периодах от скандия до меди и от иттрия до серебра; к ним относится последовательность лантанидов, на протяжении которой идет заполнение *4f*-подоболочки, элементы от гафния до золота и ряд актинидов.

Характерной особенностью электронной конфигурации переходных элементов является сочетание *s*- и *d*-электронов, способных образовывать химические связи. По этой причине переходные элементы проявляют переменную валентность. Это значит, что у этих атомов число валентных электронов равно сумме  $n_s$ -электронов и  $(n-1)_d$  – электронов. На протяжении всей последовательности от скандия до цинка идет заполнение *3d*-подоболочки, в то время как *4s*-орбиталь остается без изменений.

Начиная с атома иттрия заполняется *4d*-подоболочка; атомы ниобия и молибдена содержат по одному *5s*-электрону. Аналогичное явление наблюдается в атомах рутения и родия, а в атоме палладия, в котором *4d*-оболочка заполняется максимально, нет *s*-электронов.

За лантаном следует ряд элементов (лантанидов), на протяжении которого заполняется *4f*-оболочка; после актиния начинается заполнение *5f*-оболочки (актиниды). Лантаниды и актиниды относятся к переходным *f*-элементам. От гафния до золота комплектуется *5d*-оболочка, т.е. опять появляются свойства переходных элементов.

При уменьшении расстояния между двумя атомами их электронные системы и ядра начинают все сильнее влиять друг на друга. Взаимодействие зарядов является причиной возникновения сил. В зависимости от ряда факторов эти силы могут привести к притяжению или отталкиванию, но во всех случаях изменение расстояния между атомами сопряжено с изменением потенциальной энергии системы. Уменьшение потенциальной энергии с расстоянием выражает наличие сил притяжения, а возрастание – сил отталкивания.

С помощью более или менее обоснованных предположений удастся построить потенциальные кривые для различных атомов. Если атомы могут образовать устойчивую молекулу, то на кривой имеется минимум. Это значит, что при определенном расстоянии между атомами энергия минимальна и молекула, в которой атомы разделены именно этим расстоянием, устойчива.

На рисунке 4.19 показана потенциальная кривая для двух атомов водорода, где  $r_0$  соответствует расстоянию между атомами в молекуле  $H_2$ . Ядра в молекуле совершают колебания, расстояние между ядрами увеличивается и уменьшается в пределах от  $r'$  до  $r''$ . Если же расстояние возрастет на большую величину, молекула распадется (диссоциирует) на атомы. Величина  $D$ ,

отсчитанная от нижнего энергетического уровня молекулы (условно, принятому за нулевой), есть *энергия диссоциации молекулы*.

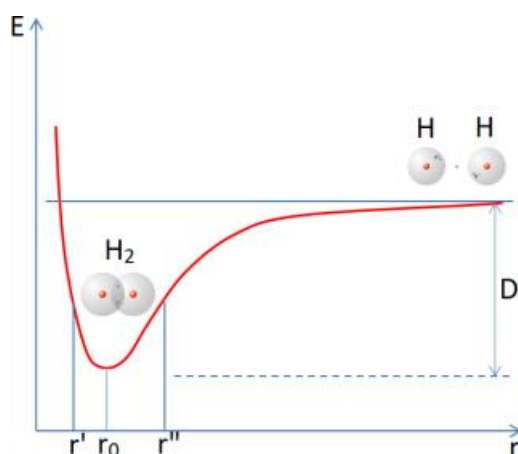


Рисунок 4.19. Потенциальная кривая двухатомной молекулы (H<sub>2</sub>)

Наглядное представление об электронном облаке можно получить из схематических рисунков, изображающих условно границы областей, в которых плотность заряда велика. Когда речь идет о несложных молекулах, такие схемы хорошо изображают важнейшую особенность химического связывания – перекрывание электронных орбиталей. На рисунке 4.20 показано перекрывание электронных облаков в молекуле водорода.

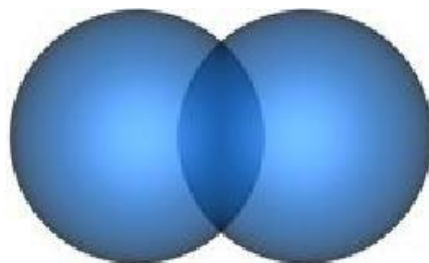


Рисунок 4.20. Образование связи между двумя атомами водорода за счет перекрывания орбиталей 1s-электронов

Если перекрывание происходит по линии, соединяющей центры атома, то возникает  $\sigma$ -сигма-связь. Именно по такому типу происходит перекрывание в молекуле водорода. Сигма-связь возникает и при перекрывании облаков  $p$ -электронов вдоль линии их центров. Если же перекрываются облака  $p$ -электронов, оси которых перпендикулярны линии центров в молекуле, то получают две разделенные области перекрывания – возникает  $\pi$ -связь. Эти  $\pi$ -связи обычно несколько слабее чем  $\sigma$ -связи, но они могут объединять большое число атомов в единую молекулярную систему.

Современная теория строения атомов основана на законах, описывающих движение электронов и других частиц, обладающих весьма малой массой. В основе этой теории лежит представление о двойственной природе микрообъектов, которые обладают одновременно корпускулярными и волновыми свойствами. Впервые такая двойственная природа была

установлена для света. В явлениях интерференции и дифракции он ведет себя как волны с частотой  $\nu$ . В фотоэффекте и эффекте Комптона проявляются корпускулярные свойства света, причем эти корпускулы имеют энергию  $E = h\nu$  и импульсы  $p = h / \lambda$ . Такие частицы получили название *фотонов*. Луи де Бройль высказал гипотезу, что двойственная корпускулярно-волновая природа, присущая квантам света, имеет универсальное значение и свойственна всем микрочастицам: электронам, протонам, нейтронам, атомам и др. Движение любой материальной частицы можно рассматривать как волновой процесс, при этом справедливо соотношение:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (4.27)$$

Предположение де Бройля было блестяще подтверждено экспериментально. Дифракция электронов и нейтронов позволила создать новые методы изучения структуры вещества – электронографию и нейтронографию. Исследования де Бройля положили начало созданию механики, описывающей движение микрочастиц, – *квантовой механики*. Законы движения микрочастиц в квантовой механике выражаются уравнением Шредингера. В отличие от теории Бора, современная квантовая механика не является искусственным соединением классических представлений с правилами квантования. Это стройная теория, основанная на системе понятий, не содержащих противоречий. Все результаты, полученные квантовой механикой для атома водорода, находятся в полном соответствии с экспериментом. Обычная форма стационарного уравнения Шредингера, в котором потенциальная энергия  $U$  не зависит от времени  $t$ , имеет вид:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \cdot (E - U) \cdot \psi = 0. \quad (4.28)$$

Оно не выводится из более общих законов, а является следствием эмпирического выбора уравнения для стоячей волны в качестве модели для описания поведения электрона в атоме и включения в это уравнение гипотезы де Бройля. Точные решения этого уравнения могут быть получены только для атома водорода или ионов, содержащих всего один электрон (например,  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  и т.д.), т.е. в том случае, когда не нужно учитывать межэлектронное взаимодействие. Функция  $\psi$ , входящая в уравнение Шредингера, называется *волновой функцией*. Она не имеет непосредственного физического смысла. Определенный физический смысл имеет только квадрат волновой функции, произведение которого на элемент объема  $dV$  равно вероятности нахождения электрона (или другой микрочастицы) в этом элементе объема. Величину квадрата волновой функции называют *плотностью вероятности*. Волновая функция  $\psi$  может быть комплексной, в этом случае плотность вероятности определяется произведением  $\psi\psi^*$ , где  $\psi^*$  – комплексно-сопряженная величина.

Величина  $\sqrt{\psi\psi^*}$  называется *модулем волновой функции* и обозначается  $|\psi|$ .

Таким образом, вероятность нахождения частицы в объеме  $dV$  в общем случае равна  $|\psi|^2 \cdot dV$ . Для того, чтобы решение уравнения Шредингера имело физический смысл, на волновую функцию необходимо наложить следующие условия: она должна быть конечной, непрерывной и однозначной, а также обращаться в ноль там, где частица не может находиться (например, в бесконечности).

Кроме того, волновая функция должна иметь непрерывной первую производную и, наконец, должно соблюдаться условие нормировки  $\int \psi\psi^* dV = 1$ . Последнее условие означает, что во всем рассматриваемом объеме вероятность нахождения частицы равна единице. Уравнение Шредингера имеет решения, удовлетворяющие перечисленным выше требованиям лишь при некоторых значениях энергии  $E$ , которые называются *собственными значениями энергии*, а волновые функции, являющиеся решениями уравнения, называются *собственными функциями*. Каждое из этих решений описывает квантовое состояние, определяемое указанным выше набором трех квантовых чисел:  $n$  – *главным квантовым числом*,  $l$  – *орбитальным квантовым числом* и  $m_l$  – *магнитным квантовым числом*.

Решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к следующему результату: электрон в атоме водорода обладает дискретным энергетическим спектром. Собственные значения энергии определяются формулой:

$$E = - \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (4.29)$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$ .

В полном соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга, уравнение Шредингера не дает возможности установить точную траекторию движения электрона в атоме водорода, но позволяет определить вероятность его нахождения в элементе объема  $dV$  реального пространства. Рассмотрев электронное строение атомов по периодической системе, можно провести классификацию элементов. По способности образовывать прочные межатомные связи все элементы можно разделить на две неравные группы: *химически инертные* и *химически активные* элементы. В свою очередь, химические активные элементы можно разбить на две категории – *металлы* и *неметаллы*. Металлы разделяются на две подгруппы – *истинные металлы* и *металлы подгруппы В*.

К истинным металлам относят металлы подгруппы *А* периодической системы: щелочные металлы от Li до Fr – 6 элементов; щелочно-земельные металлы от Be до Ra – 6 элементов; переходные металлы от Sc до Ni, от Y до Pd, от Hf до Pt, La, Ac и Ku – всего 26 элементов; лантаноиды от Ce до Lu – 14 элементов; актиноиды от Th до Lr – 14 элементов; металлы группы меди (Cu, Ag, Au). Всего *истинных* металлов 69. Для металлов подгруппы *В* характерно постепенное изменение свойств от металлических к металлоидным, т.е. эти

элементы имеют переходные свойства, но все же они ближе к металлам, чем неметаллам. К этой подгруппе относятся 16 элементов: B, Al, Si, Ga, Ge, As, Tl, Pb, Bi, Po, Zn, Cd, In, Sn, Sb, Hg. К категории неметаллов относятся 13 элементов: H, C, N, O, F, P, S, Cl, Se, Br, Te, I, At. К химически инертным элементам относится группа благородных газов, состоящая из 6 элементов: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Таким образом, всего из числа всех известных химических элементов металлами являются более 80 элементов.

### **Контрольные вопросы:**

1. Что такое электронная орбиталь?
2. Что определяет значение главного квантового числа?
3. Что характеризует побочное квантовое число? Какие значения оно может принимать и что соответствует этим значениям?
4. Сформулируйте принцип Паули.
5. Сформулируйте правила Клечковского.
6. Запишите последовательность заполнения электронных уровней.
7. Сформулируйте периодический закон в современном виде.
8. Какие электроны определяют химические свойства атома.
9. Что такое молекула?
10. В каком случае возможно образование молекулы (энергетические причины)?
11. За счет чего образуется ковалентная химическая связь?
12. В чем разница между  $\sigma$ - и  $\pi$ -связыванием?
13. В чем отличие ковалентной полярной связи от ионной?
14. Опишите донорно-акцепторный механизм образования химической связи.
15. Что такое гибридные атомные орбитали?
16. Почему идет невыгодный, с энергетической точки зрения, процесс возбуждения атомных орбиталей?
17. Возможно ли образование химической связи между атомами с завершёнными электронными оболочками? Почему?
18. Дайте определение понятия электроотрицательности?
19. К какому типу следует отнести химические связи в молекуле  $AlCl_3$ ?

## 5. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

### 5.1 Классификация структурных дефектов в кристаллах.

До этой главы разговор шел об идеальных кристаллах. Но идеальный кристалл – это одна из тех абстракций, с которыми обычно встречаются в теоретической физике и научной фантастике. Природа типичных искажений кристаллической структуры в реальных кристаллах выявлена и выявляется лишь в результате больших усилий физиков. Дефектами кристаллической структуры называют отклонения от идеальной кристаллической решётки. Проблема физической природы дефектообразования и влияния дефектов на физико-химические свойства материалов является сегодня одной из центральных проблем физики твёрдого тела и физического материаловедения. Реальные твердые тела (монокристаллические и поликристаллические) не бывают идеальными, а содержат так называемые структурные дефекты, типы, концентрация и поведение которых весьма многообразны и зависят от природы, условий получения материалов и характера внешних воздействий. Интерес к изучению этих дефектов и их ассоциаций обусловлен их существенным влиянием на структурно-чувствительные свойства, кинетику фазовых и структурных превращений, а также диффузионных процессов.

Дефекты структуры разделяют на *динамические* и *статические*. К динамическим дефектам относят искажения кристаллической решетки, вызванные тепловыми колебаниями или же колебаниями атомов в поле проходящей через кристалл электромагнитной волны. Статические дефекты связаны с нарушениями в расположении атомов в кристаллической решетке.

Проблема физической природы дефектообразования и влияния дефектов на физико-химические свойства материалов является сегодня одной из центральных проблем физики твердого тела и физического материаловедения. Дефекты кристаллического строения бывают самые разнообразные. Это и видимые искажения структуры, например, трещины макроскопического размера, внутренние плоские искажения, и дефекты структуры, различимые лишь с помощью микроскопов, дающих значительные увеличения исследуемых кристаллов. Поэтому необходимо классифицировать все встречающиеся дефекты кристаллической структуры по какому-нибудь признаку. Предлагались разные системы, например, по способу образования дефектов:

- химические примесные атомы, введенные в кристалл при его выращивании, диффузии с поверхности или при ионной имплантации, а также за счет трансмутации при захвате атомами медленных нейтронов;
- термические дефекты, возникающие в результате нагрева кристалла с последующей его закалкой;
- деформационные дефекты, возникающие под действием пластической деформации кристаллов;
- радиационные, образующиеся в кристаллах при облучении их быстрыми электронами, нейтронами,  $\gamma$ -лучами, ускоренными ионами.



Однако наиболее удачной и универсальной системой классификации дефектов кристаллического строения является классификация по геометрическому принципу — по числу измерений, в которых дефект имеет макроскопические размеры, т. е. превышающие параметр решетки  $a$ . Поскольку искажения кристаллической структуры начинаются с изменения положения отдельных атомов, занимающих нерегулярные позиции, то, значит, параметр решетки (кратчайшее межатомное расстояние, или атомный размер) может являться той единицей измерения, сравнивая с которой размеры дефекта вдоль одного из трех направлений ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), можно отнести их к одному из следующих типов:

- нульмерные, или точечные дефекты — дефекты, размеры которых во всех трех направлениях сравнимы с межатомным параметром  $a$ ; это вакансии — отсутствие атома в узле решетки; атомы в междоузлиях; атомы примесей в узлах или междоузлиях, а также сочетания вышеупомянутых дефектов.

- одномерные, или линейные дефекты — дефекты, у которых один из размеров существенно больше параметра  $a$ , а два других сравнимы с параметром решетки; это дислокации, в которых сильные отклонения от периодичности наблюдаются вдоль линии; микротрещины.

- двумерные, или плоские дефекты, т. е. несовершенства кристаллического строения, у которых два размера существенно превышают параметр решетки; это границы кристалла и зерен поликристалла; дефекты упаковки, межфазные границы, стенки доменов, а также поверхность кристалла.

- трехмерные, или объемные дефекты, т. е. несовершенства, у которых все три размера существенно больше межатомного параметра  $a$ . Это поры, микротрещины или малые включения другой фазы. Обычно возникают при выращивании кристаллов или из-за присутствия большого количества примесей в расплаве, из которого ведется кристаллизация.

## 5.2 Типы точечных дефектов и механизмы их образования.

К точечным дефектам относятся искажения структуры, имеющие все три размера, сравнимые с межатомным параметром решетки. Точечные дефекты могут быть собственными дефектами кристалла и примесными. Важной особенностью точечных дефектов в веществах с ковалентной и ионной связью, существенно влияющей на их поведение, является то, что они могут находиться в электрически нейтральном или ионизованном состоянии. Электрически активные (ионизованные) дефекты могут быть акцепторами (захватывают электрон) или донорами (отдают электрон). К собственным дефектам относятся вакансии, междоузельные атомы, антиструктурные дефекты и мелкие кластеры точечных дефектов (ассоциации). *Вакансии* — это отсутствие атома в узле кристаллической решетки (рис. 5.1<sub>1</sub>).

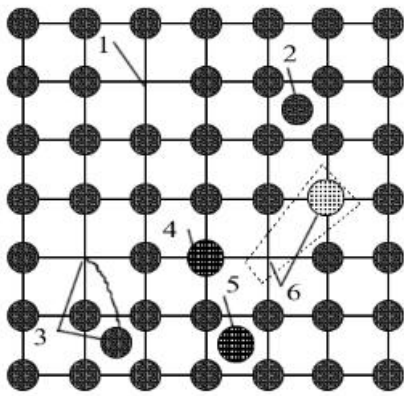


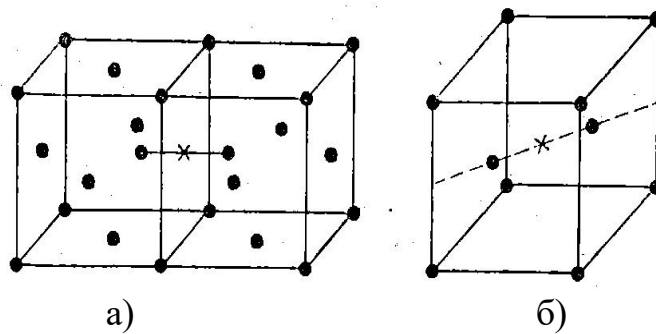
Рис. 5.1 Некоторые типы точечных дефектов: 1 - вакансия; 2 – межузельный атом; 3 - дефект по Френкелю; 4 - примесный атом замещения; 5 - примесный атом внедрения; 6 - атом замещения большей валентности.

Для обозначения типа точечных дефектов используют определенную систему символов. Наиболее общепринятыми являются символы, состоящие из заглавной буквы и двух индексов: верхнего и нижнего. Заглавная буква означает тип дефекта, индекс внизу — его местоположение, индекс сверху — его электрическое состояние. Для элементарного вещества  $A$  символы вакансий  $VA$  (или  $*$ ),  $^-$ ,  $^+$  означают нейтральную, акцепторную и донорную вакансии соответственно,  $^{2-}$  — акцепторную дважды ионизованную вакансию. Применительно к соединению типа  $AB$  символы  $VA$ ,  $^-$ ,  $VB$  и  $^+$  — нейтральную и акцепторную вакансии в подрешетке  $A$ , нейтральную и донорную вакансии в подрешетке  $B$  соответственно. Вакансия возникает, если атом, расположенный в слое, прилегающем к поверхности или к дислокации, переходит на поверхность или в дислокацию. Освободившийся узел и есть вакансия. Такой дефект, представляющий собой вакансию и атом на поверхности или в дислокации, называют *дефектом Шоттки*. Часто вакансия появляется при кристаллизации — случайно один узел оказывается пустым, и, если следующий слой атомов закрывает подход атомов из раствора или расплава к пустому узлу-вакансии, то узел может оказаться пустым.

*Межузельные атомы* — это такие образования в кристалле, когда около заполненного узла кристаллической решётки располагается лишний атом (рис.5.1<sub>2</sub>). Этот лишний атом может образовывать с атомом в узле решетки различные конфигурации, в том числе так называемую *гантельную конфигурацию*. Гантель — это такое взаимное расположение двух атомов около одного узла в решётке, когда они оба сдвинуты по разные стороны от узла вдоль одного из плотноупакованных направлений в решётке, а окружающие их атомы смещены лишь в силу действия упругих напряжений, созданных таким искажением решётки (рис. 5.2). Кроме того, межузельные атомы могут объединяться в тетра- и октаэдрические конфигурации, когда лишний атом находится в центре тетраэдра или октаэдра, в вершинах которых расположены атомы решётки.

а)

б)



· - атом металла; \* - узел, в котором до внедрения находился атом матрицы.  
Рис. 5.2 гантельная конфигурация атомов в ГЦК (а) и ОЦК(б) решетках.

*Дефект по Френкелю.* Часто вакансии и междузельный атом возникают парами. В этом случае один из атомов перескакивает из узлового положения в соседнее междоузлие. Причиной такого перескока может быть тепловое движение при сравнительно высоких температурах, порядка температуры плавления, или выбивание атома быстродвижущейся частицей (радиационный дефект). Такая пара нарушений в кристаллической решетке называется *дефектом по Френкелю* (рис. 5.13).

**К примесным дефектам** относятся примеси замещения и примеси внедрения, а также мелкие примесные кластеры: а) примеси замещения – это примесные атомы, расположенные в узлах кристаллической решётки, т. е. заместившие в регулярных положениях атомы матрицы; как правило, это примеси, размер которых больше матричных атомов (рис.-5.14); б) примеси внедрения – это примесные атомы, занимающие любую из перечисленных выше конфигураций междузельных атомов (рис.5.15); как правило, положение внедрения занимают примеси, размер которых меньше размера матричного атома; часто примесями внедрения оказываются атомы водорода, бора, углерода. Если атом примеси превосходит по размерам атомы кристалла, то, как правило, он замещает атомы кристалла (рис.5.16). в) мелкие кластеры примесных атомов – образования, состоящие из нескольких примесных атомов, размеры которых сравнимы с межатомным.

В то время как вакансии всегда расположены в узлах решётки, для междузельных атомов рассматривают более чем одну возможную конфигурацию: гантельная конфигурация, или гантель – такое взаимное расположение двух атомов около одного узла в решётке, когда они оба сдвинуты по разные стороны от узла вдоль одного из плотноупакованных направлений в решётке, а окружающие их атомы смещены лишь в силу действия упругих напряжений, созданных таким искажением решётки (рис.5.1,б,в). Наличие в металлах междузельных атомов вызывает некоторое упрочнение, повышение электросопротивления и влияет на другие свойства.

**Мелкие кластеры точечных дефектов** – дефекты, состоящие из нескольких точечных, пока размер кластера сравним с межатомным параметром  $a$ . Например, дивакансия, состоящая из двух расположенных

рядом вакансий; плоская тривакансия; тетраэдрическая три вакансии (в центре тетраэдра из четырёх вакансий располагается атом, если его сместить в одну из вершин тетраэдра, получится плоская тривакансия); комплекс из семи вакансий; би- и тримежузлия и т.д. Величина искажений вокруг междоузельных атомов значительно больше, чем в случае образования вакансии.

**Краудионы и фокусоны в ОЦК и ГЦК металлах.** Междоузельные атомы в ОЦК и ГЦК металлах могут создавать особую конфигурацию, называемую *краудионом*. Краудион – это одномерное сгущение в расположении атомов или ионов в кристалле, образуемое междоузельным атомом, когда в направлении вдоль плотной упаковки на дистанции в несколько межатомных расстояний располагается один лишний собственный атом или ион. Статические и динамические свойства краудионов существенно отличаются от свойств локализованных междоузельных атомов и вакансий. Поэтому они рассматриваются в физике кристаллов как самостоятельный вид собственных дефектов кристаллической решетки. Например, динамика краудиона отличается от характерной для точечных дефектов: его подвижность очень велика вдоль направления плотной упаковки (даже при низких температурах, когда проявляются квантовые эффекты) и равна нулю для всех остальных направлений. Пример образования краудиона приведен на рис.5.3.

Изучение краудионов, как и других дефектов в кристаллах, посредством модельных экспериментов активно началось с появлением первых ЭВМ. Перспективными были исследования, связанные с проблемами взаимодействия атомов твердых тел, энергии которых, например, благодаря радиационному воздействию, существенно превосходят характерные энергии, возникающие при температуре плавления металла. Так было показано, что при определенных условиях в плотноупакованной цепочке равноотстоящих атомов возможно возникновение явления фокусированного удара.

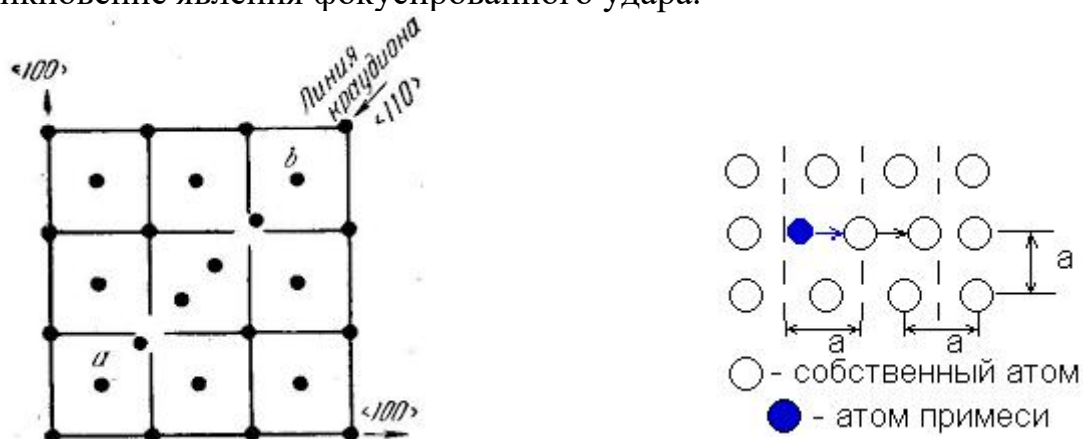


Рис. 5.3 Схема краудионной конфигурации по направлению ГЦК кристалла в плоскости (111)

Сущность этого явления заключается в том, что движущаяся частица таким образом передает свой импульс неподвижным атомам плотноупакованной цепочки, что он распространяется вдоль цепочки под углом к оси цепочки, причем этот угол уменьшается при каждом столкновении. Фокусирующиеся и краудионные столкновения тесно связаны друг с другом. Отличие заключается в том, что при фокусирующихся столкновениях передается только импульс, а при краудионных столкновениях передается и вещество, межузельный атом, с возникновением вакансии и краудиона.

Для качественного описания основных свойств краудионов в физике кристаллов широко используется модель одномерного кристалла Френкеля-Конторовой. Сущность этой модели заключается в том, что цепочка сильно взаимодействующих между собой атомов, совершающих одномерное движение на неподвижной периодической подложке, создает относительно слабое потенциальное поле. При сопоставлении этой модели с реальным кристаллом предполагается, что подвижная цепочка атомов соответствует выделенному атомному ряду, а периодический потенциал подложки моделирует взаимодействие этого ряда с кристаллической матрицей. В этом направлении краудион может быть классифицирован, как петля решетки, статическими и динамическими свойствами которой управляет так называемый потенциальный рельеф Пайерлса-Набарро, вызванный дискретностью кристаллической решетки.

### 5.3 Линейные (одномерные) дефекты кристаллов

**Краевые дислокации.** Для линейных дефектов характерно, что один из трёх размеров существенно больше межатомного параметра решётки, т. е. является макроскопическим. Такие искажения структуры могут происходить, например, при росте кристаллов в неравновесных условиях. Основным видом дефектов этого типа являются дислокации: *краевые, винтовые и смешанные*. Предположим, что одна из атомных плоскостей кристалла оказалась недостроенной. Она обрывается где-то в середине кристалла. Этот обрыв или край неполной атомной плоскости (иногда её называют экстраплоскостью или полуплоскостью) представляет собой линию, вдоль которой как раз и происходит нарушение в регулярном расположении атомов кристалла. Такая линия называется *краевой дислокацией* (рис. 5.4,*a*).

Дислокации являются особым типом несовершенств в решетке, резко отличным по своей природе от других, в том числе и линейных, несовершенств. В отличие от точечных, линейные дефекты нарушают дальний порядок. Краевые и винтовые дислокации являются предельными видами линейных дефектов. Любая реальная дислокация обычно представляет собой сочетание этих двух видов. Геометрические свойства дислокаций общего вида описать довольно трудно, но в предельных случаях (краевых и винтовых) их многие свойства достаточно легко рассмотреть.

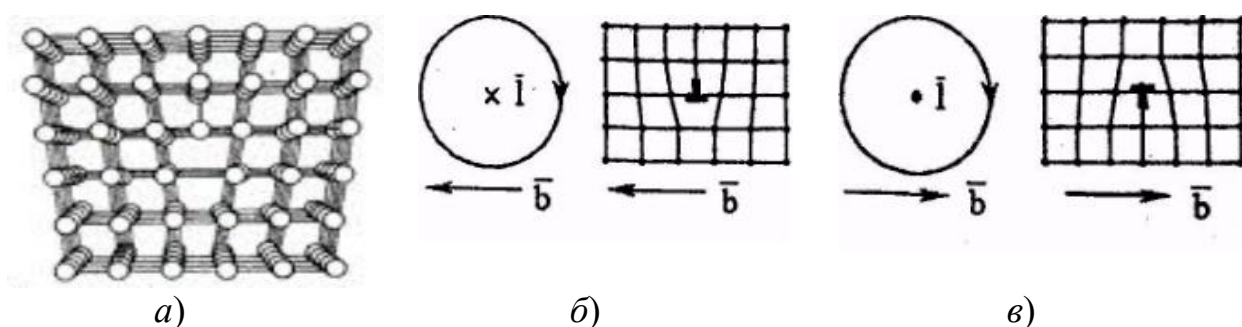


Рис. 5.4. Изображения расположения атомов вокруг краевой дислокации (а), положительной (б) и отрицательной (в) дислокации в простом кубическом кристалле

В настоящее время с использованием теории дислокаций рассматриваются многие процессы, протекающие в кристаллах, такие, как пластическая деформация, кристаллизация из расплава, фазовые и структурные превращения в твердом состоянии и многие другие. На рис. 5.4,а показано расположение атомов, характерное для краевой дислокации. Искривление кристаллической структуры вызвано введением в часть объема кристалла лишней атомной плоскости (точнее, полуплоскости). Искривления структуры сосредоточены в основном вблизи нижнего края полуплоскости лишних атомов. Поэтому под дислокацией понимается пространство вдоль линии искривления структуры. Таким образом, в противоположность «точечным» несовершенствам, дислокация представляет собой «линейный» дефект. Краевая дислокация может быть образована сдвигом одной части кристалла относительно другой на одно межатомное расстояние не на всю длину кристалла, а только на ее часть. В этом случае в верхней части кристалла образуется одна дополнительная плоскость, называемая *экстраплоскостью*. Граница экстраплоскости внутри кристалла и есть дислокация. Ее длина  $L$  составляет обычно  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  м.

Важнейшая характерная особенность всех дислокаций состоит в том, что сильные искажения сосредоточены в непосредственной близости от дислокационной линии. Вдоль дислокационной линии даже число ближайших соседей атомов может отличаться от координационного числа данной структуры. Однако уже на расстоянии нескольких атомных диаметров от линии дислокации искажения настолько малы, что кристалл в этом месте имеет почти совершенную структуру. Область вблизи дислокационной линии, где искажения чрезвычайно велики, называется *ядром дислокации*. Здесь также весьма существенны и локальные деформации, которые в стороне от ядра дислокации настолько малы (несколько процентов или менее), что к ним можно применять теорию малых деформаций, т.е. теорию упругости. Поэтому область вдали от ядра дислокации называется *областью упругих искажений*.

Атомы, расположенные непосредственно над краем лишней полуплоскости, испытывают действие сжимающих напряжений: два атомных ряда, слева и справа от лишней плоскости, прижаты друг к другу. Однако

непосредственно под лишней полуплоскостью расстояние между аналогичными двумя атомными рядами больше, чем в неискаженных участках кристалла, в этом месте структура растянута. Такое локальное расширение называется *дилатацией*. Если экстраплоскость расположена сверху, дислокацию называют *положительной* и край экстраплоскости обозначают знаком  $\perp$ . Если экстраплоскость расположена в нижней части кристалла, то дислокацию называют *отрицательной* и обозначают знаком  $\top$  (рис.5.4,б,в). Различие между положительной и отрицательной краевыми дислокациями условное, но учет их знаков важен при анализе взаимодействия дислокаций. Положительные и отрицательные дислокации движутся по плоскости скольжения в противоположных направлениях, создавая сдвиг одного и того же знака.

Для пояснения строения дислокаций в кристаллах У.Л.Брэггом, Д.Наем и У.М.Ломером (40-е годы XX столетия) была предложена наглядная модель кристалла, расположение атомов в которой моделировалось с помощью мыльных пузырей на поверхности воды. Мерой искаженности кристаллической решетки, а также величины связанного с дислокацией сдвига, является *вектор Бюргерса*. Он характеризует энергию дислокации и силы, действующие на нее. Вектор Бюргерса – отрезок, замыкающий разрыв петли особого рода, называемой контуром Бюргерса. Контур Бюргерса строится путем последовательного обхода от атома к атому части кристаллической решетки, содержащей дислокацию. Затем для неискаженного кристалла, не содержащего дислокации (рис. 5.5, а), делается точно такой же обход с просчетом атомов, как и для кристалла, содержащего дислокацию (рис. 5.5, б). Вектор, который необходимо ввести в совершенный кристалл для того, чтобы замкнуть контур и совместить атом 1 с атомом 21, и есть вектор Бюргерса  $b$ .

Величина вектора Бюргерса зависит от типа кристаллической решетки и от того, в какой плоскости находится дислокация. В простой кубической решетке с параметром « $a$ », если краевая дислокация лежит в плоскости одной из граней куба, величина вектора Бюргерса будет определена как  $a$ . Если же дислокация лежит в диагональной плоскости, то величина вектора Бюргерса будет равна  $a\sqrt{3}$ . Область диаметром 2 – 3 межатомных расстояния, непосредственно окружающая край экстраплоскости, где число ближайших соседей данного атома (координационное число) однозначно не определяется из-за смещений из равновесных положений, называется *ядром дислокации*.

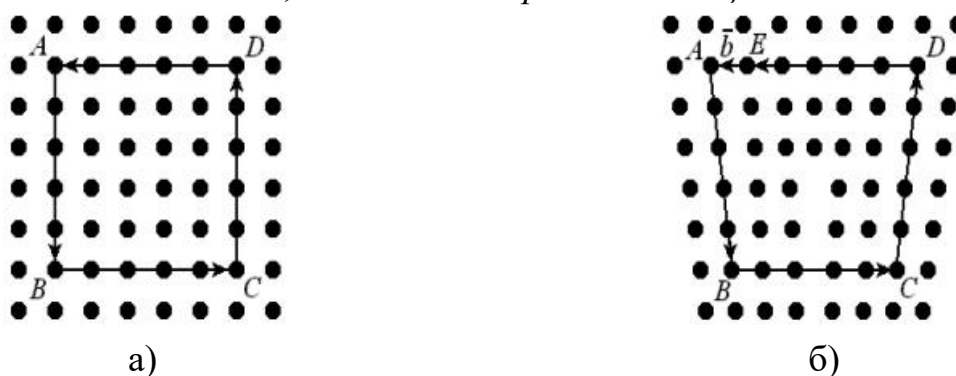


Рис. 5.5 Контур Бюргера в совершенном кристалле (а)  
и кристалле, имеющем линейный дефект (б)

**Дислокационные петли.** Помимо прямолинейных дислокаций, обладающих свойством одномерности, в кристаллах возможно образование дислокационных петель. Если, например, в каком-то месте плотноупакованной кристаллической плоскости образуется скопление вакансий, то это эквивалентно как бы вырезанию диска из атомной плоскости. Край такого «вынутого» атомного диска представляет «круговую» дислокацию или *вакансионную дислокационную петлю* (рис. 5.6).

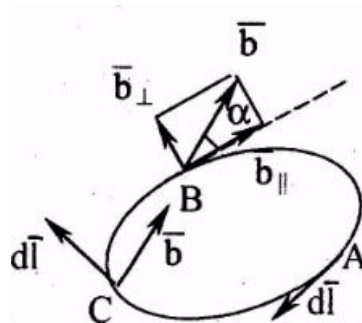


Рис.5.6 Дислокационная петля

Если в каком-то месте плотноупакованной кристаллической плоскости образуется скопление вакансий, то это эквивалентно как бы вырезанию диска из атомной плоскости. Край такого «вынутого» атомного диска представляет «круговую» дислокацию, или *вакансионную дислокационную петлю*. Если образуется скопление междоузельных атомов в пространстве между двумя соседними атомными плоскостями, то они могут образовать кусок дополнительной плоскости, «вставленной» между имеющимися кристаллическими плоскостями. Край такого атомного диска, «вставленного» в кристалл, представляет собой *междоузельную дислокационную петлю*.

**Винтовые дислокации.** Для объяснения свойств винтовой дислокации лучше всего воспользоваться следующей моделью. В совершенном кристалле необходимо сделать тонкий разрез на некоторую глубину, а затем сдвинуть материал по одну сторону разреза вверх на одно межатомное расстояние относительно материала с другой стороны разреза и снова соединить ряды атомов по обе стороны разреза. Внешний вид кристалла после проведения этих действий показан на рис. 5.7,а, из которого видно, что линия искажений идет вдоль края разреза. Область вокруг этой линии *называется винтовой дислокацией*. Основная особенность винтовой дислокации заключается в новом характере атомных плоскостей. Здесь уже нет полностью застроенных атомных плоскостей, перпендикулярных к линии дислокации. Правильнее сказать, что все атомы находятся на одной поверхности, которая является



винтовой (рис. 5.7,б). Она начинается у одного края кристалла и заканчивается у другого.

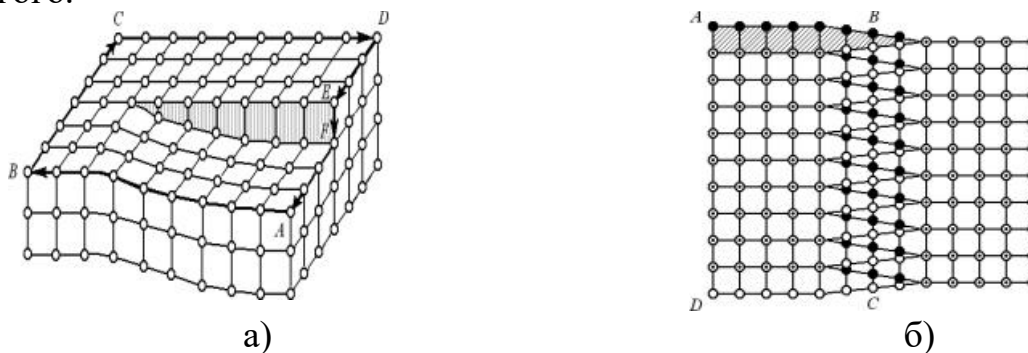


Рис. 5.7 Расположение атомов в области винтовой дислокации (а) и контур Бюргера вокруг винтовой дислокации (б)

Отсюда и возникло название этих дислокаций – *винтовые*. Направление винта может быть, как правосторонним, так и левосторонним, а шаг винта составляет от одного до нескольких межатомных расстояний на один полный оборот винта. У описанной выше простой дислокации шаг равен одному межатомному расстоянию на один полный оборот. Как и в случае краевой дислокации, степень искажений зависит от расстояния до центра дислокации.

Области, достаточно удаленные от винтовой дислокации, испытывают очень малые локальные искажения. Напротив, области вблизи центра искажены сильно, и здесь возникают локальные нарушения симметрии кристалла. В противоположность искажениям вокруг краевой дислокации, вблизи центра винтовой дислокации возникает не дилатация, а скручивание или сдвиг решетки. Атомы, находящиеся на винтовой поверхности, смещены со своих исходных мест в совершенном кристалле. Эти смещения  $u_z$  соответствуют уравнению винтовой поверхности:

$$U_z = b \cdot \frac{\theta}{2\pi} \quad (5.1)$$

Краевая и винтовая дислокации являются прямолинейными дислокациями и представляют собой частные случаи. Более общим случаем будет *криволинейная дислокация или смешанная*. Она образуется, если вектор сдвига имеет как винтовую, так и краевую составляющие (рис. 5.8). AC — криволинейная или смешанная дислокация. В точке А дислокация чисто винтовая, в точке С — краевая. ACB — плоскость сдвига,  $\tau$  — вектор сдвига, AC — линия криволинейной дислокации.

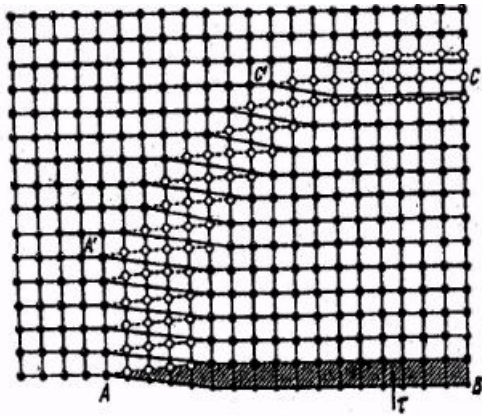


Рис.- 5.8. Расположение атомов в области криволинейной дислокации AC. Плоскость скольжения совпадает с плоскостью чертежа. Черные кружки — атомы под этой плоскостью, белые — атомы над ней. Заштрихованный участок — ступенька, образовавшаяся в результате сдвига.

**Частичные дислокации. Плотность дислокации.** После прохождения полной дислокации решетка превращается сама в себя. Можно, конечно, представить дислокацию, у которой вектор Бюргера отличается от вектора решетки. В этом случае контур Бюргера, окружающий одну такую дислокацию, не может пройти полностью через область хорошего кристалла, так как при прохождении такой дислокации решетка не преобразуется сама в себя. Контур должен пересекать хотя бы один поверхностный дефект, после прохождения которого изменяется кристаллическая структура. Этот поверхностный дефект заканчивается на линии дислокации. Такую дислокацию называют *частичной*, а связанный с ней поверхностный дефект — *дефектом упаковки*. Отсюда следует, что дефект упаковки не обязательно проходит через весь кристалл, он может оборваться на другой частичной дислокации с вектором Бюргера, который с вектором Бюргера первой дислокации даст полный вектор решетки. Такая система двух частичных дислокаций, соединенных участком дефекта упаковки, называется *растянутой (расщепленной) дислокацией*. Плотность дислокаций определяется как общая длина дислокационных линий в единице объема кристалла. Более удобной является оценка плотности как числа дислокаций, пересекающих единицу площади:  $p = N/S$ .

#### 5.4 Поверхностные дефекты структуры

Реальный промышленный металл – поликристаллическое твёрдое тело. Он состоит из множества кристалликов, или зёрен. Размер этих зёрен может быть различным и составляет от нескольких микронов до нескольких миллиметров. Соседние зёрна разориентированы друг относительно друга на угол в несколько десятков градусов. В этом случае говорят, что зёрна разделяет *большеугольная граница*. В области границ зёрен решётка одного кристалла, имеющего определённую ориентацию, переходит в решётку другого кристалла, имеющего иную ориентацию. Граничная область между зёрнами обычно бывает шириной от 2 до 10 межатомных расстояний. На границе между зёрнами имеется большое число дислокаций, микроучастков с искажениями

кристаллической решётки. Также на границах зёрен может находиться значительное количество атомов примесей, имеющих в металле (рис.5.9,а).

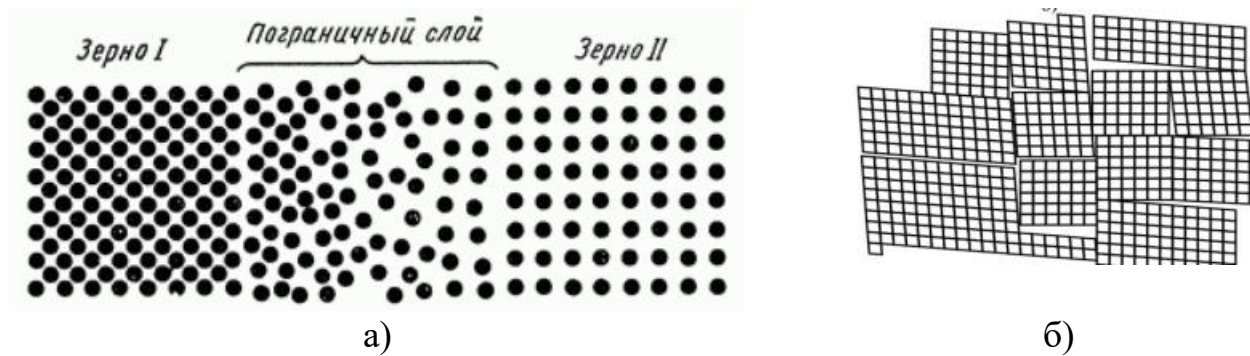


Рис.- 5.9. Переходная зона между зёрнами с различной кристаллографической ориентацией (а) и блочная структура (б)

Следовательно, зернограничная поверхность небольшой толщины насыщена дефектами кристаллического строения, искажениями решётки, атомами примесей, т.е. границы зёрен являются поверхностными дефектами кристаллического строения. Зерно в свою очередь состоит из более мелких образований, называемых *фрагментами и блоками* (это – субзёрна). Фрагменты расположены под углом в несколько градусов друг к другу, а блоки, самые маленькие структурные образования размером от 0,1 до 10 мкм, расположены под углом в несколько минут. Границы между фрагментами или блоками обычно называют *малоугловыми*. Если объединить несколько краевых дислокаций, то вдоль направления  $x$  размер такого дефекта  $d$  (раскрытие трещины) будет сравним с параметром  $a$ , а два других размера – макроскопические. Плоские трещины – это нарушения сплошности материала, у которых раскрытие трещины ещё сравнимо с межатомным параметром  $a$ .

Границы зерен обычно представляют собой переходную область шириной 3—4 межатомных расстояний. В этой области решетка одного кристалла переходит в решетку другого, имеющего иную кристаллографическую ориентацию. Поэтому на границах зерен атомы расположены несколько иначе, чем в объеме зерна. На границах зерен в технических металлах концентрируются примеси, что еще больше нарушает правильный порядок расположения атомов. Зерна повернуты друг относительно друга на небольшие углы, и по границам скапливаются дислокации, а также примеси и различные посторонние включения. Такая структура называется *мозаичной* или *блочной* (рис. 5.9,б). В результате реальный металл имеет сложную дислокационную структуру, влиянием которой на его свойства нельзя пренебрегать.

**Внешняя поверхность** представляет структуру, в которой отсутствуют соседние атомы в двух направлениях. *Плоские выделения* – это образования второй фазы, сформированные в виде плоских включений. Двойниковая

граница относится к двумерным (поверхностным) дефектам, в то время как сам двойник является трехмерным. *Двойникованием* называется симметричная переориентация областей кристаллической решетки. Двойники могут образовываться при фазовых превращениях, при механическом воздействии, либо в процессе зарождения и роста кристалла. Такие дефекты малы только в одном измерении и имеют размеры в двух измерениях, во много раз превышающие параметр решетки. К ним относятся границы зёрен кристаллических двойников, блоков мозаики, дефекты упаковки, а также поверхность самого металла.

Таким образом, в любом поликристаллическом материале существуют внутренние *границы (поверхности), разделяющие соседние зерна*. Они представляют собой области несовершенного контакта, где имеется нарушение непрерывности кристаллической структуры. При переходе через высокоугловые границы фактически происходит резкий скачок ориентировки атомных плоскостей и анизотропных свойств соприкасающихся решеток соседних кристаллов.

### 5.5 Объёмные (трехмерные) дефекты структуры

Объёмные дефекты имеют значительно большие размеры, несоизмеримые с межатомным расстоянием. К объёмным дефектам относятся:

- поры;
- трещины;
- инородные включения;
- царапины;
- разупорядоченные области и т.п.

Большинство объёмных дефектов уменьшают прочностные характеристики кристаллического материала с одновременным уменьшением и пластических. Более сложное влияние оказывают инородные включения, создавая, например, в некоторых случаях дисперсное упрочнение. В ненагруженном кристалле различают два типа нарушений в виде трещин и пор. Трещины образуются, как правило, в результате скопления дислокаций перед каким-либо препятствием. Такими препятствиями могут быть, например, границы зёрен. В отличие от трещины, пора возникает в результате объединения дефектов, не имеющих дальнедействующих полей напряжений, например, вакансий. Сваливание дислокаций обратного знака в дислокационную микротрещину приводит к её затуплению и к превращению её также в пору. Трещины обладают собственным полем напряжений. Кристалл же вокруг поры, как правило, свободен от напряжений. Если к телу приложено напряжение, то любое нарушение сплошности, в том числе и пора, становится концентратором напряжений. Образование трещин и пор происходит при механическом, температурном воздействиях, при фазовых превращениях в кристалле. Такие дефекты обычно возникают при быстром росте кристаллов из раствора или расплава, содержащего большое количество примесей. Они могут также

образовываться путём кооперирования дефектов меньшей размерности, например, дислокаций, или агрегации примесных атомов.

Наиболее распространенным видом объемных дефектов являются *нарушения сплошности* материала, существующие в виде пор и трещин. Нарушением сплошности называется дефект в виде полости в кристалле, наименьший размер  $r$  которого превышает радиус действия межатомных сил сцепления. По происхождению полости подразделяют на *структурные и технологические*. К структурным относят такие, которые возникают в результате эволюционного развития других дефектов, уже существующих в решетке – точечных или линейных. Указанное развитие дефектной структуры может происходить вследствие внешнего воздействия (например, механического, теплового) или же из-за внутренних возмущений решетки (полиморфные реакции, фазовые превращения). Технологическими считаются несплошности, появление которых целиком обусловлено особенностями осуществления технологических операций – например, прессованием порошковых материалов, кристаллизацией.

Трещины и поры можно классифицировать следующими способами:

- *по геометрическому признаку*. Размеры поры во всех направлениях примерно одинаковы, то есть выполняется соотношение  $r_1 \approx r_2$  (рис.5.10,а). Размеры трещины существенно отличаются в разных направлениях  $r_1 \gg r_2$  (рис. 5.10,б).

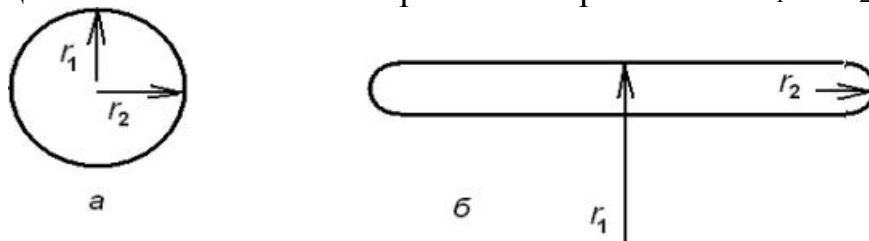


Рисунок 5.10. Схематическое изображение геометрии поры (а) и трещины (б)

- *по энергетическому (силовому) признаку*. Особенность трещин этого класса состоит в том, что они обладают собственным полем напряжений. Вокруг поры кристалл свободен от напряжений;

- *по эволюционному признаку*. Обе разновидности полостей можно рассматривать как результат постепенного преобразования (эволюции) дефектов более низкого ранга – точечных или линейных. Тогда допустимо считать, что пора формируется за счет трансформации в ансамбли конденсированных вакансий, а трещина – вследствие последовательного преобразования дислокационных скоплений.

Понятие объемного дефекта является менее определенным, чем понятие других видов дефектов. Точечные, линейные и поверхностные дефекты считаются микроскопическими, так как по крайней мере в одном направлении их протяженность измеряется лишь несколькими атомными диаметрами. Условная градация объемных дефектов основана на их *размерном соотношении* и существующих *способах обнаружения*:

- макроскопические несплошности – это трехмерные полости размером

примерно в 1 мм и более, которые могут быть обнаружены методами макроскопического наблюдения (визуально, с помощью рентгеновской или магнитной дефектоскопии);

- микроскопические несплошности – это полости меньшего размера (несколько микрометров), они наблюдаются на шлифах с помощью метода световой микроскопии (увеличение 100–1000 раз);

- субмикронесплошности – отличаются очень малыми размерами (измеряются в нанометрах). Из-за малых размеров такие дефекты очень сложно наблюдать непосредственно, и об их присутствии часто судят косвенным образом – на основе измерения какой-либо чувствительной физической характеристики, например, плотности.

**Структурные объемные дефекты** формируются, как отмечалось, в результате последовательной трансформации имеющихся дефектов более простых геометрических форм.

А) *Образование трещин.* Отличительная особенность трещины состоит в том, что она является комплексом дислокаций, точнее, полым ядром сверхдислокации. Известны различные механизмы образования дислокационных трещин, один из которых (*модель Стро*) основан на концентрации напряжений в вершине плоского скопления дислокаций у барьера (граница зерна, частица другой фазы), где и возможно объединение нескольких дислокаций, приводящее к образованию *клиновидной* трещины.

Б) *Образование пор.* Распространенный механизм возникновения пор – это формирование локальных скоплений вакансий с последующей конденсацией их в поры. Поэтому пору можно рассматривать как комплекс вакансий. При этом полагают, что если пора ничем не заполнена, то ее называют *вакансионной*. Чем больше объем вакансионной поры, тем больше вероятность того, что в него просочатся (за счет диффузии) атомы или молекулы воздуха.

Механизм зарождения пор требует высокой концентрации вакансий. Поэтому обработки, связанные с внешним воздействием и приводящие к получению вакансионного пересыщения кристаллической решетки (в результате закалки, сильной пластической деформации, радиационного облучения), объективно создают благоприятные условия для порообразования за счет точечных дефектов. Геометрия пор определяется механизмом их образования и особенностями последующего существования в изменяющихся условиях эксплуатации материала. Часто возникают сферические поры, но возможно и поры другой формы – правильные и неправильные многогранники, эллипсоиды и др.

## 5.6 Упругие свойства дислокаций

**Поле напряжений.** Все дефекты кристаллической решетки вызывают ее искажения и вследствие этого являются источниками внутренних напряжений. В ядре дислокации (в дислокационной трубке радиусом  $r/2a$ , где  $a$  – параметр решетки), в котором нарушен ближний порядок расположения атомов, упругие смещения атомов настолько значительны, что линейная теория упругости

неприменима, а использование теории конечных деформаций вызывает существенные трудности. Линейная теория упругости дает удовлетворительные результаты для областей, расположенных на расстоянии от оси дислокации  $r/2a$ , поэтому область искажений можно представить как совокупность двух областей: первой, где наблюдаются нарушения ближнего порядка расположения атомов в ядре дислокации ( $r/2a$ ), и второй, где упругие искажения кристаллической решетки малы и малы соответствующие им поля упругих напряжений ( $r/2a$ ).

Вклад этих составляющих в различные физические эффекты неравноценен. Так, строение ядра дислокации определяет ее подвижность, короткодействующее взаимодействие с примесями и др. Линейная теория упругости позволяет выявить здесь лишь качественную картину. Поскольку напряжения от дислокации уменьшаются медленно по мере удаления от ее ядра, то область, в которой можно успешно использовать линейную теорию упругости, оказывается достаточно большой. Рассматривая упругие свойства дислокаций, можно получить достоверную картину о поле напряжений вокруг дислокаций; их энергии; силе, действующей на дислокацию; силах взаимодействия дислокаций; рассмотреть вопросы, связанные с размножением дислокаций; их взаимодействием с другими дефектами кристаллической решетки и т.п.

Упругие напряжения, вызванные дислокациями, обладают следующими свойствами:

- поле напряжений винтовой дислокации, обусловленное наличием сдвигов и отсутствием удлинений, имеет осевую симметрию, т.е. не зависит от угла;
- поле напряжений краевой дислокации, обусловленное наличием как сдвигов, так и удлинений, симметрией не обладает;
- напряжения вокруг дислокаций обоих типов изменяются пропорционально  $1/r$ , т.е. гораздо медленнее, чем напряжения, возникающие от точечного дефекта, которые изменяются пропорционально  $1/r^3$ . Поле напряжений от дислокаций – дальнедействующее;
- напряжения в окрестности ядра дислокации приближаются к теоретической прочности кристалла  $G/2\pi$ , при  $r = b$ . В области  $r = (1.5 - 2)b$ , где линейная теория упругости еще дает удовлетворительные результаты, величина упругих деформаций составляет 8-10 %, а напряжения весьма значительны и достигают 50 % от величины теоретической прочности кристалла;
- напряжения линейно зависят от модуля сдвига  $G$  и величины вектора Бюргерса  $b$ , причем при одинаковом векторе Бюргерса напряжения поля краевой дислокации больше, чем поля винтовой дислокации.

## 5.7 Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами

Упругие поля напряжений, образующиеся вокруг дислокации и точечного дефекта, взаимодействуют между собой. Энергия взаимодействия краевой дислокации с примесным атомом тем больше, чем больше размерное несоответствие между примесным и собственным атомами. Поскольку со стороны экстраплоскости краевой дислокации имеется зона сжатия, а по другую сторону - зона растяжения, то атомы внедрения и атомы замещения с диаметром, большим, чем диаметр атома основного элемента, притягиваются в зону растяжения. Эти атомы размещаются под экстраплоскостью. Атомы элемента, растворенного по способу замещения и имеющие меньший размер, чем у атомов основного элемента, притягиваются в область сжатия и размещаются над краем экстраплоскости. Такое размещение примесных атомов, называемое «*примесной атмосферой*» или «*облаком*», приводит к снижению уровня внутренних напряжений и уменьшению энергии системы, состоящей из дислокаций и примесных атомов.

Атомы внедрения, размещенные в междоузлиях, в большей степени искажают кристаллическую решетку, чем атомы замещения, расположенные в узлах кристаллической решетки, поэтому они создают более сильные поля напряжений и значительно сильнее притягиваются к дислокациям. Подобное притяжение атомов примесей приводит к их «*осаждению*» вокруг дислокационной линии (так называемые атмосферы Коттрелла). Кроме того, образованию атмосфер Коттрелла способствует более высокая диффузионная подвижность примесей внедрения, чем примесей замещения. Чем больше снижается энергия системы при образовании атмосферы Коттрелла, тем большую внешнюю нагрузку необходимо приложить, чтобы «*вырвать*» дислокацию из атмосферы, обеспечив тем самым ее движение, т.е. пластическую деформацию. После того как дислокация вырвана из атмосферы Коттрелла, для дальнейшего ее движения уже не требуются столь значительные напряжения, поэтому внешнее напряжение может быть снижено. Так, в частности, можно объяснить одну из причин появления зуба текучести на диаграмме «напряжение – деформация» при растяжении низкоуглеродистой стали.

С повышением температуры атмосферы Коттрелла рассасываются. При понижении температуры концентрация примеси около дислокации возрастает и по достижении предела растворимости вблизи ядра дислокации могут даже образоваться дисперсные выделения второй фазы. В этом случае продвижение дислокаций и пластическая деформация затруднены. Винтовая дислокация в отличие от краевой не создает зон растяжения и сжатия, а поэтому не способна притягивать точечные дефекты. Однако если внедренный атом искажает кристаллическую решетку неодинаково в различных направлениях, то искажения и упругое поле напряжений кристаллической решетки не будут обладать чисто сферической симметрией. Такое поле напряжений точечного дефекта уже может взаимодействовать с касательными напряжениями поля напряжений вокруг винтовой дислокации.



**Движение дислокации.** В настоящее время различают два типа движения дислокаций: *консервативное* и *неконсервативное* движение. Под консервативным движением или *скольжением* подразумевается такое движение, при котором общее число атомов решетки остается неизменным. В этом случае движение дислокации не сопровождается переносом массы, объем кристалла при движении сохраняется. Движение дислокации, при котором имеет место массоперенос за счет диффузии и возможно изменение объема кристалла, называется неконсервативным движением или *переползанием*. Консервативным движением краевой дислокации является скольжение в плоскости, определяемой векторами  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{l}$ . Эта плоскость называется плоскостью скольжения. Плоскость скольжения краевой и смешанной дислокации есть та плоскость, в которой лежит дислокация и ее вектор Бюргерса. Направление скольжения совпадает с вектором Бюргерса  $\mathbf{b}$ . Более строго эта плоскость может быть определена нормалью, то есть векторным произведением  $[\mathbf{b} \mathbf{l}]$ . Для винтовой дислокации  $[\mathbf{b} \mathbf{l}] = 0$ , и нельзя определить плоскость скольжения описанным выше способом.

Действительно, плоскостью скольжения винтовой дислокации может быть любая плоскость зоны, ось которой параллельна вектору Бюргерса, и скольжение возможно в любом направлении. В этом заключается одно из отличий винтовой и краевой дислокации. В более общем случае, когда линия дислокации и вектор  $\mathbf{b}$  не лежат в одной плоскости, вводится понятие поверхности скольжения.

Как было указано выше, линия дислокации не может оборваться внутри кристалла, и чаще дислокации образуют замкнутые петли. Когда вектор  $\mathbf{b}$  расположен в плоскости петли, плоскость скольжения совпадает с плоскостью петли. Когда же вектор Бюргерса не лежит в плоскости петли, поверхность скольжения, определяемая линией дислокации и ее вектором Бюргерса, представляет собой цилиндр, образующая которого совпадает с направлением вектора  $\mathbf{b}$ . Такая дислокация называется *призматической*. Для призматической дислокации возможно консервативное движение – скольжение вдоль цилиндрической поверхности.

В кристаллах, не обладающих жесткими и направленными межатомными связями (многие металлы, щелочно-галогидные кристаллы и т. д.) консервативное движение дислокаций определяет макроскопическое скольжение в кристалле и пластическую деформацию. Для процесса пластической деформации весьма существенна структура кристалла. Скольжение носит анизотропный характер, оно происходит по вполне определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям. Плоскость и направление скольжения определяют систему скольжения. Систем скольжения может быть несколько. Чаще всего плоскостью скольжения оказывается плотно упакованная плоскость, т. е. плоскость (111) в гранцентрированных кубических кристаллах, (0001) — в гексагональных.

В объемноцентрированных кубических кристаллах обычно нет четко выраженной плоскости скольжения: наблюдается скольжение по плоскостям

(100), (112) и (123). В ионных кристаллах — по плоскости (110). В то же время наблюдается небольшое скольжение и по другим плоскостям. Направление скольжения практически всегда совпадает с направлением вектора решетки в плотно упакованной плоскости, т.е. с направлением [110] в гранецентрированных кубических кристаллах, [111] — в объемно-центрированных кубических кристаллах и [110] — в гексагональных. В ионных кристаллах направление скольжения всегда совпадает с направлением, вдоль которого лежат заряды одного знака.

## 5.8 Влияние дефектов на свойства материалов

**Связь дислокаций со свойствами материала.** Количественной характеристикой дислокационной структуры является плотность дислокаций  $\rho$ . Это — суммарная длина дислокаций в  $1 \text{ см}^3$ . Плотность дислокаций имеет размерность  $\text{см}^{-2}$ . Для реальных технических металлов  $\rho = 10^6 \dots 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Количество дислокаций в металле возрастает при пластической деформации, и в сильно деформированном металле плотность дислокаций может достигать  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Наличие дислокаций в металле, их количество, подвижность в значительной степени определяют сопротивление материала деформации и разрушению. В идеальном металле, где нет дислокаций, для пластической деформации и разрушения нужно преодолеть силы всех межатомных связей в плоскости сдвига. Следовательно, в бездефектном, идеальном кристалле прочность должна быть максимальной.

С появлением в металле дислокаций и увеличением их количества прочность сильно снижается. Это прочность реального технического металла. Затем, при дальнейшем возрастании плотности дислокаций (свыше  $10^6 \dots 10^7 \text{ см}^{-2}$ ) прочность снова увеличивается. Существуют две возможности повышения прочности металла. Первое возможное направление — создать материал с идеальной кристаллической решёткой или близкой к этому. Реализация этого направления представляет большие трудности. Искусственным путём по специальной технологии получают кристаллы различных металлов, которые имеют прочность, близкую к теоретической. Величина таких кристаллов небольшая: толщина порядка 2 мкм и длина около 10 мм. Второе направление — создание в структуре материала очень большого числа дислокаций. При этом происходит упрочнение. Такое упрочнение может быть получено:

- пластическим деформированием, - термической обработкой, - и другими методами. Оно широко используется в практике работы с реальным металлом.

**Температура плавления реальных кристаллов.** Идеально совершенный кристалл должен плавиться при определенной температуре  $T_{\text{пл}}$ . На самом деле процесс плавления происходит в некотором интервале температур. Обычно такое поведение объясняют присутствием примеси, сегрегированной (сконцентрированной) на границе зерен. В этом случае концентрация примеси на границе может сильно (в сотни раз) отличаться от концентрации в объеме. Тогда оплавление границ даже при малых общих содержаниях примеси в

твердом теле будет идти согласно линии солидуса бинарной диаграммы: основное вещество – примесь.



Рисунок 5.11 Сегрегация примеси полония по границам блоков в кристаллах сплава свинец – висмут

Как известно, чистое вещество плавится при более высокой температуре, чем твёрдые растворы или смеси. Однако опыты с высокочистыми веществами показали, что эффект предплавления (изменения в структуре кристалла без образования жидкой фазы расплава) может иметь место в дислокационных областях за счёт искажений в решётке, внесённых присутствием дислокаций. Так как вблизи точки плавления свойства жидкой и твердой фаз мало отличаются, то уже малые напряжения могут уничтожить это различие и будет происходить оплавление вблизи дислокации. Таким образом, «размытость» точки плавления  $T_{пл}$  вызвана как собственными дефектами кристалла (искажением кристаллической решётки), так и примесными (скопление примеси на дефектах).

Границы раздела могут различаться по структуре и свойствам. На рис. 5.11 приведено распределение примеси полония по границам блоков в зависимости от угла разориентации блоков. Видно, что низко- и высокоугловые границы ведут себя по-разному. Начиная с  $15^\circ$ , для данной системы наблюдается резкое возрастание концентрации примеси на границах. Это является подтверждением различной структуры границ с малыми и большими углами.

**Влияние дефектов на транспортные свойства твердых тел. Механизмы и основные закономерности диффузии.** Протекание химических реакций и многих физических процессов (например, электрической проводимости) в твердых телах непосредственно связано с диффузионными процессами. Диффузия – есть процесс перемещения частиц в кристаллической решетке на макроскопические расстояния вследствие флуктуации (изменения) тепловой энергии. Подвижность частиц зависит от различного вида дефектов в кристалле и их концентрации. Если перемещающиеся частицы являются

частицами самой решетки, то речь идет о самодиффузии. Если в перемещении участвуют частицы, являющиеся чужеродными, то речь идет о *гетеродиффузии*. Перемещение частиц в твердых телах может осуществляться различными способами. Известно несколько механизмов диффузии: *междоузельный*, *диссоциативный*, *вакансионный* и *кольцевой* (рис. 5.12). Наиболее важными механизмами являются междоузельный и вакансионный.

При *диффузии по междоузлиям* (рис. 5.12,а) находящийся в междоузлии собственный или примесный атом может перейти в соседнее междоузельное пространство. Последовательное осуществление таких переходов может привести к переносу атома на большие расстояния. Такой механизм диффузии характерен для многих твердых тел, особенно если размер диффундирующего атома мал по сравнению с размером междоузельных «пустот», которые существуют в данной кристаллической структуре (например, диффузия водорода в платине).

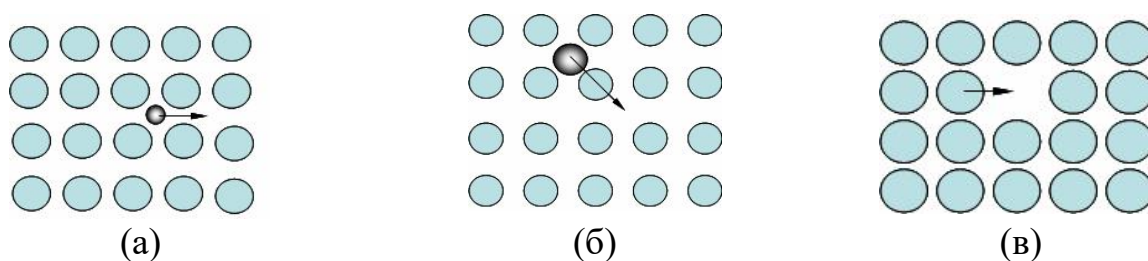


Рисунок 5.12. Механизмы диффузии: междоузельный (а), диссоциативный (б), вакансионный (в)

*Диссоциативная диффузия* (рис. 5.12,б) является разновидностью такого механизма. В этом случае атом примеси из угла решетки мигрирует через междоузлие. По такому механизму осуществляется, например, диффузия меди в решетке германия. Медь может занимать как нормальные узлы решетки (образуются твердые растворы замещения), так и междоузельные позиции (образуются твердые растворы внедрения). Количество тех и других при данной температуре описывается законом распределения, который учитывает вклады каждого состояния. Несмотря на малую концентрацию междоузельных атомов, их роль в процессе диффузии может быть определяющей из-за их большей подвижности по сравнению с атомами меди, расположенными в узлах.

При *вакансионном механизме* (рис. 5.12, в) атом, занимающий нормальный узел решетки, переходит в соседнюю вакансию, то есть вакансии и узловый атом меняются местами. Последовательное осуществление таких переходов в выбранном направлении может приводить к перемещению атома в кристалле на большое расстояние, при этом вакансия перемещается в обратном направлении. По этому механизму могут диффундировать как примесные, так и собственные атомы, однако перемещение атомов таким способом возможно лишь в том случае, если рядом с рассматриваемым атомом находится вакансия. Вероятность нахождения вакансии «рядом» тем больше, чем больше концентрация вакансий в кристалле. Поскольку энергия химической связи примесных и собственных атомов с атомами решетки различна, то и скорости

гетеродиффузии и самодиффузии будут отличаться друг от друга. Очевидно, что скорость диффузии по вакансионному и междоузельному механизмам в основном определяется концентрацией точечных дефектов. Во всех перечисленных случаях процесс диффузии вдоль заданного направления ( $x$ ) в элементарном кристалле описывается *законом Фика*:

$$J = - \frac{D \cdot dc}{dx} \quad (5.2)$$

где  $J$  – диффузионный поток (количество вещества, прошедшее через единицу площади в единицу времени),  $D$  – коэффициент диффузии,  $Dc/dx$  – градиент концентрации в направлении диффузии (оси  $x$ ). Температурная зависимость коэффициента диффузии задается соотношением:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = D_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{R} \cdot \frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (5.3)$$

где  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  – функция Гиббса, энтропия и энтальпия переноса 1 моля вещества через потенциальный барьер.

Нарушение регулярности кристаллической решётки в ядре дислокации приводит к тому, что в местах выхода линий дислокаций на внешнюю поверхность тела химическая стойкость кристалла ослабляется и специальные реагенты способны разрушать окрестность оси дислокации. В результате обработки поверхности кристалла таким травителем в местах выхода дислокаций образуются видимые ямки. Метод избирательного травления является основным для непосредственного наблюдения отдельных дислокаций в массивных образцах непрозрачных материалов.

**Влияние дислокаций на прочность и пластичность твердых материалов.** Как упоминалось выше, плотность дислокаций (суммарная длина линий дислокаций в единице объема) кристаллов в значительной мере определяет пластичность и прочность материала. Развитие пластической деформации, связанное с перемещением дислокаций, существенно определяется скоростью их движения (подвижностью) и интенсивностью образования (зарождения) подвижных дислокаций. Подвижность дислокаций в предельно чистых и совершенных кристаллах зависит от характера сил межатомных связей, от взаимодействия с фононами и электронами проводимости (в металлах). Подвижность дислокаций в неидеальных кристаллах уменьшается за счёт их взаимодействия друг с другом и с другими дефектами, которое приводит к торможению движущихся дислокаций и вызывает упрочнение кристалла при деформировании. Но оно же приводит к возникновению новых дислокаций, без чего невозможно обеспечить значительную пластическую деформацию. Если бы новые дислокации не рождались в кристалле, то пластическая деформация прекратилась бы после выхода на поверхность тела всех подвижных дислокаций. При повышении внешних напряжений интенсивность размножения дислокаций увеличивается,

и средние расстояния между дислокациями сокращаются. Возникает дислокационная структура, которая либо полностью препятствует движению дислокаций (тогда дальнейший рост нагрузки приводит к разрушению кристалла путём зарождения и распространения микротрещин), либо придаёт движению дислокаций кооперативный характер, обеспечивающий очень большие пластические деформации (кристалл может перейти в состояние сверхпластичности).

Дислокации также косвенно влияют на свойства кристаллов, зависящие от характера распределения и перемещения в них точечных дефектов (примесей, вакансий, центров окраски и др.). Во-первых, при определении характера движения дислокация испускает или поглощает вакансии, изменяя их общее количество в кристалле. Динамическое образование заряженных вакансий в ионных кристаллах и полупроводниках может сопровождаться люминесценцией. Во-вторых, скорость диффузионного перемещения точечных дефектов вдоль оси дислокации, как правило, больше, чем скорость их диффузии через объём регулярного кристалла. Коэффициент линейной диффузии вдоль дислокации может на несколько порядков превышать коэффициент объёмной диффузии. Поэтому дислокации играют роль «дренажных трубок», по которым точечные дефекты довольно легко могут перемещаться на большие расстояния в кристалле.

### 5.9 Подвижность дефектов структуры

Дислокации могут сравнительно легко передвигаться через кристалл. Предположим, что дислокация с единичным вектором оси дислокации  $l$  и вектором Бюргерса  $b$  передвигается в плоскости с нормалью  $n$  (рис. 5.13,а) (положительное направление нормали выбирается произвольно). Тогда скалярное произведение векторов  $(n \cdot l) = 0$ . Пусть  $m$  – единичный вектор направления движения дислокации, который определяется из соотношения

$$m = [n \cdot l] \quad (5.4)$$

Пусть положительная сторона плоскости скольжения связана с направлением вектора  $n$ , другую сторону плоскости назовем отрицательной. Когда дислокация движется по плоскости в направлении  $m$ , часть кристалла, расположенная с положительной стороны плоскости, сдвигается на вектор  $b$  относительно части кристалла, находящейся с отрицательной стороны. Рассмотрим два случая. Пусть вектор  $b$  лежит в плоскости перемещения дислокации, т. е.

$$(n \cdot b) = 0 \quad (5.5)$$

Такое движение дислокации называют *скольжением*, а плоскость движения – *плоскостью скольжения* (рис.5.13,б). Скольжение осуществляется за счет незначительной перестройки атомов вблизи линии дислокации. Скольжение

дислокации не сопровождается переносом массы и происходит под действием небольших касательных напряжений  $\tau$ .

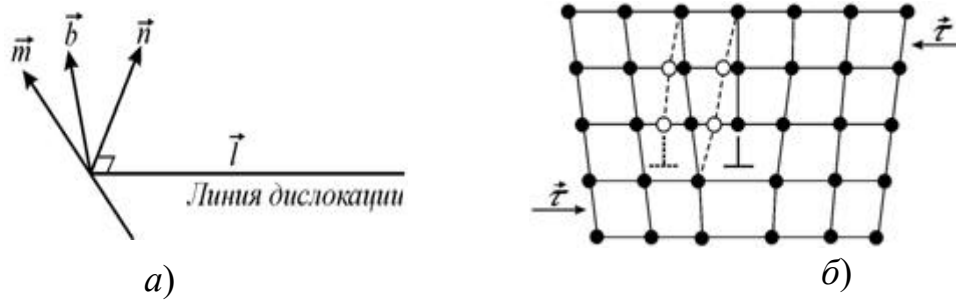


Рисунок 5.13 Скольжение и перемещение дислокации:  
 а) к выводу движения дислокации; б) перемещение дислокации на одно межатомное расстояние

Расчет показывает, что для того, чтобы заставить скользить дислокацию требуется механическое напряжение  $\tau \approx 3 \cdot 10^{-4} G$ , что по порядку величины совпадает с критическим напряжением, при котором развивается пластическая деформация кристаллов. Это приводит к выводу, что пластическая деформация кристаллов связана с движением дислокаций.

Если вектор Бюргера  $\mathbf{b}$  параллелен вектору  $\mathbf{l}$ , т. е. дислокация винтовая, то любой вектор  $\mathbf{n}$ , для которого  $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}) = 0$ , также удовлетворяет условию (5.5). Таким образом, любое движение винтовой дислокации является скольжением. При этом плоскость скольжения неопределенна и может быть любой из плоскостей, осью которой служит линия дислокации.

Другой случай – вектор  $\mathbf{b}$  не лежит в плоскости скольжения, т. е.

$$(\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}) \neq 0 \quad (5.6)$$

Это означает, что краевая дислокация смещается в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения, когда происходит «наращивание» или «растворение» атомных рядов на краю «лишней» полуплоскости. В этом случае дислокация оставляет за собой либо вакансии, либо междоузельные атомы. Движение сопровождается переносом вещества. Такое движение называется *переползанием дислокации* (рис. 5.14). Переползание дислокаций происходит обычно при больших температурах и больших временах выдержки под нагрузкой, когда велика диффузионная подвижность атомов.

Развитие дислокационной пластичности кристалла определяется подвижностью дислокаций и интенсивностью их зарождения. Подвижность изолированной дислокации в предельно чистом монокристалле зависит от характера сил межатомных связей, взаимодействия дислокаций с частицами в кристалле. Подвижность дислокаций в неидеальных кристаллах уменьшается за счет их взаимодействия друг с другом и с другими дефектами. Такое взаимодействие приводит к торможению или даже застопорению движущихся

дислокаций. Осевшие на дислокации примеси блокируют ее движение, как бы «пригвоздив» в некоторых точках линию дислокации. Отрыв дислокации от примесей, т. е. преодоления препятствий («стопоров дислокации»), мешающих ее движению, при высоких температурах происходит за счет термоактивации. При низких температурах эти процессы затруднены, но все же возможны за счет квантового туннелирования дислокации.

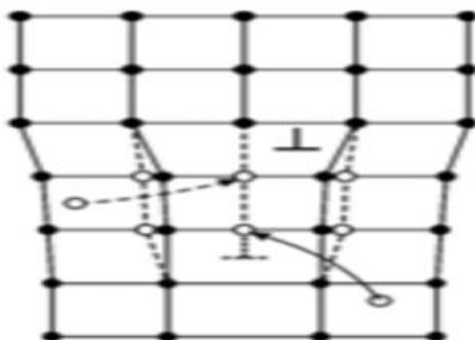
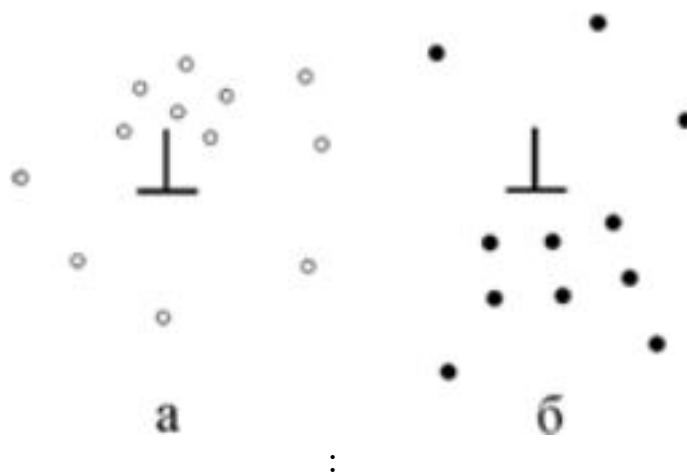


Рисунок 5.14. Переползание дислокации за счет поглощения межузельных атомов

**Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами.** В реальных кристаллах присутствуют и дислокации, и точечные дефекты. Межузельный атом является в решетке центром напряжения сжатия, а вакансия вызывает растяжение. При соседстве этих дефектов с дислокациями, между ними возникает упругое взаимодействие. В области растяжения возникает повышенная концентрация межузельных атомов и пониженная концентрация вакансий, а в области сжатия наоборот повышенная концентрация вакансий и пониженная – межузельных атомов (рис. 5.15).



а – вакансий; б – межузельных атомов

Рисунок 5.15. Распределение точечных дефектов вокруг краевой дислокации



Если в кристалле имеются примесные атомы, то между ними и краевыми дислокациями тоже существует взаимодействие. Атомы, внедренные в решетку, занимают либо положения замещения, заменяя атомы исходного вещества в узлах решетки, либо внедряются в междоузлия. Примесь в каждом из этих случаев является центром расширения или сжатия. Это приводит к тому, что инородные атомы притягиваются дислокацией и располагаются вокруг нее. В этом случае говорят, что вокруг дислокаций образуется атмосфера примесных атомов («шуба»).

В большинстве реальных кристаллов вследствие их анизотропии вносимые дефектами искажения являются несимметричными. Это ведет к их взаимодействию со скалывающими напряжениями вокруг винтовой дислокации. Краевая дислокация, переходящая из одной плоскости скольжения в другую, расположенную выше на одно межатомное расстояние, называется *ступенькой* (точка *A* на рис. 5.16). Если расстояние между плоскостями скольжения равно одному периоду решетки, то дислокационную ступеньку называют *единичной*, в случае более удаленных друг от друга плоскостей скольжения ее называют *сверхступенькой*.

Точечные дефекты могут аннигилировать на дислокации. Если к точке *A* единичной дислокационной ступеньки подходит вакансия, то ступенька смещается в положение *B*, а сама вакансия исчезает (рис.5.16). Если же к точке *A* подходит межузельный атом, то процесс аналогичен и ступенька смещается в точку *C* с поглощением межузельного атома.

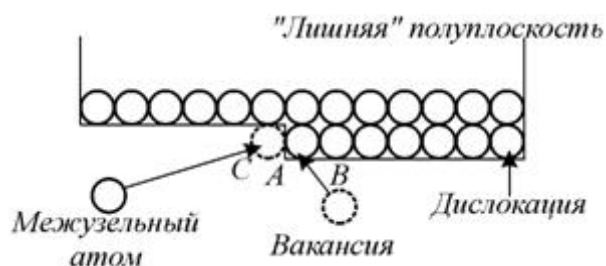


Рисунок 5.16. Аннигиляция точечных дефектов на ступеньке краевой дислокации

Кроме упругого взаимодействия дефектов в большинстве твердых тел осуществляется также электрическое взаимодействие. Наиболее ярко оно проявляется в полупроводниках и диэлектрических ионных кристаллах. Оборванные связи в области дислокации действуют как акцепторы. В полупроводниках *n*-типа они могут захватывать электроны проводимости и тем самым создают кулоновское взаимодействие дислокации и положительного иона. Максимальная величина энергии электрического взаимодействия может быть представлена приближенным выражением

$$E_{эл} \approx \frac{fe^2}{a} \quad (5.7)$$

где  $f$  – доля свободных оборванных связей,  $a$  – расстояние между этими связями,  $e$  – заряд электрона. При комнатной температуре максимальное значение  $E_{эл} \approx 0,02$  эВ.

**Барьеры Пайерлса.** Важной характеристикой материала, связанной с движением дислокаций, являются так называемые *напряжения* (или *барьеры*) *Пайерлса*. Рассмотрим изменение сил, действующих на дислокацию при ее перемещении на вектор Бюргера (рис. 5.17).

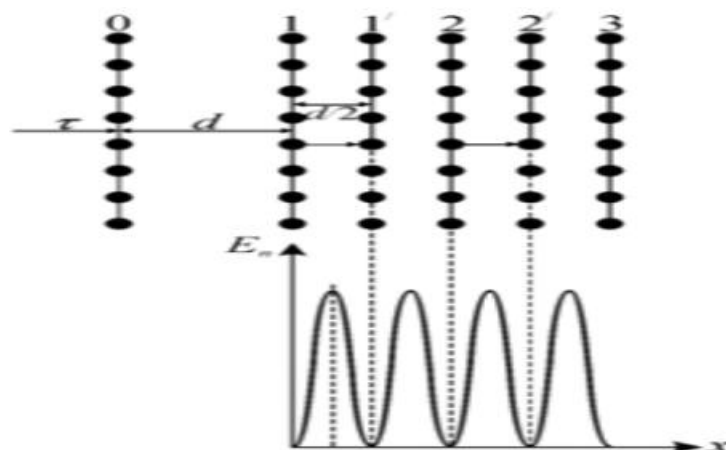


Рисунок 5.17 . Перемещение дислокации в решетке и периодический характер изменения при этом ее потенциальной энергии

В исходном положении силы отталкивания, действующие на дислокацию со стороны соседних плоскостей, одинаковы и симметрично направлены в противоположные стороны. С началом перемещения дислокации из исходного положения 1 напряжение отталкивания увеличивается и достигает максимума, пройдя путь  $d/4$ , где  $d$  – межплоскостное расстояние, и затем изменяется до минимума под влиянием сил притяжения при переходе в положение 1', равное  $d/2$ . Процесс повторяется при переходе из положения 1' в положение 2. При этом полуплоскость 2 сместится вправо в положение 2'. Такое циклическое изменение напряжения происходит в течение всего времени движения дислокации.

Следовательно, при перемещении дислокации в решётке она испытывает периодическое изменение тормозящих упругих напряжений. Это происходит так, как будто дислокация тормозится силами трения в решётке. Положение, соответствующее  $E_n=0$ , называют *долиной потенциального рельефа*. Характер зависимости потенциальной энергии краевой дислокации  $E_n$  от смещения из равновесного положения определяется типом химической связи и другими факторами. В первом приближении ее считают синусоидальной и определяют на основании

$$E_x = \frac{G}{1-\mu} \exp\left(-\frac{2\pi d}{1-\mu b}\right) \sin\left(2\pi \frac{x}{a}\right), \quad (5.8)$$

где  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $G$  – модуль упругости,  $b$  – модуль вектора Бюргерса, равный трансляционному вектору в направлении перемещения дислокации,  $x$  – текущая координата,  $a$  – ближайшее межатомное расстояние в направлении движения дислокации.

Максимальное (амплитудное) значение  $E_n$  и есть *барьер Пайерлса*  $\tau_n$ , впервые установившего это явление и зависимость (5.8). Чем меньше барьер Пайерлса  $\tau_n$ , тем меньшая энергия необходима для движения дислокации. Для того чтобы дислокация продвигалась в своей системе скольжения, фактически приложенное напряжение  $\tau_{др}$  должно быть больше напряжения Пайерлса  $\tau_n$ . Это означает, что при приложении к кристаллу (кристаллиту) сдвигового напряжения пластическая деформация начнется раньше в той системе скольжения, в которой раньше, чем в других, приложенное напряжение  $\tau_{др}$  окажется выше напряжения Пайерлса.

### 5.10 Энергия образования точечных дефектов

Одним из основных параметров, характеризующих точечный дефект, является энергия его образования  $E_F$ . Как мы увидим, величина энергии образования точечного дефекта определяет их концентрацию в кристалле, находящемся в равновесном состоянии. Существует ряд способов расчета энергии образования вакансий. Кратко остановимся на качественном описании некоторых из них. Энергию образования вакансии проще всего рассчитать, рассмотрев кристалл, сдерживаемый центральными силами, и предположив, что перераспределение электронов или атомов вблизи вакансии отсутствует. В этом случае энергия образования вакансии равна энергии решётки твердого тела (в расчете на один атом).

Пусть  $E_c$  – потенциальная энергия взаимодействия атома с другим атомом решетки, находящимся от него на расстоянии  $r$ . Энергия решётки, или энергия связи на атом:

$$E_c = -\frac{1}{2} \sum_k E(r_k), \quad (5.9)$$

где  $k$  – индекс суммирования по всем атомам решётки, а коэффициент  $\frac{1}{2}$  необходим для того, чтобы избежать двукратного учёта парных взаимодействий. Итак, энергия образования вакансии  $E_v^F = E_c$ . Результат, который может быть получен из этих простых соображений, сильно завышен, так как не учитывается выигрыш энергии за счет перераспределения электронов и атомов вокруг вакансии. С учётом этого энергию образования вакансии можно записать как  $E_v^F = (E_c - W)$ , где  $W$  – суммарная энергия релаксации. Главной трудностью при расчете энергии образования дефектов является оценка  $W$ . В теоретической физике твердого тела усилиями

Хантингтона, Зейтца, Фуми, Зегера, Бросса и др. разработано несколько моделей оценки энергии решётки и суммарной энергии релаксации. В табл. 5.1 представлены различные теоретические оценки энергии образования вакансии в металлах.

Таблица 5.1. Расчетные значения энергии образования вакансии  $E_v^F$  в металлах

Метал	$E_v^F, \text{ЭВ}$	Автор
Cu	1-1,2	Зейтц
Ag	0,6-0,9	Фуми
Au	0,77-1,2	Зегер

В целом считают, что эти результаты согласуются удовлетворительно. После удаления атома из решетки смежные атомы для сохранения равновесия должны сместиться, очевидно, к центру вакансии, что вызывает некоторое смещение всех остальных атомов. Эту трансформацию решетки и образование вакансии можно описать с помощью поля смещения  $U_{\odot}$ , в котором  $r$  – вектор, соединяющий центр вакансии с узлами решетки. Энергия образования вакансии для большинства металлов хорошо согласуется с температурой их плавления  $T_{пл}$ , т.е.  $E_v^F = 8kT_{пл}$ , где  $k$  – постоянная Больцмана.

Энергия образования межузельного атома зависит от того, какую позицию он занимает в кристаллической решетке. Различные конфигурации межузельных атомов рассчитывались с помощью быстродействующих вычислительных машин.

Компьютерные расчеты показали, что устойчивой формой межузельного атома в альфа-железе (ОЦК- решетка) является расщепленная конфигурация. Эксперименты и расчеты показывают, что энергия образования межузельного атома в несколько раз больше, чем энергия образования вакансии (несколько эВ). Это превышение связано со значительными искажениями решетки, возникающими при образовании межузельного атома.

### 5.11 Комплексы точечных дефектов

*Равновесная концентрация комплексов.* Дефекты, которые не являются взаимодополняющими, часто могут соединяться друг с другом, понижая при этом внутреннюю энергию кристалла. Например, если удаляется атом, соседствующий с вакансией так, что образуется вторая вакансия, то число связей, которые при этом надо разорвать, будет на одну меньше, чем число связей, разрывааемых при образовании вакансий в изолированном положении. Поэтому для образования дивакансий требуется меньше энергии, чем для образования двух изолированных вакансий, причем разность этих энергий равна понижению внутренней энергии, получаемому при объединении двух вакансий в дивакансию. Можно записать

$$2E_v^F - B_2 = E_v^{2F} \quad (5.10)$$

где  $E_v^F$  – энергия образования вакансии;  $B_2$  – энергия связи вакансий в дивакансии;  $E_v^{2F}$  – энергия образования дивакансий. Аналогичный термодинамический расчёт может быть проведен для простых комплексов, образованных вакансиями. Так, например, в случае ГЦК решётки, для которой координационное число  $z = 12$ , соотношение между концентрациями двух типов дефектов  $C_{v1}$  и  $C_{v2}$ , может быть записано так:

$$\frac{C_{v2}}{C_{v1}} = 6C_{v1} \exp\left(\frac{B_2}{kT}\right), \quad (5.11)$$

где 6 – комбинаторный множитель, представляющий собой число независимых ориентировок вакансионного комплекса. Большинство вакансий в чистых металлах в условиях теплового равновесия являются моновакансиями. Доля моновакансий даже вблизи точки плавления превышает 90% от общего числа вакансий. Роль дивакансии возрастает в условиях пересыщения кристалла вакансиями.

Детальные расчёты показывают, что комплексы вакансий и межузельных атомов являются устойчивыми. Были также рассмотрены, например, три возможные конфигурации тривакансии в Cu. При линейном расположении каждая из трёх вакансий не является ближайшим соседом остальных; вследствие того, что энергия связи между вакансиями положительна, эта конфигурация является наименее устойчивой.

В металлах с плотной упаковкой дивакансии могут быть весьма подвижны вследствие уменьшения числа взаимодействий типа отталкивания, которые должны быть преодолены при перемещении этих дефектов. Соответствующая энергия отталкивания является основным вкладом в энергию активации. Если один из атомов, образующих барьер, удалён, и таким образом образуется дивакансия, то не только исчезает одно из взаимодействий типа отталкивания, но, кроме того, движущийся атом получает возможность избрать путь, более удалённый от оставшихся атомов барьера. Энергия активации перемещения для моновакансии и дивакансии в Cu составляют величины  $\sim 0,97$  и  $\sim 0,35$  Эв, соответственно. Выше указывалось, что в ГЦК металлах тривакансии весьма устойчивы и имеют тетраэдрическую конфигурацию. Для того чтобы перемещаться, тривакансия должна частично диссоциировать.

Теоретические расчёты показывают, что у тривакансии данной конфигурации энергия активации перемещения существенно больше, чем у моновакансий, и намного больше, чем у дивакансии. Следовательно, тривакансия является наименьшим комплексом вакансий, обладающим высокой устойчивостью и малой подвижностью. Расчёты теоретиков показали, что основной вклад в энергию активации перемещения тривакансии дают значительные релаксации атомов. Аналогично значительные атомные релаксации, установленные в случае крупных комплексов вакансий, должны затруднять перемещение этих комплексов. Таким образом, подобная

тривакансия, вероятно, является зародышем минимального размера при образовании вакансионных пор.

Сравнивая энергии связи ( $V$ ), можно предположить, что релаксация одного или более атомов в комплексе вакансий стабилизирует конфигурацию. Эта ситуация имеет место при октаэдрической форме тетравакансии, где наличие двух сильно срелаксированных атомов в центре приводит к тому, что энергия стабилизации оказывается значительно большей, чем при тетраэдрической конфигурации. Аналогичная ситуация имеет место в случае октаэдрической формы пентавакансий с одним срелаксированным атомом

### 5.12 Источники и стоки, образование и отжиг точечных дефектов

Как было указано, точечные дефекты существуют в металлах при любой температуре выше абсолютного нуля, и их *равновесная концентрация* зависит от температуры. Равновесная концентрация достигается и поддерживается за счет того, что дефекты диффундируют к внутренним и внешним стокам и от них. Поэтому в кристалле равновесие дефектов динамическое. Внутри совершенного кристалла, состоящего из атомов одного сорта, вакансии и межузельные атомы могут одновременно образовываться по известному механизму Френкеля – при уходе атома в межузлие из его нормального положения в узле решетки. Таким путем одновременно образуются вакансии и межузельные атомы при облучении металла частицами. Атом может выйти из узла в межузлие и в результате избытка энергии от соседей. Но вероятность этого процесса, как указывалось выше, крайне мала.

Более легко происходит образование тепловых вакансий по механизму Шоттки (рис. 5.18), когда атом поверхностного слоя, приобретая избыток энергии от соседей, легко испаряется из кристалла или переходит в адсорбционный слой. В последнем случае не происходит полного разрыва всех межатомных связей. Через некоторое время на место атома поверхностного слоя переходит соседний атом из более глубокого слоя. Так образуется вакансия, переходящая вглубь кристалла. Кристалл как бы растворяет пустоту.

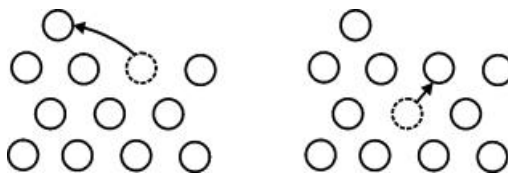


Рисунок 5.18. Образование вакансии по механизму Шоттки

Источниками тепловых вакансий являются, таким образом, свободные поверхности кристалла, а также пустоты и трещины внутри него. В поликристалле границы зерен являются источниками вакансий с той же эффективностью, как и свободные поверхности. Вакансии могут образовываться и при взаимодействии и движении дислокаций. Если же кристалл пересыщен точечными дефектами, то эти источники могут

действовать как стоки, т.е. места, куда мигрируют (стекают) точечные дефекты и где они исчезают. В таких случаях появляется термодинамическая движущая сила, которая стремится уменьшить концентрацию дефектов до равновесной величины, соответствующей данной температуре кристалла.

*Отжигом дефектов* называется процесс исчезновения дефектов из перенасыщенного ими кристалла. Избыточные дефекты могут удаляться из кристалла двумя различными путями: перемещением к стокам и рекомбинацией. Если в кристалле имеются дефекты одного типа, например, вакансии и их простые комплексы, то они исчезают только в стоках, простейшим из которых является внешняя поверхность. Однако в реальном кристалле всегда присутствуют внутренние поверхности, такие, как границы зерен. В свою очередь, точечные дефекты могут породить дислокации, на которых сами же затем исчезают. Если имеются дефекты двух типов, которые способны взаимно уничтожать друг друга, то возможно их исчезновение за счет прямой рекомбинации. Наиболее важным примером подобного процесса является совмещение межузельного атома и вакансии, в результате которого оба эти дефекта перестают существовать. Только стоки, обладающие дальнедействующими полями напряжений, действуют на вакансию на больших расстояниях ( $X \gg a$ ) через упругое поле. В остальные стоки вакансия попадает путем случайных блужданий в решетке, и тогда для расстояний  $X \gg a$  приближение к равновесию описывается уравнением диффузии для потока вакансий на основании второго закона Фикса:

$$\frac{dC_v}{dt} = D_v \nabla^2 C_v \quad (5.12)$$

Коэффициент диффузии вакансий  $D_v$  под действием градиента их концентрации  $\Delta C_v$  рассчитывается так же, как и для самодиффузии, с той лишь разницей, что для миграции вакансии не требуется, чтобы в смежном узле была вакансия:

$$D_v = \nu_0 a^2 \exp\left(-\frac{E_a^v}{kT}\right) \quad (5.13)$$

Уравнение (5.13) описывает все случаи рождения и стока вакансий – это уравнение теплопроводности, для которого составлен полный свод аналитических решений при различных краевых и начальных условиях. Поглощение вакансии всегда приводит к перемещению стока. Но в большинстве случаев перемещение стоков несущественны. В сплавах возможно «засорение» и выключение стока примесью, приносимой к нему вакансиями. При стоке на свободную поверхность важно ее состояние: на воздухе все металлы покрыты не только слоем адсорбированного газа, но и бесцветной пленкой оксида толщиной 2–5 нм, вырастающего за несколько минут при комнатной температуре. При нагреве даже в вакууме пленка растет (иногда растворяется). От ее сплошности, диффузионной проницаемости и сцепления с металлом зависит, выйдут вакансии наружу или будут накапливаться под пленкой, образуя поры.

### **Образование и поведение дефектов при деформации.**

Как известно, металлы работают в самых разнообразных областях и далеко в нестабильных условиях. Металлы подвергаются и химическому воздействию, и тепловому, и радиационному. Все это ведет к изменению степени совершенства структуры, т.е. образованию и перераспределению в них различного рода дефектов. Среди всех причин образования, и особенно критического поведения дефектов в металлах, деформация стоит на первом месте. В конечном счете, именно деформация ведет к разрушению металла. В тоже время нельзя утверждать, что деформация первична, а дефекты структуры – вторичны. Они взаимосвязаны: пластическая деформация не может происходить в отсутствие дислокаций, и в тоже время она является причиной их образования. Существует несколько предполагаемых механизмов образования и развития дислокаций. Рассмотрим один из них – наиболее приемлемый, т.н. механизм размножения дислокаций с помощью источника Франка – Рида (англ.физики). Этот механизм не только логичен и теоретически обоснован, но и подтвержден экспериментально.

Пусть имеется отрезок дислокации АВ, лежащий в своей плоскости скольжения, то есть в точках А и В отрезок дислокации АВ закреплен (рис. 5.19,а). Если кристаллу с такой дислокацией приложить внешнее механическое напряжение –  $\tau$  с составляющей в плоскости скольжения, отрезок АВ начинает постепенно выгибаться, последовательно занимая позиции (б-г). В случае ситуации (д) соседние участки дислокации *ав* и *сд* соединятся и рекомбинируют.

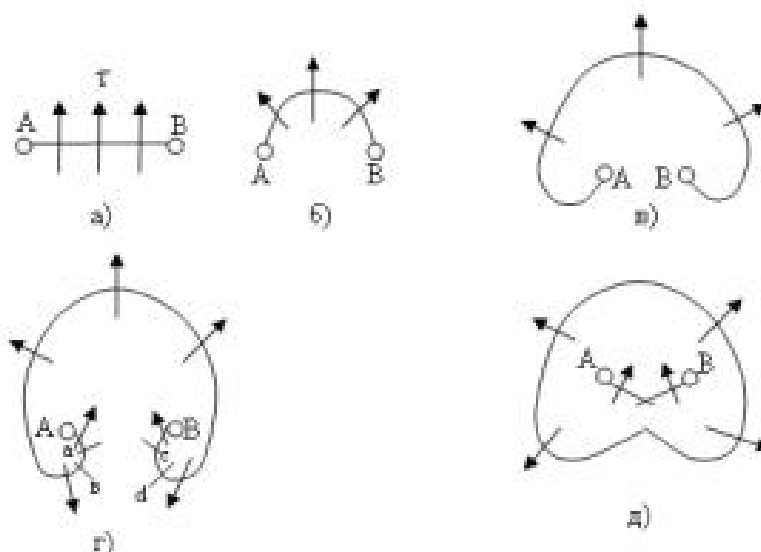


Рисунок 5.19. Механизм Франко – Рида

Участки *аА* и *сВ* сомкнутся в точках *в* и *д*, образовав новый, закрепленный в точках А и В отрезок дислокации в плоскости скольжения. Если внешнее напряжение продолжает действовать, с ним снова повторятся те же превращения и т.д. Образованные же дислокационные петли будут под действием тех же механических напряжений расширяться. Разумеется, что точками закрепления дислокаций могут быть не только места их перегиба, но и



дислокационные узлы, и атомы примесных элементов и т.п. Необязательно круговую форму имеют и образуемые петли. Наконец, механизм Франко – Рида не является единственно возможным. В конечном итоге все они ведут к увеличению плотности дислокаций.

В находящемся под действием внешней нагрузки металле, на дислокации действуют определенные силы, способные обеспечить их движение. Процесс этот в равной степени относится к дислокациям, присутствующим в металле до начала деформации, и к дислокациям, образуемым в процессе деформации. «Встреча» двух и более движущихся дислокаций может привести и к их торможению, и к образованию единичных точечных дефектов, и к их взаимному уничтожению. Встречное движение двух краевых дислокаций разного знака в одной плоскости скольжения ведет к их аннигиляции. Если скольжение происходит в соседних плоскостях, встреча двух дислокаций разного знака завершается образованием межузельного атома. При условии, что краевые дислокации разного знака находятся на разных плоскостях, отстоящих на атомных расстояниях, при встрече возникает вакансия. Наконец, движение дислокаций в двух пересекающихся плоскостях скольжения может привести к образованию трещин. В металлах, имеющих иные кристаллические структуры, могут реализоваться другие механизмы образования трещин.

**Методы анализа кривых отжига.** Если кинетика отжига дефектов определяется одной постоянной энергией активации, то изменение концентрации дефектов описывается простым уравнением:

$$\frac{dC_v}{dt} = -F(C_v)K = -F(C_v)K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (5.14)$$

где  $C_v$  – относительная концентрация дефектов;  $F(C_v)$  – некоторая непрерывная функция;  $K$  – характеристический кинетический коэффициент, который можно разделить на предэкспоненциальный множитель  $K_0$  и экспоненту, содержащую в показателе энергию активации процесса  $E_a$ . Уравнение (5.14) основано на двух допущениях: а) фактор Больцмана  $\frac{E_a}{kT}$  входит в  $K$  как множитель; б) энергия активации  $E_a$  не зависит от  $C_v$ .

При этих не слишком жестких ограничениях энергию активации  $E_a$  можно определить несколькими способами. Среди множеств способов отжига структурных дефектов наиболее приемлемыми является изохронный отжиг с привлечением методов электросопротивления и позитронной спектроскопии, когда нагревание образца производится ступеньчато, т.е. образец выдерживается определенное время при каждой температуре с последующим измерением какого-либо структурно-чувствительного параметра образца. Этот процесс более подробно обсуждается позже.

#### **Контрольные вопросы.**

1. Что такое краевая дислокация?
2. Чем отличается краевая дислокация от винтовой?

3. Что называется ядром дислокации?
4. Чем отличаются искажения в области ядра краевой дислокации от искажений винтовой дислокации?
5. Почему дислокации являются незавершенным сдвигом?
6. Что такое вектор Бюргерса и что он характеризует?
7. Как направлен вектор Бюргерса краевой и винтовой дислокаций?
8. Как убывает поле напряжений, вызываемое дислокациями?
9. Что такое плоскость скольжения и как она проявляется на поверхности кристаллов?
10. Какова модель источника дислокаций?
11. Что является движущей силой взаимодействия дислокаций?
12. Что такое «переползание» дислокаций?
13. К чему приводит взаимодействие краевых дислокаций?
14. Что образуется в результате пересечения дислокаций?
15. К чему приводит взаимодействие дислокаций и точечных дефектов?

## **6. МЕТОДЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ**

### **6.1 Свойства поверхности материалов**

Из 118 химических элементов, открытых на 2019 год, к металлам относят более 80 элементов. Поверхностный слой металла обладает большой активностью, так как у атомов, расположенных на поверхности, имеются свободные связи, не компенсированные соседними атомами. Благодаря этому поверхность металла притягивает из внешней окружающей среды атомы или молекулы различных газов, паров жидкостей. В результате на поверхности металла образуются тончайшие пленки. Явление образования на поверхности твердого тела тончайших пленок газов, паров или растворенных в жидкости веществ называется *адсорбцией*. Наибольшей способностью к адсорбции на твердых поверхностях обладают поверхностно-активные вещества, к которым относятся органические кислоты, спирты, смолы и др.

Способность металлов растворять различные элементы позволяет при повышенных температурах атомам вещества, окружающего поверхность металла, диффундировать внутрь его, создавая поверхностный слой измененного состава. При такой обработке изменяется не только состав, но и структура поверхностных слоев, а также и сердцевины. Такая обработка называется *химико-термической (ХТО)*. При высокой температуре происходит химическое взаимодействие поверхности металла с окружающей средой, причем особое значение имеют два процесса. Первый этап относительно медленного охлаждения называется *стадией пленочного кипения*, второй этап быстрого охлаждения — *стадией пузырьчатого кипения*. Когда температура поверхности металла ниже температуры кипения жидкости (при охлаждении в воде — ниже 100°C), жидкость кипеть уже не будет, и охлаждение замедляется.

Этот третий этап охлаждения носит название *стадии конвективного теплообмена*.

Однако с увеличением времени нагрева увеличивается окисление поверхности металла, так как при высоких температурах металл активнее химически взаимодействует с кислородом воздуха. В результате на поверхности, например, стальной заготовки образуется окалина - слой, состоящий из оксидов железа  $Fe_2O_3$  и  $FeO$ . Кроме потерь металла с окалиной, последняя, вдавливаясь в поверхность заготовки при деформировании, вызывает необходимость увеличения припусков на механическую обработку. Окалина увеличивает износ деформирующего инструмента, так как ее твердость значительно больше твердости горячего металла.

В жидких металлах и сплавах растворимость газов с увеличением температуры повышается. При избыточном содержании газов они выделяются из расплава в виде газовых пузырей, которые могут всплыть на поверхность или остаться в отливке, образуя газовые раковины, пористость или неметаллические включения, снижающие механические свойства и герметичность отливок. При заливке расплавленного металла движущийся расплав может захватывать воздух в литниковой системе, засасывая его через газопроницаемые стенки каналов литниковой системы. Последняя представляет собой систему каналов и полостей в форме, через которые жидкий расплавленный материал - расплав (металл или пластик) подается в полость литейной формы или пресс-формы для литья под давлением. Элементы литниковой системы можно подразделить на подводящие и питающие. Кроме того, газы могут проникать в металл из формы при испарении влаги, находящейся в формовочной смеси, при химических реакциях на поверхности металл - форма и т. д. Металл хоть и является одним из наиболее прочных материалов, но он достаточно легко поддается различным механическим повреждениям: сколам, царапинам и коррозионным разрушительным процессам. *Поэтому во избежание подобных неприятностей изделия, изготовленные из металла, подвергают специальной обработке, которая содержит следующие этапы:*

- химическая;
- техническая;
- механическая.

Однако, перед тем как приступить к непосредственной процедуре, деталь или изделие необходимо очистить от масляных пятен, различных загрязнений и проявлений ржавчины. Удалить жирные пятна можно при помощи обезжирователя, а труху от ржавчины специальным инструментарием. Во время проведения подобных работ, как правило, применяются ручнопроводные или автоматические агрегаты, которые следует использовать мягко, избегая излишнего давления на изделие, жесткая обработка металла может его повредить. Следует отметить, что в том месте, где присутствовала коррозия, требуется дополнительная обработка, поскольку очень часто ржавчина глубоко въедается в металлическую структуру изделия.

**Образование оксидной пленки.** Даже при комнатной температуре на поверхности многих металлов на воздухе образуется тончайший слой оксидов. Образование продуктов коррозии осуществляется в результате протекания ряда последовательных и параллельных реакций:

- ионизация металла и переход его в форме ионов и электронов в слой оксида;
- перемещение ионов металла  $^{+}Me$  и электронов в слое оксида;
- перенос кислорода из газового потока к поверхности оксида;
- адсорбция кислорода на поверхности;
- превращение адсорбированного кислорода в ион  $O^{-2}$ ;
- перемещение ионов кислорода  $O^{-2}$  в слое оксида;
- реакция образования оксида.

В результате такого взаимодействия образуется сначала мономолекулярный, а затем полимолекулярный слой оксидов. В дальнейшем атомы кислорода диффундируют через образовавшийся слой оксида, одновременно с этим в противоположном направлении диффундируют ионы металла. Реагируя с кислородом, ионы металла образуют оксид. Это приводит к появлению новых слоев пленки, т. е. к ее утолщению. При нагреве растет толщина оксида и изменяется его кристаллическая структура: решетка оксида, по мере удаления от поверхности металла все больше приближается к решетке компактного оксида.

По мере утолщения пленки процесс диффузии будет затрудняться. Возникающая пленка будет тормозить дальнейшее развитие коррозионного процесса только в том случае, когда она будет обладать защитными свойствами. В связи с этим важно знать свойства образующихся пленок, механизм и законы их роста, отношение пленок к влиянию различных внешних факторов (температуре,  $P_n$  среды, давлению и др.). Так, например, защитные свойства толстых оксидных пленок, образующихся при высоких температурах, определяются способностью оксидного слоя целиком покрывать поверхность металла и проницаемостью самого оксида для ионов металла и кислорода. Кроме этого, толщина образовавшихся пленок обуславливается видом металла, параметрами среды и рядом других факторов.

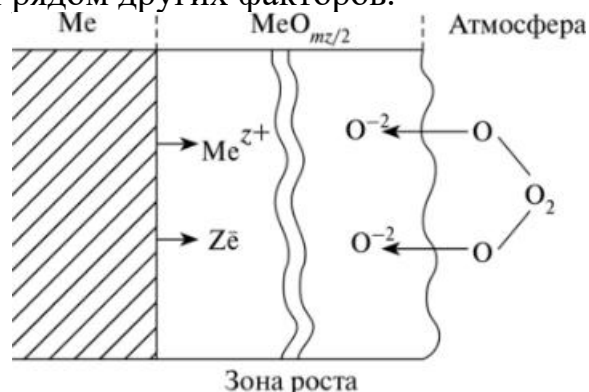


Рисунок 6.1 Рост толщины оксидного слоя на поверхности металла

Для предохранения заготовок (отливок, поковок, заготовок из проката) от окисления и покрытия ржавчиной, что ведет к порче и разрушению металла, простым средством является окраска. Краска должна хорошо приставать к поверхности металла и не давать трещин, она должна быть непроницаемой для сырости и не должна разъедать металл. При продолжительном хранении заготовок окраску следует возобновлять. Наиболее часто для этой цели применяются охра (из окислов железа) или сурик (из окислов свинца). Краски из окислов железа нельзя считать пригодными для предохранения металла, наоборот, они способствуют его порче. Лучшей краской является сурик, хорошо пристающий к металлической поверхности и не окисляющий.

Для металлов характерны как общие физические, так и индивидуальные свойства. Металлический блеск, пластичность и ковкость, теплопроводность и электропроводность – это свойства, характерные для всех металлов, по ним их отличают от неметаллов. Температура плавления, плотность, твердость для каждого металла свои, в этом они отличаются друг от друга. *Пластичность* – способность металла изменять форму под действием внешних сил без разрушения и сохранять ее после прекращения воздействия. При воздействии на металлическую кристаллическую решетку происходит смещение слоев атомов - ионов металла относительно друг друга без разрыва связей, поэтому для них характерна высокая пластичность.



Наиболее пластичные металлы: золото, серебро, медь, олово, свинец. Например, из 1 г золота можно получить тончайшую проволоку длиной около 3 км или же лист, достаточный для покрытия площади около 50 м<sup>2</sup>. Тончайшие листы золота, толщиной от 1 мкм до 3 мкм, называют *сусальным золотом*. Его применяют для декоративной отделки изделий, изготовленных в основном из дерева. Листочками сусального золота обклеивают резные деревянные рельефы, предназначенные для украшения интерьеров дворцов, храмов, дорогой мебели.



*Электропроводность* – свойство вещества проводить электрический ток. В металлической кристаллической решетке присутствуют свободные электроны,

которые при обычных условиях двигаются в беспорядке, а при попадании в электрическое поле начинают двигаться направлено, в результате чего возникает электрический ток. Наибольшей электропроводностью обладают серебро, медь, золото, алюминий, железо, а наименьшей – свинец, марганец, вольфрам и ртуть. При повышении температуры электропроводность металлов уменьшается, это объясняется усилением колебательного движения атомов-ионов металлов, что затрудняет направленное движение электронов. При понижении температуры электропроводность металла увеличивается и вблизи абсолютного нуля переходит в сверхпроводимость. Медь и алюминий наиболее доступные металлы, поэтому их используют для изготовления проводников электрического тока.

*Теплопроводность* – способность металла передавать теплоту от более нагретых его частей к менее нагретым. Это свойство металлов также объясняется подвижностью свободных электронов, которые при движении сталкиваются с колеблющимися в узлах решетки ионами и обмениваются с ними энергией. При повышении температуры колебания одних ионов передаются другим ионам с помощью электронов и температура всего металлического предмета быстро выравнивается. Теплопроводность металлов изменяется в той же последовательности, что и электропроводность. Наибольшей теплопроводностью обладают серебро, медь, золото, алюминий, железо; а наименьшей – свинец, марганец, вольфрам и ртуть. Если одновременно в горячую воду опустить, например, чайные ложки, изготовленные из серебра, меди, золота, алюминия, железа, то быстрее нагреется ложка из серебра, так как ее теплопроводность выше теплопроводности других металлов, затем медная, золотая, алюминиевая и затем железная ложки.



*Твердость* – способность твердого тела сопротивляться проникновению в него другого более твердого тела. Все металлы, за исключением ртути, при обычных условиях являются твердыми веществами. По твердости металлы сравнивают с алмазом, твердость которого принята за 10. Самыми мягкими являются щелочные металлы (цезий, рубидий, калий, натрий) их можно резать ножом, а самым твердым является хром, он царапает стекло.



*Плотность* – величина, определяемая отношением массы тела к его объему. По плотности металлы делятся на легкие (с плотностью менее 5 г/см<sup>3</sup>) и тяжелые (с плотностью более 5 г/см<sup>3</sup>). К легким металлам относятся щелочные (литий, натрий), щелочноземельные (кальций, магний) и алюминий. К тяжелым – цинк, железо, никель, медь, серебро, свинец, ртуть, золото, платина. Самый легкий металл – литий (0,53 г/см<sup>3</sup>), а самый тяжелый – осмий (22,6 г/см<sup>3</sup>).



*Плавокость металлов* – это процесс перехода вещества из твердого в жидкое состояние. По температуре плавления металлы можно разделить на легкоплавкие и тугоплавкие. К легкоплавким относятся металлы, температура плавления которых ниже 1000<sup>0</sup>C. Это ртуть, галлий, цезий, калий, олово, свинец, цинк, магний, алюминий. Если температура плавления металла выше температуры плавления железа 1539<sup>0</sup>C, то данный металл является тугоплавким. К ним относятся: титан, хром, ванадий, цирконий, гафний, ниобий, молибден, вольфрам. Самая низкая температура плавления у ртути – 39<sup>0</sup>C, поэтому это единственный металл, который при комнатной температуре находится в расплавленном состоянии. Самая высокая температура плавления у вольфрама 3420<sup>0</sup>C, из этого металла изготавливают нити накала электрических ламп.

## 6.2. Ионно-лучевая обработка материалов

Ионно-лучевая обработка – это нанотехнология, основанная на новых особых способах создания поверхностных модифицированных слоев с повышенной износостойкостью. Разработке этих способов способствовало интенсивное развитие физики твердого тела, физики плазмы, вакуумной техники, машино- и приборостроения, а также других областей науки и техники. В результате появились новые методы, основанные на воздействии на поверхностные слои деталей потоков наноразмерных частиц и квантов с

высокой энергией. С их помощью стало возможным создание поверхностных слоев и управление их свойствами в широких пределах без существенного термического воздействия на основной объем материала деталей. К новым перспективным способам повышения триботехнических свойств поверхностных слоев относятся вакуумные ионно-плазменные методы, которые позволяют получать наноструктурные покрытия и модифицировать поверхностные слои.

Применительно к технологии машиностроения вакуумные ионно-плазменные методы ионно-лучевой обработки с целью нанесения покрытий и модифицирования поверхностных слоев можно разделить на четыре группы:

- ионно-диффузионные методы, осуществляемые в тлеющем разряде;
- ионное легирование и внедрение – имплантация;
- ионное осаждение;
- катодное распыление в разряде постоянного тока и в высокочастотном разряде.

Первые два метода применяются для модифицирования структуры и свойств поверхностного слоя. Ионное азотирование – это процесс насыщения поверхностного слоя ионами азота в вакууме. Ионы азота, образующиеся в тлеющем разряде постоянного напряжения (в азоте или аммиаке), оседают на поверхности деталей, являющихся катодом, и, диффундируя вглубь, образуют азотированный слой с наноструктурой. Диффузионные процессы интенсифицируются в результате повышения температуры при бомбардировке поверхности ионами (обычно до 500- 600°С), а также вследствие высокой энергии ударяющихся о поверхность ионов при ускоряющем напряжении в несколько сот вольт. Физико-механические характеристики получаемых слоев выше, чем при традиционных методах азотирования. Ионное азотирование может производиться при более низких температурах и со значительно большей скоростью. В табл. 6.1 приведены сведения о поверхностных слоях, образующихся на легированных сталях при ионном азотировании.

Кесте 6.1. Данные ионного азотирования поверхности сталей

Марка стали	Температура, °С	Длительность азотирования для получения слоя, мм			Твердость поверхности, ГПа
		0,15-0,20	0,20-0,25	0,25-0,30	
40X	520	4-5	7-9	9-12	8,0-5,5
40XФ А	520	4-5	6-8	8-10	5,1-4,5
18XГ Т	550	3-4	4-5	6-8	5,3-6,0
30X3 МФ	550	4-5	6-8	9-12	7,0-7,6
38X2	550	4-5	5-7	7-9	9,0-9,5



Ионно-диффузионные методы могут применяться не только для азотирования, но и для насыщения поверхностных слоев кремнием, углеродом и другими элементами, для получения карбонитридных слоев и т.п. Ионная имплантация – процесс, основанный на физическом явлении, в результате которого при повышении энергии ионов катодное распыление сначала возрастает, а затем уменьшается, и при очень больших энергиях ионы проникают в кристаллическую решетку на значительную глубину, модифицируя таким образом поверхностный слой детали. Механические свойства модифицированных подобным образом поверхностных слоев повышаются также в результате искажения кристаллической решетки и возникающих при внедрении в нее ионов имплантируемого элемента.

Можно выделить три основных механизма повышения износостойкости в результате ионной имплантации: создание благоприятной схемы остаточных внутренних напряжений, упрочнение поверхностных слоев, изменение химических и адгезионных свойств поверхности. Как правило, толщина модифицированного слоя значительно меньше толщины образца (детали), и с хорошей степенью точности можно считать применимой при анализе схему плосконапряженного состояния поверхности. Имплантированный ион раздвигает соседние атомы, появление радиационных дефектов (вакансий, междоузельных атомов) в большинстве металлов приводит к напряжениям сжатия. Эюра напряжений при небольших дозах ионов практически повторяет распределение легирующей примеси, однако увеличение напряжений ограничено пределом текучести металла. При увеличении дозы имплантации выше критической происходит снятие напряжений за счет пластического течения. Эюра остаточных напряжений приобретает платообразный вид с постепенным выходом максимума напряжений на поверхность. Согласно оценкам для модели твердых сфер, внедряемых в сплошную среду, пластическое течение в ионно-имплантированном слое при имплантации чистых металлов собственными ионами начинается при дозах  $10^{14}$ - $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, т. е. при концентрации легирующей примеси, не превышающей десятых долей процента.

Реальная картина значительно сложнее и требует учета возникающих при торможении ионов дефектов строения, места расположения внедренных ионов в кристаллической решетке, анизотропии констант упругости. Многочисленные экспериментальные данные по легированию сталей ионами азота указывают на начало роста твердости стали при дозе порядка  $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Если имплантируемые атомы располагаются преимущественно в замещающих положениях, то при достижении концентрации легирующей примеси в несколько процентов оказывается существенным упрочнение за счет образования растворов замещения. Несоответствие радиусов примесных и основных атомов решетки приводит к появлению полей упругих напряжений, блокирующих движение дислокаций. Такой механизм упрочнения характерен

для легирования ионами средних и больших масс. Образование метастабильных твердых растворов и возможность значительных отклонений от правила Юм–Розери при имплантации доказывают реальность рассмотренного механизма упрочнения.

Существование деформационного механизма упрочнения при ионной имплантации подтверждается, в частности, сходством микроструктур ионнолегированных и деформационно-упрочненных материалов. Экспериментальные исследования также подтверждают рассмотренный механизм упрочнения и дают представление о количественных значениях параметров напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя материала, подвергнутого ионно-лучевой обработке. Так, например, исследовались образцы из алюминиевого сплава В95 в виде плоских дисков с шероховатостью рабочих поверхностей размером  $\sim 0,4\text{--}0,6$  мкм. Одна из поверхностей дисков обрабатывалась потоком ионов меди с энергией 30-80 кэВ в специальной вакуумной камере для ионной имплантации. Исследование микротвердости поверхностей с помощью микротвердомера ПМТ-3 показало, что микротвердость поверхностного слоя толщиной 2-3 мкм увеличивается в 2-3 раза, степень упрочнения снижается с удалением от поверхности, и на глубине 8 мкм микротвердость не отличается от исходной.

Исследование фазового состава, оценку напряжений I и II рода и параметров решетки твердого раствора на основе алюминия проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 с использованием методики скользящего пучка рентгеновских лучей для исследования тонких (менее 1 мкм) поверхностных слоев. Установлено, что в тонком поверхностном слое на глубине 0,5-1,0 мкм в результате имплантации ионов меди появляется новая фаза  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . Наряду со структурными изменениями в алюминиевом сплаве наблюдается изменение напряженно-деформированного состояния тонкого поверхностного слоя. Величины зональных напряжений I рода, микронапряжений II рода и параметра решетки увеличиваются при имплантации. Повышение дозы имплантируемых ионов путем увеличения продолжительности обработки потоками ионов приводит к увеличению сжимающих напряжений и незначительному увеличению параметра решетки (табл. 6.2). Распределение напряжений по глубине поверхностного слоя существенно влияет на физико-химические процессы фрикционного взаимодействия. Поэтому, используя метод скользящего пучка, исследовали послойно величину микронапряжений II рода в зависимости от толщины рассеивающего слоя.

Таблица 6.2. Результаты имплантации ионов меди разной дозировки

Режим обработки поверхности	Состояние поверхности	Напряжения I – го рода, $\sigma$	Напряжение II – го рода, $\sigma$	Параметры решетки, Å
1.Имплантация,	Исходная	-3,5	4.2	4.0518

40 кэВ, 30 мин.	Имплатанция	-6.5	5.5	4.0524
2.Имплатанция, 80 кэВ, 30 мин.	Исходная Имплатанция	-5.7 -9.0	4.2 4.8	4.0528 4.0535
3.Имплатанция, 60 кэВ, 40 мин.	Исходная Имплатанция	-7.0 -11.5	4.4 6.7	4.0533 4.0538
4.Имплатанция, 60 кэВ, 20 мин.	Исходная Имплатанция	-7.1 9.3	6.5 7.4	4.0531 4.0535

Установлено, что в поверхностном слое менее 1 мкм их величина достигает предела текучести. Это приводит к резкому снижению величины напряжений в поверхностном слое 0,3-0,8 мкм, чему способствует также уменьшение плотности дислокаций в этом слое. Кривая зависимости межплоскостного расстояния от глубины слоя  $d(h)$  для имплантированного образца показывает изменение степени искажения решетки и ее связь с изменением микронапряжений, так как «зуб» на кривой  $\sigma(h)$  как бы повторяется на кривой  $d(h)$ . Приведенные результаты исследований наглядно показывают влияние ионной имплантации на физико-механические свойства и структурно-энергетическое состояние металлических поверхностей, определяющих характер изменения триботехнических характеристик металлополимерной пары трения (рис. 6.2).

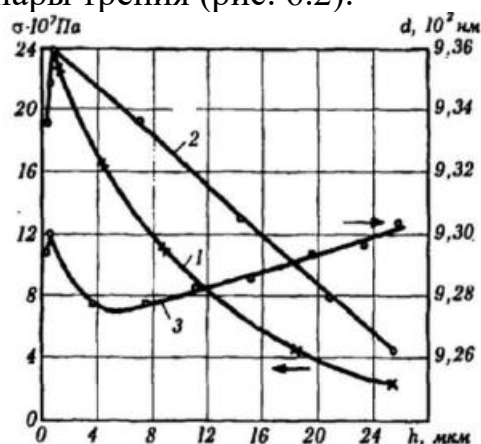


Рис. 6.2. Микронапряжения и межплоскостные расстояния решетки в зависимости от толщины поверхностного слоя: 1 - исходное состояние; 2 - после имплантации (40 кэВ, 30 мин; 3 - после имплантации (80 кэВ, 30 мин.).

### 6.3. Электронно-лучевая обработка

Одним из перспективных методов повышения износостойкости и ресурса узлов трения является электронно-лучевая обработка, приводящая к упрочнению поверхностного слоя деталей. Для обработки деталей направленным потоком электронных пучков используют специальные установки – так называемые *электронные пушки*. Они состоят из источника электронов (катода), модулятора, изменяющего интенсивность луча, и устройств фокусировки. При воздействии на поверхность материала электронного пучка часть потока энергии отражается от поверхности, а остальная часть поглощается в тонком поверхностном слое вещества, вызывая его нагрев, последующее плавление или испарение в зависимости от условий и режимов обработки.

Для электронно-лучевой обработки используют непрерывные электронные пучки или импульсные низкоэнергетические сильноточные электронные пучки. Обработка импульсным электронным пучком плотностью мощности  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 20 кВ образцов из сталей 35, 45, У7А, 40ХА показала, что микротвердость сталей увеличивается более чем в 3 раза по сравнению с предварительно отожженной и на 20 % по сравнению с закаленной. Зона воздействия облучения состоит из двух слоев повышенной твердости, образовавшихся в результате закалки от высоких температур. Влияние вида электронных пучков (непрерывный, импульсный) и режимов облучения исследовали обработкой и испытанием на трение и износ образцов из стали ШХ15. Скорость изнашивания и момент трения облученных образцов исследовали на машине трения СМТ-1 при нагрузке 1МПа и скорости скольжения 1 м/с. Контртелами служили цилиндры из стали 12ХНЗА, имеющие твердость HRC 55 после цементации, закалки и отпуска. При испытании в масле ВРЖ-1-1 с присадкой МКФ-18 скорость изнашивания образцов из ШХ15 импульсным пучком электронов уменьшилась в 1,5 раза, а момент трения – в 1,7 раза. Испытание образцов, обработанных непрерывным пучком без оплавления поверхности, показало уменьшение скорости изнашивания в 2 раза. В случае обработки непрерывным пучком с оплавлением поверхности скорость изнашивания увеличивалась в 3 раза. Установлено, что во всех режимах обработки наблюдается снижение скорости изнашивания контртела, при этом, однако, несколько увеличивается момент трения. Последнее явление может быть связано с тем, что после поверхностного оплавления происходит сглаживание микровыступов и увеличение площади фактического контакта трущихся поверхностей.

Приведенные результаты, а также анализ результатов других исследований убедительно показывают, что при правильном выборе параметров непрерывных и импульсных электронных пучков можно существенно улучшить механические и триботехнические свойства трущихся деталей.

#### **6.4 Ионно-плазменная обработка**

Ионно-плазменные покрытия получают, используя методы, основанные на явлении катодного (ионного) распыления и последующей конденсации нейтральных наноразмерных частиц, выбиваемых из мишени, а также методы ионного осаждения наночастиц наносимого материала. В первом случае наночастицы выбиваются из мишени бомбардировкой ионами инертного газа. Энергия таких частиц достаточно велика, что обеспечивает высокую адгезию покрытия к подложке и высокое качество самого покрытия. Эти методы позволяют получать покрытия из самых различных материалов, в том числе самых тугоплавких и недостаточно стабильных соединений, нанесение которых термовакuumными методами невозможно. При использовании методов ионного осаждения частицы наносимого материала, переведенного тем или иным способом в газообразное состояние, ионизируются и ускоряются

в электрическом поле. Энергия ионов возрастает, благодаря этому при соударении ионов с поверхностью детали, находящейся под отрицательным потенциалом, облегчается образование высококачественного покрытия. Этому способствует непрерывная самоочистка поверхности бомбардировкой ионами осаждаемого материала.

Служебные характеристики покрытия и его адгезия к подложке повышаются при увеличении энергии частиц, задаваемой ускоряющим напряжением. В настоящее время разработано много разновидностей ионных методов нанесения покрытий. Они могут осуществляться с использованием как физических, так и химических процессов. В первом случае состав наносимого материала не изменяется, во втором – образуются новые химические соединения. Можно наносить сложные покрытия переменного по толщине состава и многослойные покрытия. Образование покрытий при использовании реактивных плазмохимических процессов происходит в сильно неравновесных условиях. Благодаря этому в тонких поверхностных слоях могут синтезироваться химические соединения, которые по составу, структуре и свойствам сильно отличаются от наблюдаемых для объемных материалов, получаемых в условиях, близких к равновесным.

Наиболее широкое применение из методов ионного осаждения нашел метод конденсации при ионной бомбардировке (КИБ). В основе метода КИБ лежит генерация вещества катода из катодных пятен вакуумной дуги сильноточного низковольтного разряда в парах материала катода. Анодом служит корпус установки или специальная деталь (в установках с плазменным ускорителем). Поток наноразмерных частиц металла (атомов, ионов и мелких капель) конденсируется на поверхности детали. Основное применение метода КИБ – нанесение покрытий на режущий инструмент из быстрорежущих инструментальных сталей и твердых сплавов, а также на детали штампов. В то же время широко ведутся работы по использованию покрытий, наносимых методом КИБ, с целью повышения износостойкости деталей приборов и машин.

Другой способ состоит в том, что вакуумным ионно-плазменным методом последовательно (или одновременно, если имеется необходимость) наносят износостойкое и антифрикционное покрытия в пределах одного технологического цикла, т.е. без развакуумирования системы. Эффективность таких комбинированных покрытий оценивалась на примере покрытия, состоящего из износостойкого подслоя (диоксид кремния) и наружного антифрикционного слоя (дисульфид молибдена), нанесенных на поверхность стали 45. Установлено, что коэффициент трения снижается более чем в три раза, а долговечность комбинированного покрытия увеличивается в 8-10 раз по сравнению с долговечностью однослойного покрытия.

Наибольший эффект повышения износостойкости, улучшения антифрикционных свойств и коррозионной стойкости в условиях трения может быть достигнут при совместном использовании методов осаждения покрытий и ионной имплантации. Возможны различные подходы к реализации методов

осаждения покрытий и имплантации: имплантация основы до нанесения покрытия, чередование осаждения покрытия и имплантации, одновременное осуществление указанных процессов. Основным эффектом ионно-лучевой обработки основы (подложки) связан с ее упрочнением, улучшением адгезионных свойств поверхности и созданием на ней диффузионного барьера.

Последовательное чередование методов осаждения и имплантации технически проще совмещенных методов, но не решает всех стоящих проблем. Глубина проникновения ионов, как правило, мала, а возможности структурных изменений в сформированном слое покрытия ограничены. Анализ результатов исследований показывает широкие возможности ионно-лучевой обработки конструкционных материалов в решении проблемы повышения износостойкости деталей машин и механизмов. В настоящее время только начинается промышленное применение ионно-лучевой обработки для изменения механических и триботехнических характеристик материалов.

Широкое внедрение в машиностроении автоматизированных технологических процессов существенно повышает стойкость режущего инструмента. Использование ионного легирования – один из наиболее эффективных путей решения этой задачи. Сохранение размеров и микрогеометрических параметров поверхности обрабатываемой детали делает весьма перспективным применение имплантации при изготовлении сложных медицинских инструментов, в производстве высокочастотных узлов трения, в изделиях приборостроения. Ионная имплантация является уникальным способом модификации поверхностных слоев керамических материалов, сверхтвердых материалов и покрытий.

## **6.5 Лазерная обработка поверхности материалов**

Лазерная обработка с целью упрочнения рабочих поверхностей так же, как и электронно-лучевая обработка, относится к числу перспективных методов повышения износостойкости конструкционных материалов. Лазерное излучение представляет собой вынужденное монохроматическое излучение широкого диапазона длин волн от единиц нанометров до десятков микрометров. Для получения монохроматического излучения используют «лазерный эффект», при котором некоторая система атомов, находящаяся в возбужденном состоянии, под действием внешнего источника испускает кванты определенной длины волны. В качестве активных сред для генерации лазерного излучения применяют твердые, жидкие и газообразные среды. Схемы использования лазеров в технологических процессах обычно довольно просты. Лазерное излучение фокусируется на определенном участке обрабатываемой детали. Часть его с помощью специального полупрозрачного зеркала, поставленного на пути луча, может отводиться на измерительную аппаратуру для контроля параметров излучения в процессе обработки. Система зеркал фокусирует лазерное излучение в пятно малых размеров: от единицы микрометров до нескольких миллиметров. Малый размер пятна и значительная

мощность излучения позволяют получить весьма высокую плотность потока излучения. Она может достигать  $10^{16}$  Вт/см<sup>2</sup> и выше.

Для сравнения отметим, что фокусировка солнечного излучения не позволяет получить плотность потока выше  $5 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>. Сфокусированное лазерное излучение, падая на непрозрачные материалы, поглощается в тонком поверхностном слое; энергия луча преобразуется в другие виды энергии, в первую очередь – тепловую. Обработка материалов лучом лазера производится при плотностях потока  $10^3$ —  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup>. В этом диапазоне плотностей потока тело может нагреваться, плавиться или испаряться в зависимости от продолжительности воздействия излучения. Плотность потока импульса, при котором за время его действия вещество существенно не плавится, выбирается для процесса лазерной обработки. Таким процессом является закалка сталей определенных марок, при которой достигается повышение твердости и износостойкости. Для закалки низко- и среднеуглеродистых сталей применяют импульсы длительностью в несколько миллисекунд плотностью потока излучения до  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>.

Лазерное упрочнение имеет ряд преимуществ по сравнению с обычной технологией термообработки:

- отсутствие деформаций обрабатываемых деталей, обусловленное локальностью термообработки;
- возможность обработки тонких образцов и деталей;
- сведение к минимуму окисления вследствие короткого температурного цикла;
- упрочнение локальных (по глубине и площади) объемов деталей в местах повышенного износа;
- возможность применения к деталям сложной геометрической формы; - ведение процесса без загрязнения окружающей среды.

Особенности лазерной обработки, связанные с высокими скоростями нагрева и охлаждения, недостижимыми при других способах обработки материалов (за исключением электронно-лучевой обработки), приводят к существенным изменениям их свойств в зоне термического влияния, толщина которого зависит от режимов обработки и может достигать 1 мм. Многочисленные исследования подтверждают общую картину – наличие в зоне термического влияния двух слоев, между которыми наблюдается четкая граница раздела в жидком состоянии. Структура этих слоев зависит от состава конкретного материала. По данным металлографических и рентгенографических исследований, структура первого слоя стали 45 состоит из мелкоигльчатого мартенсита с некоторым количеством остаточного аустенита, микротвердость слоя составляет 8200-8300 МПа. У стали У8А структура первого слоя состоит из мелкоигльчатого мартенсита и значительного количества остаточного аустенита, микротвердость этого слоя достигает 8800-9200 МПа. Распределение микротвердости по глубине поверхностного слоя материала для Ст.45 показано на рис. 6.2.

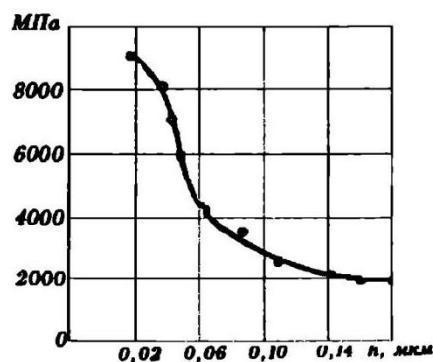


Рисунок 6.2. Распределение микротвердости по глубине слоя стали 45, обработанной лазерным излучением.

Улучшение эксплуатационных свойств металлов и сплавов, в том числе износостойкости, возможно методом лазерного легирования. Сущность метода состоит в расплавлении участка поверхности детали вместе с легирующим элементом, предварительно нанесенным на обрабатываемый участок. В качестве легирующих элементов применяют углерод, хром, никель, вольфрам и др. Легирующие добавки наносят на обрабатываемые поверхности в виде тонкого слоя сухого порошка, разведенного в воде или жидком стекле, накатыванием фольги из легирующего элемента, электролитическим осаждением, денотационным покрытием и плазменным напылением.

В результате лазерного легирования сплава образуются соответствующие твердые растворы (углерода в железе, вольфрама в железе и т. д.) с большей растворимостью легирующих элементов, чем в обычных условиях. При этом в микрообъеме сплава изменяются его химический и фазовый составы, микроструктура, твердость и износостойкость. Так например, интенсивность изнашивания стали ШХ15, подвергнутой лазерной обработке, при трении по твердому сплаву существенно снижается при одновременном уменьшении коэффициента трения в 2 раза. В результате лазерного упрочнения трущейся детали повышается также износостойкость сопряженной детали.

### 6.6. Процессы, стимулированные лазерным излучением

Поверхность определяет многие свойства твёрдых тел, начиная от их внешнего вида и заканчивая прочностью. В течение последних десятилетий были разработаны новые способы модификации поверхностных слоёв. Во-первых, сегодня можно получать лазерные и электронные пучки с мощностью, достаточной для разогрева и оплавления больших участков поверхности за весьма короткое время. Скорости нагрева и охлаждения при использовании импульсных лазеров достаточно высоки для образования новых метастабильных сплавов, что позволяет говорить о появлении нового способа осуществления быстрого роста кристаллов. Во-вторых, появились методы ионной имплантации и ионного перемешивания, позволяющие вводить посторонние атомы непосредственно в поверхностные слои твёрдых тел. Набор различных методов модификации поверхности – мощное техническое средство в арсенале науки о материалах.

Лазерные, электронные и ионные пучки могут обеспечить столь быстрый нагрев поверхностных слоёв, что температура в объёме материала практически



не изменяется. Эта особенность используется для проведения поверхностного нагрева с целью улучшения структуры поверхности без воздействия на объём материала или, например, сформированной гетероструктуры. Поглощение лазерного света сильно зависит от физического состояния полупроводников и относительно слабо от состояния металлов. Полная поглощённая энергия зависит от отражательной способности мишени, которая у металлов выше, чем у полупроводников. Пучки частиц по сравнению с лазерными обеспечивают более эффективное выделение энергии. Характерное значение плотности энергии, необходимой для нагрева и оплавления поверхностного слоя толщиной 1 мкм, составляет несколько Дж/см<sup>2</sup>. Если такая энергия выделяется в импульсе, например, длительностью 10 нс, то получаемая мощность составляет 10<sup>8</sup> Вт/см<sup>2</sup>.

Лазерное воздействие используется для отжига материалов. При этом нагрев осуществляется при поглощении излучения мощных лазеров. Такой отжиг часто бывает предпочтительнее термического потому, что в результате вблизи поверхности может повышаться концентрация электрически нейтральных легирующих атомов в виде выделяющейся фазы. Длительность импульсов при лазерном отжиге примерно 10–100 нс. При этом время существования расплава составляет несколько сотен наносекунд.

Преимущества лазерного отжига:

- возможность строго контролировать пространство, занятое рекристаллизованной областью в образце;
- возможность управлять глубиной залегания легирующей примеси путём изменения длительности и интенсивности импульса излучения;
- высокая скорость рекристаллизации (примерно 10<sup>2</sup>–10<sup>3</sup> см/с) расплавленных при поверхностных областях;
- исключается необходимость проводить отжиг в вакууме или специальной инертной среде вследствие большой скорости лазерного отжига.

При лазерном отжиге рекристаллизация возникает за счёт образования тонкого (порядка 0,1–1 мкм) расплавленного слоя на поверхности пластины. Например, при длительности отжига  $t \sim 10^{-7}$  с экспериментально измеренная длина миграции легирующих атомов  $l \sim 10^{-5}$  см. Тогда из обычного диффузионного соотношения

$l = (D \cdot t)^{1/2}$  коэффициент диффузии оказывается равным  $D \approx 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с. Такое значение характерно для жидкой фазы, поскольку для твёрдых тел типичные значения коэффициентов диффузии лежат в интервале 10<sup>-12</sup>–10<sup>-14</sup> см<sup>2</sup>/с. Следовательно, при лазерном воздействии образуется расплавленный слой, в котором идёт быстрая диффузия примесных атомов.

Лазерный отжиг дефектов в полупроводнике, введённых, например, при ионной имплантации, полностью восстанавливает кристаллическую решётку, а при повторном эпитаксиальном наращивании введённые примеси размещаются в узлах решётки. Импульсная лазерная обработка приводит к перемешиванию, стимулированному взаимодействием лазерного излучения с материалом. Основной причиной перемешивания атомов материала при

достаточно интенсивном импульсном лазерном облучении является плавление приповерхностного слоя вследствие достаточно быстрой (за времена около  $10^{-11}$  с) передачи атомам решётки поглощённой энергии в виде тепла из-за электрон-фононного взаимодействия. Пока поверхностные слои находятся в расплавленном (жидком) состоянии, происходит быстрая (по сравнению с твёрдым состоянием) диффузия, также усиливающая эффект перемешивания.

Типичные условия лазерного отжига: длительность – около 1 мкс, диаметр  $d$  облучаемой поверхности – около 1 см, диффузионная длина  $l$  распространения вглубь – около 1 мкм. Поскольку  $l \ll d$ , то радиальная диффузия в пучке пренебрежимо мала, т. е. изменение температуры по координате (вглубь от поверхности) повторяет распределение энергии поглощения падающего пучка. При помощи лазерного поверхностного нагрева возможно также стимулировать диффузию примесей, нанесённых на поверхность, вглубину материала.

### **6.7 Процессы, стимулированные электронным и ионным облучением**

Электронный отжиг не зависит от оптических характеристик поверхности и позволяет облучать большие площади. Можно отжигать сразу же большие элементы, пропуская электроны через узкие окна диаметром 5–50 мкм в окисных пленках. При средних дозах облучения свойства изолирующих покрытий не изменяются. Сфокусированный электронный пучок можно использовать для локального отжига, например, имплантированных областей. При электронном нагреве источники тепла распределены по объёму материала с локализацией источника на поверхности. Это связано с тем, что проникновение электронов в материал существенно больше толщины отжигаемого слоя и зависит от их энергии. При электронном облучении на поглощение и отражение потока влияют как энергия падающих электронов, так и плотность облучаемого материала. При лазерном отжиге важен был тип и уровень легирования, способ обработки поверхности. Микроскопическая однородность отжига при электронном воздействии улучшается при наложении одного пучка на другой. При лазерном же отжиге возможно возникновение локально прогретых пятен. Имеются также отличия и в физических процессах взаимодействия с материалами, рассмотренными выше.

Импульсный моноэнергетический поток частиц (ионов) также можно использовать для ввода энергии в поверхностный слой мишени за короткое время для плавления. Однако при этом возникают специфические особенности, связанные с прохождением каскадообразующего излучения через материалы. При подборе параметров ионного пучка (в первую очередь, конечно, энергии) пытаются получить профиль ионов, максимум которого приходится на зону перепада. Тогда здесь осуществляется наибольшее выделение энергии и происходит расплав

с последующей рекристаллизацией, как, например, при лазерном отжиге. Все радиационные процессы при этом приводят к перемешиванию атомов, что и способствует процессам отжига в приповерхностных слоях на глубинах до нескольких микрометров.

### **6.8 Электроэрозионные способы обработки**

Электроэрозионная обработка основана на разрушении (эрозии) токопроводящих материалов под действием создаваемых между ними электрических импульсных разрядов. Разряд происходит, когда напряжение между сближенными участками электродов, одним из которых является инструмент, а другим – заготовка, достигает определенного значения, достаточного для пробоя межэлектродного промежутка. Через узкий канал пробоя (или канал проводимости) за время  $10^{-4}$  –  $10^{-8}$  с проходит ток, плотность которого достигает 8–10 кА/мм<sup>2</sup>. Температура на локальном участке электрода-заготовки у основания канала проводимости мгновенно возрастает до 10000°С и выше, что приводит к оплавлению и испарению микрообъема обрабатываемого материала. Жидкая среда диэлектрика интенсифицирует процесс эрозии.

Как правило, электрический пробой происходит по кратчайшему пути и прежде всего разрушаются наиболее близко расположенные участки электродов. В результате обрабатываемая поверхность заготовки начинает приобретать форму инструмента. Чтобы процесс протекал непрерывно, оба электрода должны находиться на небольшом и постоянном расстоянии один от другого. Тепловое воздействие на заготовку при электроэрозионной обработке сопровождается разрушением материала вследствие электростатических и электродинамических, механических и гидравлических (кавитационных) процессов. Основными разновидностями электроэрозионного метода являются электроискровая, электроимпульсная и электроконтактная обработки. Электроискровую обработку ведут в ваннах с жидким диэлектриком, охлаждающим инструмент, заготовку и продукты их разрушения. Для получения искровых разрядов между анодом (заготовка) и катодом (инструмент) используют преимущественно релаксационную схему генерирования импульсов с частотой 2–5 кГц.

Обычно профиль обрабатываемой поверхности заготовки соответствует профилю инструмента, но возможно вырезание различных контуров при помощи движущейся проволоки. Постоянный зазор между инструментом и заготовкой обеспечивается следящей системой электроискрового станка и механизмом автоматической подачи инструмента. В зависимости от мощности импульсов режим обработки делят на жесткий, средний, мягкий и особо мягкий. Жесткий и средний режимы используют для предварительной обработки с производительностью 1,5–10 мм<sup>3</sup> /с при шероховатости обработанной поверхности  $R_z = 160$ –40 мкм, а мягкий и особо мягкий – для

отделочной обработки с производительностью около  $10^{-3}$  мм<sup>3</sup>/с при шероховатости  $R_z = 2,3-0,8$  мкм.

Электроискровой обработке целесообразно подвергать заготовки небольших размеров (штампы, фильтры, режущие инструменты и др.) из твердого сплава, тантала, вольфрама, молибдена и подобных по обрабатываемости токопроводящих материалов. Сравнительно низкая производительность процесса и большой износ электрод-инструментов (до 50 % и более от объема снятого материала) ограничивают технологические возможности электроискровой обработки.

*Электроимпульсная обработка* отличается от электроискровой полярностью электродов (инструмент присоединяется к положительному полюсу), большей длительностью импульсов при пониженной частоте их следования (0,4–3 кГц), низким напряжением пробоя и большой плотностью тока при дуговом разряде. Стабильная подача униполярных импульсов позволяет направлять почти всю энергию на разрушение материала заготовки, что дает возможность интенсифицировать процесс и применять графитовые электроды. Электроимпульсная обработка, для осуществления которой используются конденсаторные батареи или мощные генераторы, главным образом, машинные, достигает производительности 100 – 300 мм<sup>3</sup>/с. При этом износ графитовых электродов не превышает 0,1–0,5 %.

Электроимпульсную обработку целесообразно применять для предварительного получения сложных поверхностей штампов, лопаток турбин, крупных деталей из коррозионностойких и жаропрочных сплавов. Электроконтактная обработка характеризуется механическим съемом с заготовки материала, размягченного или расплавленного электродуговыми разрядами. Electroдами цепи с источником питания являются обрабатываемая заготовка и быстро перемещающийся относительно нее инструмент.

Электроконтактная обработка отличается высокой производительностью процесса и низким качеством поверхностного слоя, наплывами на кромках обработанной поверхности. При достижимой производительности 3000 мм<sup>3</sup>/с глубина распространения изменений свойств обрабатываемого материала составляет несколько миллиметров. Лишь на мягких режимах (до 1 мм<sup>3</sup>/с) можно получить относительно неглубокие микротрещины при шероховатости обработанной поверхности  $R_z = 80-20$  мкм. Электроконтактной обработке подвергают крупные заготовки из различных материалов. Метод нашел также применение для зачистки литейных поверхностей и сварных швов.

### **6.9 Радиационно-пучковое модифицирование поверхности**

Эксплуатационные характеристики конструкционных материалов, к числу которых относятся коррозионная и эрозионная стойкость, сопротивление разрушению, трению и износу, трещиностойкость и ряд других, определяются состоянием приповерхностных слоев (далее поверхности) конкретных изделий. Например, зарождение разрушения на поверхности обусловлено, по крайней мере, двумя факторами. С одной стороны, поверхность обычно

оказывается наиболее нагруженной по сравнению с объемом деталей, причем не редки случаи, когда возникающие в поверхностном слое напряжения превышают предельные уровни. С другой стороны, наличие дефектов поверхности способствует (облегчает) зарождению трещин на поверхности. В зависимости от условий работы (температура, окружающая среда) и вида нагрузок (постоянные, переменные, циклические) на изделие, определяющих величину, знак и распределение в объеме возникающих напряжений, т.е. напряженное состояние материала, к структурно-фазовому состоянию материала в поверхностном слое и в объеме могут предъявляться разные требования. Например, для повышения сопротивления износу и усталостному разрушению (в условиях циклического нагружения) необходимо иметь прочную поверхность и вязкую сердцевину детали. Другими словами, свойства материала приповерхностного слоя должны отличаться от свойств материала в объеме. Это требование предъявляется ко многим изделиям и деталям в машиностроении: валы, шестерни, штоки, пуансоны и др. Из материаловедения хорошо известно, что свойства материала определяются его природой (строением атомов), составом (набором химических элементов, их соединений – фаз) и структурой (размер и форма зерна, количество и тип дефектов и др.).

Следовательно, необходимо уметь изготавливать такие детали, структурно-фазовое состояние материала которых изменяется, например, по сечению. Фактически необходимо создавать композиционный (многослойный, многозонный) или так называемый *градиентный* материал. Градиентными называют материалы, структурно-фазовое состояние которых изменяется, например, по толщине. Хорошо известно, что подверженность материала возникновению трещин и последующему разрушению определяется рядом факторов, важнейшие из которых связаны с состоянием поверхности. К их числу относятся *локальная коррозия* (например, *питтинг*), дефекты микроструктуры, границы зерен, остаточные напряжения, участки концентрации напряжений, пластическая деформация и технологические дефекты (например, царапины), вызванные механической доводкой поверхности материала.

Около 90% случаев выхода из строя деталей машин и инструмента при эксплуатации вызвано повреждением поверхности материалов в результате изнашивания, коррозии и усталости. В этой связи одной из важных задач является устранение дефектов поверхности, способных облегчать зарождение трещин, т.е. устранение резких нарушений сплошности (например, покрытий), царапин, коррозионных ямок и продуктов коррозии, растягивающих остаточных напряжений и других дефектов. Так, небольшой разрыв в защитном покрытии может привести к катастрофическому развитию питтинга или наводороживанию из-за большой разницы в электрохимических потенциалах покрытия (катод) и основного металла (анод). Часто связь между покрытием и основой по поверхности их раздела является слабым звеном

метода защиты с помощью покрытий из-за необходимости и трудности обеспечения непрерывности этой связи.

Изменить состояние поверхности можно известными технологическими (металлургическими) операциями, включая: нанесение покрытий и пленок, в том числе многослойных; изменение топографии (рельефа) поверхности; изменение структуры (и ее дефектов) приповерхностного слоя на различные глубины; изменение элементного состава и фазового состояния определенного поверхностного слоя. В результате этих операций осуществляется или упрочнение поверхностного слоя, или залечивание дефектов, или повышение пассивирующей способности поверхности, или то и другое одновременно. Выбор той или иной технологической операции определяется конечной целью достижения определенного комплекса эксплуатационных свойств обрабатываемого материала и особенностями самой технологии. Среди широкого круга традиционных технологий модифицирования (обработки) поверхности материалов (термо-механическая, химико-термическая, химическая и электрохимическая), описанных выше, все большее значение играют *радиационно-пучковые технологии* (РПТ).

Наиболее продвинутыми в технологическом плане считают: ионно-пучковые (моноэнергетические и полиэнергетические пучки ионов); плазменные (равновесная и неравновесная плазма); ионно-плазменные; технологии, основанные на использовании концентрированных потоков энергии (КПЭ), создаваемых лазерным излучением, мощными электронными импульсными пучками, мощными ионными импульсными пучками и потоками высокотемпературной импульсной плазмы.

Современные РПТ используют тепловую, кинетическую, электрическую и магнитную составляющие энергии и различные способы ее подвода к мишени: непрерывный, импульсный, импульснопериодический, точечный, линейный, поверхностный, квазиобъемный. В отличие от традиционных технологий обработки поверхности материалов в машиностроении РПТ являются экологически более безопасными и менее энергоемкими. Модифицирующее действие РПТ может быть осуществлено за счет выполнения целого ряда физических процессов: имплантации атомов (ионов) в материал; ионного перемешивания атомов в поверхностном слое; быстрого нагрева и охлаждения поверхностного слоя; распыления или испарения атомов поверхностного слоя; плазмообразования на поверхности мишени; дефектообразования в слое материала; химического взаимодействия атомов мишени со средой или бомбардирующими частицами; осаждения атомов или молекул на поверхности с регулированием эпитаксии; термической и радиационно-стимулированной диффузии различных атомов; термических и структурных напряжений; ударно-волнового воздействия вследствие газодинамического разлета плазмы и пара с поверхности материала.

При радиационном модифицировании происходят различные структурно-фазовые изменения, определяемые параметрами радиационного воздействия. К числу наиболее заметных структурных и фазовых изменений в материалах

следует отнести: увеличение параметра кристаллической решетки; разворот плоскостей упаковки атомов; образование аморфной и ультрадисперсной фаз; диспергирование микроструктуры; накопление радиационных дефектов; загрязнение материала примесями; растворение и образование радиационно-стимулированных и радиационно-индуцированных фаз; расслоение твердых растворов, упорядочение; массоперенос в приповерхностном слое и в объеме; создание пересыщенных твердых растворов; изменение магнитного состояния сплавов; радиационно-индуцированная сегрегация; образование слоистых структур; формирование дислокационно-дисклинационных субструктур; образование градиентных структурно-фазовых состояний и др.

### **6.10 Технологические процессы – элементная база создания современных приборов**

Переход от физических процессов, происходящих в твёрдых телах, к их использованию в технологических процедурах привёл к формированию высоко-технологичной современной индустрии во всех отраслях производства. Завершая изложение материала об уникальном создании физиков и технологов – планарной технологии, – проиллюстрируем технологические процессы создания приборов твёрдотельной электроники.

Весь XX век прошёл в интенсивных исследованиях в физике, завершившись в конце первой половины созданием атомной бомбы и атомных энергетических реакторов, а в 70-х годах – созданием интегральных микросхем и развитием твёрдотельной электроники. Неслучайно, что Нобелевская премия по физике за 2000 год, как бы подводя итог физических исследований в конце XX века, была присуждена «За основополагающие работы в области информационных и коммуникационных технологий» Жоресу Ивановичу Алфёрову (р. 1930) и Герберту Крёмеру (р. 1928) «За развитие полупроводниковых гетероструктур для высокочастотной и оптоэлектроники», а Джеку Килби (1923–2005) «За вклад в открытие интегральной схемы». Ниже приведены примеры создания простейших плоскостных приборов и частей к ним. На рис. 6.3 показана схема планарной технологии создания транзистора.



Рис. 6.3. Последовательность операций изготовления транзистора на GaAs с самосогласованным затвором и ионно-имплантированными слоями  $n$ -типа. 1 – формирование  $n$ -слоя ионной имплантацией; 2 – формирование рисунка по трёхслойной защитной маске и ионная имплантация для создания  $n$ -областей; 3 – снятие методом взрывной литографии напылённого  $\text{SiO}_2$ ; 4 – формирование металлизации и электродов.

Первым шагом (1) является создание ионной имплантацией  $n$ -слоя. После этого (2) необходимо формирование рисунка по трёхслойной защитной маске и ионная имплантация для создания  $n$ -областей; следующий шаг (3) – это снятие методом взрывной литографии напылённого  $\text{SiO}_2$ ; 4 – формирование металлизации из электродов

## 6.11 Методы интенсивной пластической деформации

Метод интенсивной пластической деформации (ИПД), заключающийся в деформировании заготовок с большими степенями деформации при относительно низких температурах (ниже  $0,3-0,4 T_{\text{пл}}$  - температуры плавления материала) и высоком давлении, позволяет получать объемные беспористые металлические наноматериалы. Методы ИПД должны давать возможность формировать однородную по всему объёму заготовки наноструктуру с большеугловыми границами зерен. К настоящему времени разработано несколько схем ИПД:

- кручение под высоким давлением (КВД);
- равноканальное угловое (РКУ) прессование;
- всесторонняя ковка;
- мультиосевая деформация;
- знакопеременный изгиб;
- аккумуляруемая прокатка;



- винтовое прессование и другие методы.

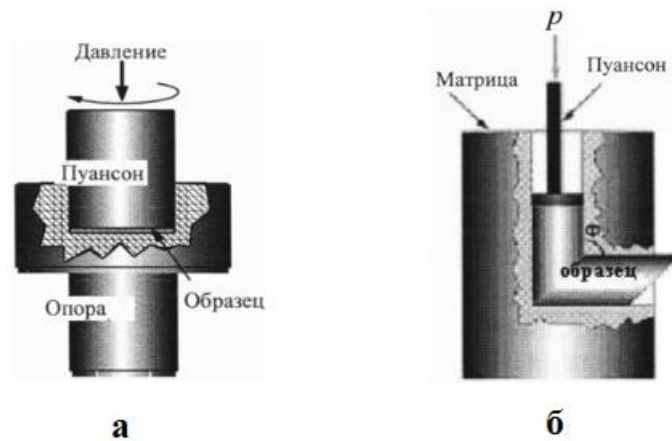
Интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) – это метод ИПД, при котором образец, обычно имеющий форму диска диаметром 10–20 мм и толщиной 0,3–1,0 мм, подвергается деформации кручением в условиях высокого приложенного гидростатического давления. Диск помещается внутрь полости, прилагается гидростатическое давление ( $p$ ), и пластическая деформация кручением достигается за счет вращения одного из бойков (рис. 6.4,а).

Равноканальное угловое прессование (РКУП) в настоящее время является наиболее широко используемым методом ИПД. Как показано на рис. 6.4,б, образец, имеющий форму прутка круглого или квадратного сечения, продавливается в матрице через сопрягающиеся под определенным углом каналы. Деформация сдвигом происходит, когда заготовка проходит через зону их пересечения. Так как размеры заготовки в поперечном сечении не изменяются, продавливание может производиться многократно с целью достижения высоких степеней пластической деформации.

Обычные методы деформации – прокатка, волочение, прессование и др., в конечном счете, приводят к уменьшению поперечного сечения заготовки и не позволяют достигать больших степеней измельчения зерна. Кручение под давлением и равноканальное угловое прессование позволяют деформировать заготовку без изменения конечного сечения и формы и достигать необходимых высоких степеней деформации и измельчения зерна. К настоящему времени наноструктура в ходе интенсивной пластической деформации получена на алюминии, железе, магнии, вольфраме, никеле, титане и их сплавах. Такая структура приводит к изменению физических и механических свойств: значительное повышение прочности при хорошей пластичности, повышение износостойкости, проявление высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности материалов.

Структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, имеет свои особенности. При наноразмерном зерне, малой плотности свободных дислокаций, преимущественно большеугловых границах зерен эти границы находятся в очень неравновесном состоянии. Для получения равновесных границ следует применять термическую обработку после интенсивной пластической деформации, либо тёплую деформацию с большими степенями.

Развитие методов ИПД, основанных на использовании деформации сдвига, открывает возможность получать субмикрозернистые и нанокристаллические структуры в массивных заготовках. Наиболее перспективным методом является метод РКУ прессования. Полученные образцы позволили провести предварительные исследования механических свойств на растяжение и продемонстрировать возможность получения повышенных прочностных свойств и реализации сверхпластичности при значительно более низких (на 200–300 К) температурах деформации, чем температуры традиционно наблюдаемой сверхпластичности.



а) методом кручения под высоким давлением; б) методом равноканального углового прессования

Рисунок 6.4 Схемы выполнения интенсивной пластической деформации

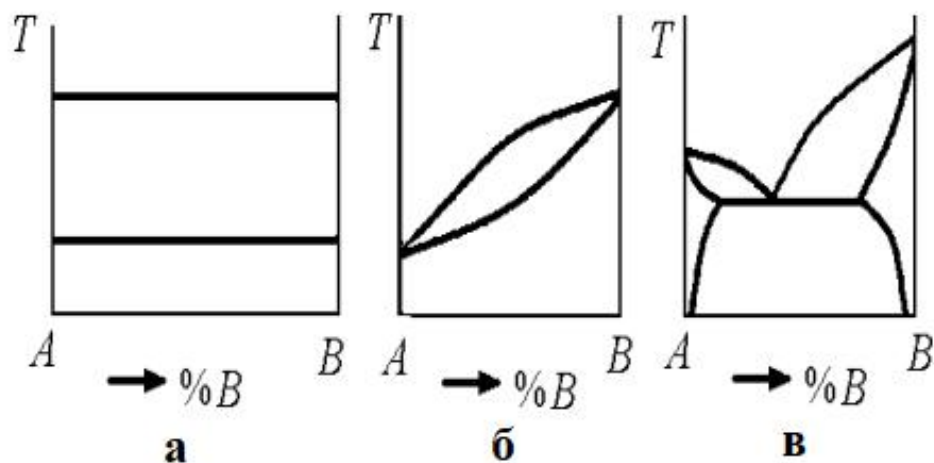
Для структуры нано- и субмикрочернистых материалов, полученных с помощью интенсивной пластической деформации, характерны: практически равноосные зерна размером от 80 до 400 нм, в основном неравновесные границы зерен, обычно отсутствие дислокаций внутри зерен, но их повышенная плотность в приграничных областях, наличие значительно высоких внутренних напряжений. Повышенные характеристики прочности нанокристаллических металлических материалов и их зависимость от размера зерен показаны на примере экспериментальных данных, полученных при испытаниях образцов титана, алюминия и других металлов и сплавов.

Создание нано- и субмикрочернистой структуры в материалах позволяет реализовать их сверхпластичность при существенно более низких температурах и/или более высоких скоростях деформации. Иллюстрацией этому могут служить экспериментальные данные, полученные на сплаве Al–5%Mg–2,2%Li–0,12%Zr–0,2%Sc (сплав 1421), размер зерен составлял 200–250 нм. О реализации сверхпластичности судили по получению максимальных значений относительного удлинения до разрушения  $\delta$  и коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения  $m = d(\ln\sigma)/d(\ln\dot{\epsilon})$ , где  $\sigma$  – напряжение и  $\dot{\epsilon}$  – скорость деформации. Как показали опыты, оптимальным для проявления сверхпластичности являлось деформирование при 623 К и  $\dot{\epsilon} = 0,02 \text{ с}^{-1}$ , в то время как на сплаве с размером зерен 5-20 мкм сверхпластичность проявляется при 773 К и  $\dot{\epsilon} = 10 \text{ с}^{-1}$ .

### 6.11 Совместимость материалов со средой

При поверхностном модифицировании встает проблема совместимости компонентов, принимающих участие в обработке материала. Материалы считаются *совместимыми* в конкретных температурно-временных условиях,

если химическое взаимодействие между ними отсутствует или они взаимодействуют с допустимой скоростью, не изменяя заметно свой состав, структуру и свойства. Суждение о совместимости можно составить из анализа диаграмм состояний бинарных систем (рис. 6.4).



а – компоненты системы не взаимодействуют ни в жидком, ни в твердом состояниях; б – компоненты системы образуют непрерывный ряд твердых растворов; в – система с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге и эвтектикой

Рис.6.4 Равновесные диаграммы состояний бинарных систем сплавов

Как видно из рис. 6.4,а, компоненты никак не взаимодействуют ни в жидком, ни в твердом состояниях. Эти металлы совместимы. Металлы, диаграммы которых представлены на рис. 6.4,б, в, при комнатных и невысоких температурах могут быть совместимы, так как степень их взаимодействия при этом невысока. Высокие температуры повышают их химическую активность, усиливающую взаимодействие, что приводит к их несовместимости. Определенное влияние на характер и скорость физико-химического взаимодействия оказывают содержащиеся в контактирующих материалах и окружающей среде примеси (чаще всего - газовые), допустимые содержания которых необходимо устанавливать заранее.

Взаимодействие материалов со средой имеет химическую, электрохимическую, физико-химическую и физическую природу. Химическим взаимодействием является окисление металлов в газовой среде и в сухом паре (без конденсации влаги на поверхности металла), т.е. образование оксидов, гидридов, нитридов, карбидов и других химических соединений. При контакте металлов и сплавов с влажным воздухом и водой возникает электрохимическая коррозия. Физико-химическое взаимодействие имеет место при растворении металлов и сплавов в жидких металлах. Разрушение поверхности металла под действием быстро движущейся среды (кавитации) может быть примером физического взаимодействия. Указанные процессы развиваются на границе раздела материал – среда и приводят к коррозионному разрушению

поверхностного слоя эксплуатируемых изделий, изменению их состава, структуры и свойств.

Решение проблем, связанных с устойчивостью металлических изделий и конструкций против разрушения в результате воздействия на них окружающей среды, всегда было актуальным и не потеряло своего значения и в настоящее время.

При внешнем воздействии окружающей среды на металлические поверхности имеют место различные виды взаимодействия между ними (химическое, электрохимическое, физико-химическое, механическое, радиационное и др.), что может привести во многих случаях к разрушению или порче оборудования, ухудшению экологии и другим нежелательным последствиям.

Одним из эффективных путей создания еще на стадии проектирования надежных конструкций, способных длительное время работать в агрессивных средах, является грамотное и обоснованное использование в них совместимых материалов, т.е. таких, которые могут находиться в рабочих условиях длительное время без заметного химического взаимодействия друг с другом.

*Критерий совместимости* во многих случаях является определяющим для надежности и долговечности конструкции или для установления принципиальной возможности использования данных материалов в конкретных условиях.

Решение проблем, связанных с совместимостью, требует повышения уровня знаний специалистов в области коррозии материалов и способов защиты от нее, как одной из основных проблем совместимости. Для этого необходимо, прежде всего, знание механизма и общих закономерностей важнейших коррозионных процессов.

#### *Контрольные вопросы.*

1. Какие материалы считаются совместимыми?
2. Какую природу имеет взаимодействие материалов со средой?
3. Что понимают под терминами «коррозия» и «коррозионная стойкость»?
4. Назовите меры оценки коррозионной стойкости материалов.
5. В чем сущность коррозионных проблем?
6. Что означают прямые и косвенные коррозионные потери?
7. Что является основной причиной коррозии металлов?
8. Какие процессы являются равновесными и какие неравновесными?
9. Какова роль термодинамики и кинетики при исследовании процессов коррозии?
10. По каким признакам классифицируют процессы коррозии?
11. Назовите наиболее опасные виды коррозии материалов.
12. В чем суть химической газовой коррозии?
13. Что понимают под термином «жаростойкость»?
14. Что называется упругостью диссоциации оксида и какова ее роль в процессах коррозии?

15. Чем характеризуется реакционная способность (химическое сродство) металлов к окислителю?
16. Что такое «физическая адсорбция» и «хемосорбция»?
17. Какие места поверхности наиболее благоприятны для адсорбции молекул кислорода?
18. Какова роль адсорбционных процессов при формировании оксидных пленок на металлах?
19. Каким требованиям должна удовлетворять оксидная пленка, чтобы быть защитной?
20. Объясните роль эпитаксии при формировании прочных защитных оксидных пленок на металлах.

## 7. МЕТОДЫ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

### 7.1. Физико-химические основы химико-термической обработки

**Первичные сведения.** Химико-термической обработкой называется процесс поверхностного насыщения стали различными элементами, процесс изменения химического состава, микроструктуры и свойств поверхностного слоя детали. Изменение химического состава поверхностных слоев достигается в результате их взаимодействия с окружающей средой (твердой, жидкой, газообразной, плазменной), в которой осуществляется нагрев. В результате изменения химического состава поверхностного слоя изменяются его фазовый состав и микроструктура. Основными параметрами химико-термической обработки являются температура нагрева и продолжительность выдержки. Цель химико-термической обработки – поверхностное упрочнение металлов и сплавов и повышение их стойкости против воздействия внешних агрессивных сред при нормальной и повышенной температурах. Процессы химико-термической обработки состоят из трех стадий:

- *диссоциации*, которая заключается в распаде молекул и образовании активных атомов диффундирующего элемента, например, диссоциации окиси углерода  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  или аммиака  $2\text{HN}_3 \rightarrow 3\text{N}_2 + 2\text{N}$ ;
- *адсорбции*, т.е. контактирования атомов диффундирующего элемента с поверхностью стального изделия и образования химических связей с атомами металла;
- *диффузии*, т.е. проникновения насыщающего элемента в глубь металла. Скорость диффузии при проникновении диффундирующих атомов в решетку растворителя будет выше, если при взаимодействии образуется твердые растворы внедрения, и значительно ниже, если образуются твердые растворы замещения.

Концентрация диффундирующего элемента на поверхности зависит от притока атомов этого элемента к поверхности и от скорости диффузионных процессов, т.е. отвода этих атомов в глубь металла. Толщина диффузионного слоя зависит от температуры нагрева, продолжительности выдержки при

насыщении и концентрации диффундирующего элемента на поверхности. Чем выше концентрация диффундирующего элемента на поверхности детали, тем выше толщина слоя. Чем выше температура процесса, тем больше скорость диффузии атомов, а следственно, возрастает толщина диффузионного слоя. Границы зерен являются участками, где диффузионные процессы облегчаются из-за наличия большого числа дефектов кристаллического строения. Если растворимость диффундирующего элемента в металле мала, то часто наблюдается преимущественная диффузия по границам зерен. При значительной растворимости диффундирующего элемента в металле роль пограничных слоев уменьшается. В момент фазовых превращений диффузия протекает быстрее.

В промышленности применяют множество способов химико-термической обработки, различающихся диффундирующими элементами, типом и составом внешней среды, химизмом процессов в ней, техникой исполнения и другими признаками. В зависимости от агрегатного состояния внешней среды, в которую помещают обрабатываемое изделие, различают химико-термическую обработку в твёрдой, жидкой и газовой средах. Основными разновидностями химико-термической обработки являются:

- *цементация* (насыщение поверхностного слоя углеродом);
- азотирование (насыщение поверхностного слоя азотом);
- *нитроцементация* или цианирование (насыщение поверхностного слоя одновременно углеродом и азотом);
- *диффузионная металлизация* (насыщение поверхностного слоя различными металлами).

Если источником насыщающего элемента является твердая фаза, атомы диффундирующего элемента поступают из твердого вещества в места прямого контакта его с поверхностью изделия. Этот процесс малоэффективен, и применяется редко. Обычно твердую среду используют для создания активной газовой или паровой фазы, из которой атомы насыщающего элемента поступают в изделие. Например, при цементации в твердом карбюризаторе (древесном угле) атомы углерода, диффундирующие в сталь, образуются из окиси углерода ( $2CO \rightarrow C + CO_2$ ), а древесный уголь необходим лишь для образования газовой фазы. Другой пример — диффузионное хромирование в «твердой» среде, когда изделие упаковано с порошком хрома или феррохрома. При нагреве хром испаряется и его атомы поступают в изделие главным образом из паровой фазы, а не в местах прямого контакта порошка с поверхностью изделия. При химико-термической обработке в жидкой среде атомы элемента, диффундирующего в изделие, образуются в результате химических реакций в расплавленной соли (например, в NaCN при цианировании стали) или поступают непосредственно из расплавленного металла (например, из расплава алюминия при диффузионном алюминировании стали). При химико-термической обработке в газовой среде диффундирующий элемент образуется в результате реакций диссоциации ( $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ ), диспропорционирования ( $2CO \rightarrow C + CO_2$ ), обмена

( $\text{CrCl}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + \text{FeCl}_2$ ), восстановления ( $\text{VCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{V} + 2\text{HCl}$ ). Газовая среда и активная газовая фаза, образующиеся при нагреве в твердой среде, в промышленных процессах служат самыми распространенными поставщиками атомов элементов, которыми обогащаются поверхностные слои изделия.

Для химико-термической обработки наиболее удобна чисто газовая среда: ее состав легко регулировать, она быстро прогревается до заданной температуры, позволяет полностью механизировать и автоматизировать процесс химико-термической обработки, сразу проводить закалку (без повторного нагрева). Приведенные примеры показывают, что классификация методов химикотермической обработки по агрегатному состоянию среды, в которую помещено изделие, не всегда согласуется с физико-химической сущностью процесса обработки. Основываясь на физико-химической характеристике активной фазы, поставляющей диффундирующий элемент, предложена следующая классификация методов химико-термической обработки: *насыщение из твердой фазы, насыщение из паровой фазы, насыщение из газовой фазы и насыщение из жидкой фазы*. Согласно этой классификации цементацию стали в твердом карбюризаторе следует относить к методу насыщения из газовой фазы, а диффузионное хромирование в порошке хрома — к методу насыщения из паровой фазы. По характеру изменения химического состава обрабатываемого изделия все разновидности химико-термической обработки можно разделить на три группы:

- диффузионное насыщение неметаллами;
- диффузионное насыщение металлами;
- диффузионное удаление элементов.

Эти группы включают разнообразные промышленные процессы химико-термической обработки. Каждый процесс химико-термической обработки может осуществляться разными методами (насыщением из газовой, паровой, жидкой или твердой фазы) и в самом разнообразном техническом исполнении (например, с получением активной газовой фазы в рабочем пространстве печи или в отдельном генераторе и т.п.).

Цементации подвергают зубчатые колеса, поршневые кольца, червяки, оси, ролики. Одним из недостатков процесса цементации является длительность технологического процесса. Наиболее реальный путь ускорения процесса цементации – повышение температуры. Однако применительно к цементации в проходных печах (насыщение на толщину до 1,5 мм) повышение температуры малоэффективно, так как при этом увеличивается время нагрева до температуры насыщения, время подстуживания до температуры закалки, а также сокращается срок службы оснастки цементационной печи.

Химико-термической обработке (ХТО) обычно подвергаются материалы, изготовленные из железо-углеродистых соединений, прежде всего – изделия из стали. При этом изменение свойств стали достигается изменением состава ее поверхностных слоев. Необходимым условием для осуществления ХТО стали является растворимость насыщающего элемента в железе в твердом

состоянии, а также наличие диффундирующего элемента в атомарном состоянии, что достигается обычно в момент распада химического соединения. Для установления возможности, а также природы фаз, образующихся при химико-термической обработке, и режимов ее проведения служит диаграмма состояния железа с насыщающим элементом.

Закономерность изменения концентрации диффундирующего элемента по глубине определяется природой фаз, образующихся в результате взаимодействия этого элемента с железом. Скорость диффузии и общая длительность процесса зависят от значения коэффициента диффузии  $D$  (см<sup>2</sup>/с). Коэффициент диффузии сильно зависит от типа образующихся твердых растворов. Так, для диффузии углерода в стали с 0,2 % С при 1100 °С значение коэффициента диффузии  $D$  на несколько порядков выше, чем для молибдена.

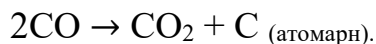
Продолжительность процесса химико-термической обработки определяется необходимой глубиной диффузионного слоя. Глубина диффузионного слоя зависит от температуры, времени процесса и концентрации диффундирующего элемента на поверхности. Чем выше эта концентрация, тем больше глубина слоя. При разработке технологического процесса ХТО, помимо выяснения принципиальной возможности процесса по диаграмме состояния Fe – элемент необходимо анализировать свойства используемых химических соединений, в результате диссоциации которых образуется насыщающий элемент в активном (атомарном) состоянии. При этом прежде всего должны учитываться тепловые эффекты соответствующих реакций и скорость их протекания.

## 7.2. Метод цементации стали

При цементации осуществляется насыщение углеродом поверхностного слоя изделий из вязкой малоуглеродистой стали с 0,1-0,25 % С. После закалки цементованное изделие приобретает высокую твердость, сохраняя при этом вязкость сердцевины. Различают два основных вида цементации: в твердой и в газовой средах.

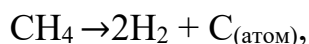
**Цементация в твердой науглероживающей среде.** Сущность ее (в твердом карбюризаторе) заключается в следующем. Почти готовые изделия с припуском на шлифование 0,05-0,1 мм укладывают в металлические ящики и пересыпают твердым карбюризатором. В качестве карбюризатора используется древесный уголь с добавками углекислых солей (BaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др.) в количестве 10-40%. Сверху ящик закрывают крышкой, и щели замазывают огнеупорной глиной. Ящики укладывают в печь и выдерживают при температуре 930-950°С. При этой температуре за счет кислорода воздуха, находящегося между кусочками карбюризатора, происходит неполное сгорание угля:  $C + \frac{1}{2}(O_2) \rightarrow CO$ . Так как при этих температурах в присутствии железа углекислый газ неустойчив, то происходит его разложение по реакции:  $2CO \rightarrow CO_2 + C$  (атомарн). Образующиеся атомы углерода адсорбируются поверхностью изделий и диффундируют в глубь металла. Углекислые соли в карбюризаторе активизируют процесс, пополняя количество атомарного углерода по схеме:





Глубина цементованного слоя составляет обычно около 0,5-1,5 мм, на что требуется весьма много времени (при температуре 930 °С примерно 1 ч на каждые 0,1-0,12 мм толщины слоя). Цементация в твердом карбюризаторе – весьма малопродуктивный процесс. Этот метод находит применение только при мелкосерийном и индивидуальном способе производства.

**Газовая цементация.** Сущность данного метода заключается в том, что процесс осуществляется в печах с герметичной камерой, наполненной газовым карбюризатором. Цементирующими газами являются углеводороды, содержащие большое количество метана  $\text{CH}_4$ . На практике часто используют газовые смеси. Атомарный углерод образуется при диссоциации метана или оксида углерода:



Газовая цементация осуществляется в условиях высокой механизации и автоматизации процесса и является основным способом при массовом производстве. При этом возможно управлять процессом путем поддержания требуемого углеродного потенциала печной атмосферы.

**Цементация в тлеющем разряде (ионная цементация).** В последние годы некоторое применение получила ионная цементация (цементация в плазме тлеющего разряда). Тлеющим разрядом называют один из видов газового разряда, в котором катод испускает электроны в результате бомбардировки положительными ионами и фотонами, образующимися в газе. Основными процессами при обработке в тлеющем разряде являются катодное распыление, т.е. удаление атомов с поверхности катода за счет бомбардировки его ионами газа, и диффузионное насыщение поверхностных слоев различными элементами (N, C, B и др.).

**Термическая обработка цементованных деталей.** Для получения необходимой износостойкости деталей после цементации обязательно проводят закалку и низкий (150-200°С) отпуск. Необходимая износостойкость будет достигнута, если твердость цементованного слоя составит 59-62 HRC. При разработке режима термообработки цементованной детали необходимо учесть ряд обстоятельств:

1) концентрация углерода по сечению изделия резко различна (много углерода в поверхностном слое и мало в середине);

2) вследствие длительного действия высокой температуры может вырасти аустенитное зерно по всему сечению, если не используются наследственно мелкозернистые стали. В этом случае после закалки может образоваться грубо кристаллическая структура и изделие будет иметь повышенную хрупкость;

3) в случае легированной стали после закалки в поверхностном слое будет много остаточного аустенита  $A_{ост}$ , что снижает твердость и предел выносливости.

Для устранения  $A_{ост}$  иногда применяется обработка холодом, но это может понизить ударную вязкость стали. Поэтому оптимальным способом устранения  $A_{ост}$  является нагрев цементованной детали до 630-650 °С. При этом из  $A_{ост}$  выделяются карбиды легирующих элементов. Аустенит обедняется углеродом и карбидообразующими элементами. При последующем нагреве под закалку эти карбиды не успевают раствориться в аустените, благодаря чему температура точки  $M_k$  легированной стали повышается и остаточного аустенита после закалки будет мало. После закалки проводится низкий отпуск.

Цементация является промежуточной операцией, цель которой — обогащение поверхностного слоя углеродом. В результате цементации достигается только выгодное распределение углерода по сечению. Окончательно формирует свойства цементованной детали последующая термообработка. Все изделия подвергаются закалке с низким отпуском. После закалки цементованное изделие приобретает высокую твердость и износостойкость, повышается предел контактной выносливости и предел выносливости при изгибе, при сохранении вязкой сердцевины. Комплекс термической обработки зависит от материала и назначения изделия. Графики различных комплексов термической обработки представлены на рис. 7.1. Если сталь наследственно мелкозернистая или изделия неответственного назначения, то проводят однократную закалку с температуры 820...850°С (рис. 7.1,б). При этом обеспечивается получение высокоуглеродистого мартенсита в цементованном слое, а также частичная перекристаллизация и измельчение зерна сердцевины.

При газовой цементации изделия по окончании процесса подстуживают до этих температур, а затем проводят закалку (не требуется повторный нагрев под закалку) (рис. 7.1,а). Для удовлетворения особо высоких требований, предъявляемых к механическим свойствам цементованных деталей, применяют двойную закалку (рис. 7.1,в). Первая закалка (или нормализация) проводится с температуры 880...900°С для исправления структуры сердцевины. Вторая закалка проводится с температуры 760...780°С для получения мелкоигльчатого мартенсита в поверхностном слое. Завершающей операцией термической обработки всегда является низкий отпуск, проводимый при температуре 150...180°С. В результате отпуска в поверхностном слое получают структуру мартенсита отпуска, частично снимаются напряжения.

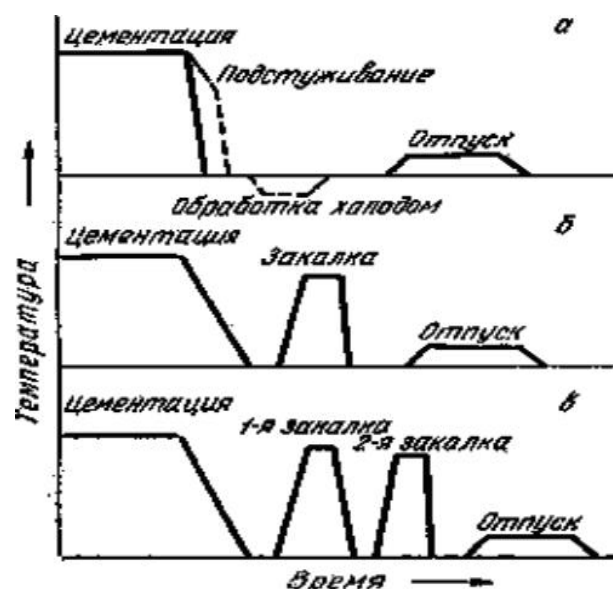


Рисунок 7.1. Режимы термической обработки цементованных изделий

### 7.3. Метод азотирования поверхности стали

При азотировании осуществляют насыщение поверхностного слоя стали азотом с целью повышения твердости, износостойкости, предела выносливости и коррозионной стойкости. Азотирование проводится в герметичных камерах, куда с определенной скоростью подается аммиак. При температуре процесса азотирования 500-600 °С аммиак разлагается по реакции:



Образующийся атомарный азот адсорбируется поверхностью стальных деталей и диффундирует в металл. На практике азотированию подвергаются легированные стали, с легирующими элементами которых азот образует нитриды типа  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Al}_2\text{N}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$  более твердые, чем нитриды железа. Такие стали называются *нитралоями*. Типичным нитралоем, ранее применяемым для изготовления азотируемых изделий, является сталь 38ХМЮА. Однако повышенное количество Al в этой стали часто дает хрупкий поверхностный слой. Используются также менее дефицитные стали 30ХГТ, 36ХНТМФА и др. Твердость этих сталей ниже 600-800 НV, но азотированный слой менее хрупок.

Быстро азотируемые стали, содержащие Ti, V, Zr (например, стали 30ХТ2НЗЮ, 30ХТ2), позволяют сократить время азотирования до 3-6 ч. При 600°С получается азотированный слой толщиной 0,3-0,5 мм, твердостью 1000 НV. При азотировании в поверхностном слое создаются остаточные напряжения сжатия, что резко понижает усталостную прочность изделий. Поэтому для повышения усталостной прочности применяются различные по составу легированные конструкционные стали. Твердость таких изделий относительно низка (600-800 НV).

Значительное сокращение времени азотирования достигается при ионном азотировании, когда между катодом (деталью) и анодом (контейнером установки) возбуждается тлеющий разряд. Происходит ионизация

азотсодержащего газа, и ионы, бомбардируя поверхность катода, нагревают его до температуры насыщения. Катодное распыление проводят в течение 5-60 мин при напряжении 1100-1400 В и давлении 0,1-0,2 мм рт.ст.; рабочее напряжение 400-1100 В, продолжительность процесса от 1 до 24 ч. Для повышения коррозионной стойкости применяется высокотемпературное азотирование. Процесс проводится при 600-700<sup>0</sup>С, причем необходимое повышение коррозионной стойкости достигается за 0,5-6ч. Повышение твердости при этом незначительное. Такому процессу подвергаются изделия как из легированных, так и из простых углеродистых сталей. Необходимая коррозионная стойкость достигается за счет образования сплошного слоя из ε-фазы на поверхности изделия; ε-фаза имеет высокую стойкость против коррозии на воздухе, в воде и в водяном паре.

Азотированию для достижения износостойкости подвергают цилиндры двигателей, насосов, шестерни, копиры станков, втулки, клапаны двигателей внутреннего сгорания, матрицы и пуансоны штампов. Для повышения коррозионной стойкости азотированию подвергаются всевозможные детали - болты, гайки, петли и т. д.. Недостатком азотирования является хрупкость азотированного слоя.

#### 7.4 Комбинированные методы

**Цианирование стали.** Цианирование заключается в одновременном насыщении поверхностных слоев стальных изделий углеродом и азотом. Оно применяется для повышения поверхностной твердости, износостойкости и усталостной прочности стальных деталей. Наиболее часто цианирование проводят в жидких ваннах и в газовой среде. При жидком цианировании используют ванны с расплавленными цианистыми солями, например, NaCN с добавками солей NaCl, BaCl и др. При цианировании в результате взаимодействия солей с кислородом воздуха происходят следующие реакции:



Высокотемпературное цианирование при 820-950<sup>0</sup>С сопровождается преимущественным насыщением стали углеродом (0,6-1,2 %). Количество азота в цианированном слое 0,2-0,6%, толщина слоя 0,15-2,00 мм. Изделия после цианирования подвергают закалке и низкому отпуску. В зависимости от температуры цианирования закалка может проводиться сразу из цианистых ванн (при T < 850 °С) или повторным нагревом при более высоких температурах процесса цианирования. Окончательная микроструктура цианированного слоя после закалки состоит из тонкого слоя карбонитридов Fe<sub>2</sub>(N,C), Fe<sub>3</sub>(C,N) в поверхностном слое, после чего следует слой азотистого мартенсита с твердостью порядка 63-65 HRC.

**Нитроцементация** осуществляется в среде газовой смеси из цементирующего газа и диссоциированного аммиака. Различают высоко- и низкотемпературную нитроцементацию. Высокотемпературной нитроцементации взамен обычной цементации подвергаются машиностроительные детали при температурах 830-950°C в зависимости от требуемой глубины слоя. Для легированных сталей процесс осуществляют в атмосфере с минимальным количеством аммиака (до 3%) при 850-870°C. В этих условиях насыщение углеродом происходит значительно интенсивней, чем азотом. Поэтому такой процесс называется *карбонитрированием* в отличие от нитроцементации, проводимой для углеродистых и малолегированных сталей при повышенном содержании аммиака. После нитроцементации осуществляют закалку и низкий отпуск при 160- 180 °С. Твердость достигает 56-62 HRC. В случае повышенного количества остаточного аустенита после закалки рекомендуется обработка холодом. Это позволяет повысить твердость до 64 HRC. Низкотемпературной нитроцементации подвергают инструмент из быстрорежущей стали после нормальной для него термообработки (закалка + отпуск). Процесс проводится при 550-570°C в течение 1,5-3 ч. Образуется поверхностный слой толщиной 0,02-0,04 мм с твердостью 900-1200 HV, благодаря чему износостойкость инструмента повышается в 1,5-2 раза. Преимуществами нитроцементации по сравнению с жидкостным цианированием являются безопасность в работе, более дешевый процесс, возможность более точного регулирования толщины и состава поверхностного слоя.

**Сульфоцианирование.** Следующим методом комплексного насыщения является сульфоцианирование – одновременное насыщение стальных деталей серой, углеродом и азотом. Этот процесс применяется для упрочнения деталей узлов трения. Применяемые в настоящее время детали для пар трения часто изготавливаются из закаленной стали, чугуна. Однако долговечность таких материалов очень ограничена – детали быстро выходят из строя из-за схватывания и задиров контактирующих поверхностей при работе. Для борьбы с этими явлениями может применяться процесс сульфоцианирования – нагрев деталей при 580-590 °С в течение 3 ч в жидких ваннах, содержащих в расплаве карбиды, поташ, желтую кровяную соль и гипосульфит натрия. При разложении этих солей образуются атомарный углерод, азот и сера, которые адсорбируются на поверхности детали и диффундируют в глубь металла. При этом образуется наружный слой с малой твердостью из сульфидов железа с нитридными включениями и графитом. Далее следует слой из карбонитридов с твердостью 1000-1300 HV. Внутренний слой состоит из азотистого аустенита, который при медленном охлаждении превращается в эвтектоидную структуру. Сульфоцианированные детали узлов трения имеют высокий коэффициент трения (около 0,4) и очень высокую износостойкость, так как не происходит образования задиров и схватывания материала трущихся деталей.

## 7.5 Фазовые превращения при ХТО

Наличие в сталях фазовых превращений в твердом состоянии обуславливает возможность осуществления для деталей из этих материалов всех видов термической обработки. Поэтому термическую обработку стали подразделяют на *предварительную* и *окончательную*. Предварительная термическая обработка применяется для подготовки структуры и свойств материала для последующих технологических операций, например, для горячей обработки давлением, улучшения обрабатываемости резанием и т. д. Окончательная термическая обработка формирует свойства готового изделия.

Для определения режимов термообработки углеродистых сталей служит диаграмма состояния (рис. 7.2). Температуры фазовых превращений при термической обработке сталей (критические точки) определяются линиями PSK ( $A_1$ ), GS( $A_3$ ) и SE( $A_{с1}$ ) диаграммы состояния Fe – Fe<sub>3</sub>C. Нижняя критическая точка, соответствующая превращению A ↔ П при температуре линии PSK, обозначается  $A_1$ . Верхняя критическая точка, соответствующая началу выделения из аустенита феррита или концу превращения феррита в аустенит (линия GS), обозначается  $A_3$ .

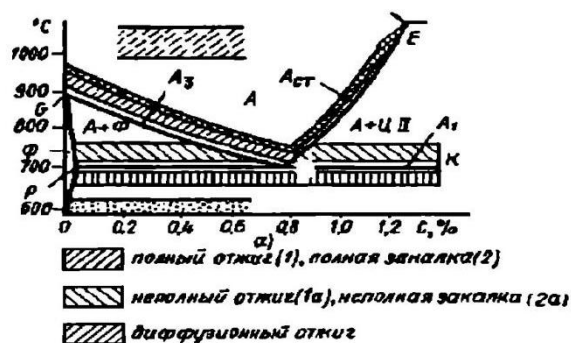


Рисунок 7.2 Диаграмма состояния Fe-Fe<sub>3</sub>C и температурные области нагрева при термической обработке сталей.

Температура линии SE обозначается  $A_{с1}$ . Чтобы отличить критическую точку при нагреве от критической точки при охлаждении (поскольку они не совпадают), к обозначению критической точки при нагреве приписывают букву *c*, т. е. эти точки обозначаются  $A_{с1}$  и  $A_{с3}$ . Критические точки при охлаждении имеют индекс *r* и обозначаются соответственно  $A_{r1}$  и  $A_{r3}$ . Легирование изменяет положение критических температур, поэтому пользоваться диаграммой Fe – Fe<sub>3</sub>C при определении режимов термической обработки без учета влияния легирующих элементов на критические температуры нельзя.

Чтобы понять, что происходит при термической обработке, необходимо представить, что происходит со структурой стали при ее нагреве до заданной температуры и последующем охлаждении. Основанием для этого является диаграмма состояния Fe – Fe<sub>3</sub>C. При этом за символами фаз и структур нужно представлять реальные кристаллы с особенностями их строения и состава. Для этого необходимо знать механизм кристаллизации и перекристаллизации, который состоит из образования центров новых кристаллов и их роста.

При охлаждении стали, нагретой выше температуры  $A_{с1}$ , происходят фазовые превращения, результат которых зависит от скорости охлаждения.

При этом становится ясно, что любая разновидность термической обработки (закалка, отжиг, отпуск) состоит из комбинации четырех основных превращений. Для простоты рассмотрим эти превращения для эвтектоидной стали.

-*первое превращение* — это превращение перлита в аустенит ( $P \rightarrow A$ ) при нагреве стали;

-*второе превращение* заключается в превращении аустенита в перлит или перлитоподобные продукты ( $A \rightarrow P$ ) при охлаждении стали;

-*третье превращение* – в превращении аустенита в мартенсит ( $A \rightarrow M$ ) при быстром охлаждении (при закалке);

-*четвертое превращение* – в разложении мартенсита при отпуске закаленной стали ( $M \rightarrow \text{продукты распада}$ ).

Любой технологический процесс термической обработки стали состоит из определенных комбинаций этих четырех превращений. Знание теории фазовых превращений позволяет управлять процессами термообработки стали и создавать изделия с требуемыми свойствами при весьма ограниченных материальных затратах.

**Фазовые превращения при нагреве стали ( $P \rightarrow A$ ).** Превращение перлита в аустенит  $P \rightarrow A$  – процесс кристаллизационного типа и подчиняется закономерностям, которые были рассмотрены в разделе кристаллизации. На рис.7.3 показаны кривые начала  $H$  и конца  $K$  превращения  $P \rightarrow A$  при разных степенях перегрева выше температуры точки  $A_{c1}$ . Из рисунка видно, что с увеличением перегрева время превращения убывает. Лучи I, II, III на диаграмме соответствуют различным скоростям нагрева (скорость нагрева  $I < II < III$ ). Видно, что длительность процесса превращения тем больше, чем меньше скорость нагрева. Знание того, как влияет скорость нагрева на ход процесса превращения  $P \rightarrow A$ , имеет большое практическое значение, так как в реальных условиях возможны очень большие скорости нагрева (при индукционном нагреве сотни градусов в секунду), и в этих случаях только весьма высокий перегрев может обеспечить необходимую полноту превращения  $P \rightarrow A$ .

**Превращение аустенита в перлит ( $A \rightarrow P$ ).** Сущность этого превращения можно выразить схемой, согласно которой аустенит превращается в феррит и цементит:  $Fe_{\gamma} \rightarrow Fe_{\alpha} + Fe_3C$ , превращение имеет место при температурах ниже  $A_1$ , когда  $G_P < G_A$ . При превращении аустенита имеют место два процесса:

а) перестройка решетки  $\gamma\text{-Fe}_{\text{г.ц.к.}} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_{\text{о.ц.к.}}$ ;

б) выделение углерода из аустенита и образование кристаллов цементита.

Образование перлита связано с диффузией углерода и самодиффузией атомов железа. Поэтому на скорость превращения с увеличением степени переохлаждения ускоряюще действует рост  $\Delta G = G_A - G_P$  и замедляюще действует уменьшение коэффициента диффузии  $D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ . В зависимости от степени переохлаждения (температуры превращения)

различают три температурные области превращения аустенита: перлитную, промежуточную, *мартенситную*.

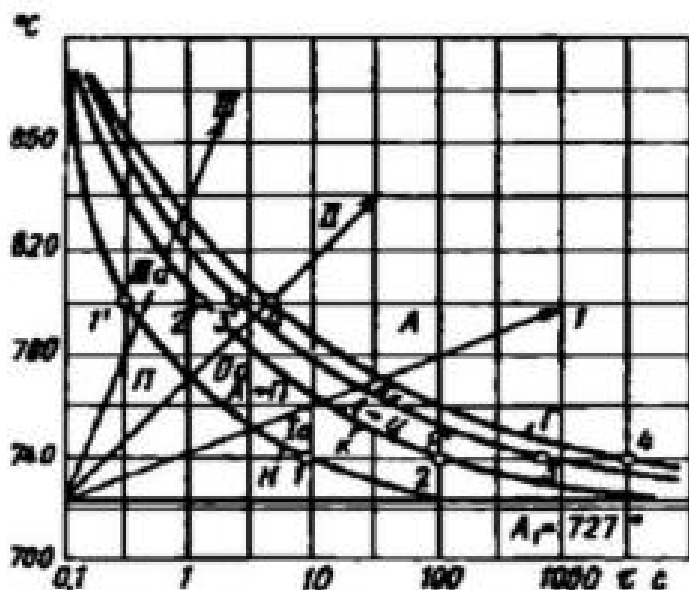


Рис. 7.3. Диаграмма изотермического превращения перлита в аустенит эвтектоидной стали: Н - начало превращения П А; К - конец превращения П А; Р - Конец растворения углерода в аустените; Г = конец гомогенизации аустенита

**Превращение аустенита в мартенсит ( $A \rightarrow M$ ).** При охлаждении стали со скоростью  $v > v_k$  превращение аустенита начинается при температуре  $M_n$  и заканчивается при температуре  $M_k$ . В результате такого превращения аустенита образуется продукт закалки – *мартенсит*. Минимальная скорость охлаждения

$v_k$ , при которой весь аустенит переохлаждается до температуры точки  $M_n$ , и превращается в мартенсит, называется *критической скоростью закалки*. Схему превращения  $A \rightarrow M$  можно записать в виде  $Fe_\gamma \textcircled{C} \rightarrow Fe_\alpha \textcircled{C}$ .

При  $A \rightarrow M$  происходит перестройка решетки  $Fe_\gamma$  г.ц.к. в решетку  $Fe_\alpha$  о.ц.к. по сдвиговому механизму без выделения углерода из решетки  $\alpha$ -железа. Мартенситом, как установлено, называется пересыщенный твердый раствор углерода в  $\alpha$ -железа. Так как в кристаллической решетке мартенсита имеется избыточное количество атомов углерода по сравнению с тем, которое может раствориться в феррите ( $-0,01\% C$ ), то это приводит к искажению формы решетки. Такая решетка, у которой отношение  $c/a > 1$ , называется тетрагональной. Изменение параметров решетки мартенсита разных по составу сталей, откуда видно, что степень тетрагональности  $c/a$  мартенсита прямо пропорциональна содержанию углерода в стали. Кристаллы мартенсита в пространстве представляют собой пластины, сужающиеся к концу и поэтому на фотографии, снятой с плоскости шлифа, кажутся игольчатыми. Электронно-микроскопические и рентгеновские исследования позволяют установить мелкоблочное строение отдельных кристаллов мартенсита. Размер блоков порядка  $10^{-6}$  см. Относительно друг друга кристаллы мартенсита расположены под углом  $60$  и  $120^\circ$ . Это дает основание для заключения, что они возникают по определенным кристаллографическим плоскостям кристаллов исходной аустенитной фазы.



### Контрольные вопросы.

1. Назовите цель термической обработки заготовок.
2. Назовите цель термической обработки деталей машин.
3. Перечислите нагревательные устройства для термической обработки.
4. Назовите виды топлива, используемые при термической обработке.
5. Перечислите охлаждающие среды, применяемые при термообработке.
6. Охарактеризуйте факторы, оказывающие влияние на результат термической обработки.
7. Кратко охарактеризуйте структуры термообработки: мартенсит, троостит, сорбит.
8. Назовите цель проведения отжига — вида термической обработки.
9. Перечислите виды отжига.
10. Охарактеризуйте полный отжиг.
11. Перечислите отличительные особенности процесса нормализации. Чем отличается процесс нормализации от отжига?
12. Перечислите дефекты термической обработки стали.
13. Проанализируйте, как предупредить появление окалины и обезуглероживание поверхности при нагреве.
14. Охарактеризуйте процесс цементации. Проанализируйте, почему после цементации и закалки обязательно проводят низкотемпературный отпуск.

### Задания

1. Найти величину энергии связи в ионном кристалле с ядерной плотностью  $\rho_{nc} = 4,48 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  для двух одновалентных ионов противоположных знаков (элементарный электрический заряд равен  $-4,8 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЕ}$ ), взаимодействующих по закону Кулона, и выяснить, какая это связь.
2. Получить выражение для энергии взаимодействия между атомами в случае молекулярной связи, принимая, что заряды взаимодействуют по кулоновскому закону, и сравнить её с ионной связью.
3. Экспериментальные определения относительной концентрации вакансий в меди дали значения  $8 \cdot 10^{-5}$  при  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $16 \cdot 10^{-5}$  при  $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ . По этим данным рассчитайте энергию образования и энтропию образования вакансий в меди.
7. Кристалл золота охлаждается от температуры плавления ( $1063 \text{ }^\circ\text{C}$ ) до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Вычислить отношение числа вакансий к числу бивакансий при этой температуре в предположении, что поддерживается полное равновесие, если энергия образования вакансий  $0,98 \text{ эВ}$ , энергия связи бивакансии  $0,3 \text{ эВ}$ , а отношение числа вакансий к числу бивакансий при  $T_{пл}$  равно 20.
8. Материал, находящийся при  $0,7 T_{пл}$ , резко охлаждается до  $0,3 T_{пл}$  так, что все находящиеся в теле вакансии сохраняются. Возникает ли при

этом пересыщение? Если да, то какое?

9. Пусть концентрация вакансий в  $Al$  при его температуре плавления составляет  $9,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-3}$  и после закалки от температуры плавления вакансии конденсируются в диски на плотно упакованных плоскостях и образуют дислокационные петли. Определить плотность создающихся петель при их радиусе: 1)  $50 \text{ \AA}$  и 2)  $500 \text{ \AA}$ .

10. Оценить коэффициент самодиффузии алюминия при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  и найти на какую глубину продиффундируют за 1 час атомы радиоактивного изотопа  $Al$ , нанесённого на поверхность нагретого образца.

11. Вычислить силу, действующую на краевую дислокацию в плоскости скольжения, повернутой к оси  $x$  на угол  $\varphi$ .

12. Найти устойчивые конфигурации для двух одноимённых краевых дислокаций.

13. Найти устойчивые конфигурации для двух разноимённых краевых дислокаций.

14. К какой разориентации двух соседних частей кристалла приведёт образование дислокационной стенки с расстояниями между дислокациями в ней  $d \approx 50b$  при небольших напряжениях?

15. С какой радиальной силой действует стенка из 21 дислокации на краевую дислокацию, находящуюся на расстоянии  $l = 10d$  от середины стенки, если  $d \approx 50b$  – расстояние между дислокациями в стенке?

16. По какому закону спадает с расстоянием упругое напряжение  $\sigma$  вблизи точечного дефекта, если потенциал спадает пропорционально  $r^{-1}$ , а напряжение и деформация связаны по закону Гука?

## МОДУЛЬ 2.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

#### 8. Дифракционные методы исследования материалов

##### 8.1. Физика рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи, открытые Вильгельмом Конрадом Рентгеном в 1895 году, так же, как и видимый свет, являются электромагнитным излучением, но со значительно более короткой длиной волны. Рентгеновское излучение в области больших длин волн граничит с ультрафиолетовым излучением, а со стороны малых длин волн – с  $\gamma$ -лучами и вторичным космическим излучением. Длина волны рентгеновских лучей обычно выражается в ангстремах ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ м} = 0,1\text{ нм}$ ). Рентгеновские лучи занимают область электромагнитного спектра от  $10^{-5}$  до  $10^2\text{ Å}$ . Условно рентгеновское излучение по его проникающей способности можно разделить на сверхмягкое ( $10\text{--}100\text{ Å}$ ), мягкое ( $1\text{--}10\text{ Å}$ ), жесткое ( $10^{-1}\text{--}1\text{ Å}$ ) и сверхжесткое ( $10^{-5}\text{--}10^{-1}\text{Å}$ ). Проникающая способность излучения растет с уменьшением длины волны, т.е. с увеличением жесткости излучения. Рентгеновское излучение обладает *дуальной* природой – волновой и корпускулярной. При рассмотрении волновых свойств излучение характеризуется: одной длиной волны  $\lambda$  (или циклической частотой  $\nu$ ), если оно является монохроматическим, дискретным набором длин волн (линейчатый или характеристический спектр) и интервалом длин волн (непрерывный или полихроматический спектр). При изучении корпускулярных свойств излучение характеризуют энергией квантов (фотонов):

$$E = hc/\lambda, \text{ откуда } \lambda = hc/E \quad (8.1)$$

Учитывая, что постоянная Планка  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}\text{ Дж}\cdot\text{с}$ , скорость света  $c = 2,998 \cdot 10^8\text{ м/с}$  и энергия в  $1\text{эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19}\text{ Дж}$ , можно (8.1) записать в виде удобном для вычислений:

$$\lambda [\text{Å}] = 12,398/E [\text{кэВ}]. \quad (8.2)$$

Энергия квантов рентгеновского излучения ( $0,1\text{ -- }10^6\text{ кэВ}$ ) существенно больше энергии фотонов видимого света ( $\sim 10^{-3}\text{ кэВ}$ ). Поэтому для рентгеновского излучения могут наблюдаться эффекты, которые отсутствуют для видимого света.

**Волновые и корпускулярные свойства.** К волновым свойствам рентгеновского излучения относят:

- прямолинейное распространение со скоростью света;
- прохождение через некоторые вещества;
- преломление на границах раздела сред;
- отражение и рассеяние на препятствиях;
- когерентное рассеяние, интерференцию и дифракцию;
- поляризацию.

К корпускулярным свойствам рентгеновского излучения относят:

- фотоэлектрическое поглощение;
- некогерентное рассеяние;
- ионизирующее действие;
- фотографическое действие;
- сцинтилляционное воздействие;
- ксерографическое действие;
- биологическое действие.

**Геометрическая оптика рентгеновских лучей.** Рентгеновские лучи распространяются в любой среде со скоростью, близкой к скорости света в вакууме, и поэтому практически при преломлении не отклоняются. Для инфракрасного излучения и видимого света показатель преломления стремится к  $\sqrt{\varepsilon}$ , где  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная среды. При приближении к рентгеновским лучам показатель преломления стремится к единице со стороны меньших значений (рис. 8.1), то есть для рентгеновских лучей вакуум оказывается оптически наиболее плотной средой. Показатель преломления имеет вид:

$$\eta = 1 - \delta = 1 - \frac{e^2 N_A Z \rho}{2\pi m c^2 M} \lambda^2, \quad (8.3)$$

где  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона;  $N_A$  – число Авогадро;  $Z$  – число электронов на одну молекулу;  $M$  – масса молекулы;  $\rho$  – плотность вещества;  $\lambda$  – длина волны.

Если длина волны  $\lambda$  выражена в ангстремах, то:

$$\delta = 2,72 \cdot 10^{-6} \frac{Z}{M} \rho \lambda^2 \quad (8.4)$$

а зная, что отношение  $Z/M$  близко к  $1/2$ , получаем

$$\delta \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \rho \lambda^2. \quad (8.5)$$

Даже для одного из наиболее плотных элементов - платины  $\rho = 21 \text{ г/см}^3$  и длины волны для  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  величина  $\delta$  близка к  $10^{-4}$ , но значительно чаще  $\sim 10^{-5}$ .

*Закон преломления*, записанный через углы скольжения для падающих  $\theta$  и преломленных  $\theta'$  лучей, имеет вид:

$$\eta = \cos\theta / \cos\theta'. \quad (8.6)$$

Поскольку для рентгеновских лучей  $\eta < 1$ , то  $\theta' < \theta$ .

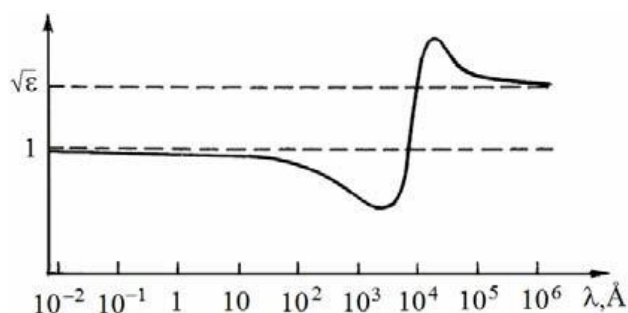


Рис. 8.1. Кривая зависимости показателя преломления среды от длины волны

Если для видимого света наблюдается эффект *полного внутреннего отражения*, что является основой создания волоконной оптики, то для рентгеновских лучей – эффект *полного внешнего отражения*. Угол скользящего падения  $\theta_c$ , ниже которого возникает полное отражение, называют *критическим углом полного внешнего отражения*, который для лучей жесткого рентгеновского диапазона составляет доли градуса, в ультрамягкой области спектра величина  $\theta_c$  достигает  $10 - 20^\circ$ .

Для целей микроструктурного анализа разрабатываются микроскопы сканирующего типа для двух диапазонов волн:  $1-5 \text{ \AA}$  – для исследования металлов и сплавов;  $5-50 \text{ \AA}$  – для исследования биологических объектов. Широкое применение системы скользящего падения нашли в рентгеновских телескопах, с помощью которых получены изображения Солнца и звездного неба в рентгеновских лучах, благодаря чему открыто и исследовано несколько тысяч космических рентгеновских источников различных классов.

**Получение рентгеновских лучей.** Спектральный состав рентгеновского излучения зависит от типа источника и условий возбуждения.

*Тепловое излучение.* Распределение энергии в спектре испускания абсолютно черного тела определяется законом смещения Вина:

$$\lambda_m T = 2,898 \cdot 10^{-8} \text{ мК} \quad (8.7)$$

где  $\lambda_m$  – длина волны, отвечающая максимуму плотности излучения, определяемому температурой тела  $T$ . Если температура тела  $T = 3 \cdot 10^7 \text{ К}$ , то длина волны  $\lambda_m = 1 \text{ \AA}$ , что соответствует рентгеновскому диапазону длин волн. Таким образом, определяя методами рентгеновской спектроскопии длину волны, соответствующую максимуму плотности излучения высокотемпературной плазмы, можно определить температуру плазмы, что является основой метода *рентгеновской диагностики плазмы*.

*Синхротронное (магнитотормозное) излучение* образуется при движении по круговой орбите электронов с высокой энергией (несколько гигаэлектронвольт,  $1 \text{ ГэВ} = 10^9 \text{ эВ}$ ). При этом вектор ускорения перпендикулярен вектору скорости, поэтому такие электроны называются

*поперечно ускоренными*; возникающее излучение наблюдается в виде непрерывного спектра очень высокой интенсивности.

*Торможение продольно ускоренных электронов.* С использованием термоэлектронной или автоэлектронной эмиссии на катоде получают свободные электроны, которые ускоряются электрическим полем. При торможении электронов в мишени, являющейся анодом, возникает непрерывный спектр рентгеновского излучения с наложенным на него линейчатым спектром, зависящим от атомного номера анода (*характеристический спектр*). Возбуждение характеристического излучения под действием пучка электронов называется *первичным*.

*Торможение продольно ускоренных заряженных частиц.* При торможении ускоренных до высоких энергий заряженных частиц (протонов, дейтронов,  $\alpha$ -частиц и других ионов) в мишени возникает только характеристический спектр, что удобно при некоторых методах исследования.

*Радиоизотопные источники.* При облучении материала радиоактивными источниками в нем возникает характеристическое излучение, которое называется *флуоресцентным*. Под действием первичного пучка рентгеновского излучения также образуется флуоресцентное или вторичное излучение. В физическом материаловедении для изучения структуры вещества используют непрерывный и характеристический рентгеновский спектр, а для проведения элементного анализа – характеристическое рентгеновское излучение

## 8.2. Формула Вульфа–Брэгга

Рентгеновские лучи можно разложить в спектр с помощью кристаллов, состоящих из атомов, расположенных в пространстве в определенном периодическом порядке. Под действием электрического поля рентгеновских лучей электроны атомов становятся источниками сферических волн с длиной волны, равной длине волны первичного пучка. Сферические волны, излучаемые отдельными атомами, интерферируют: гасят друга в одних направлениях и усиливают в других. Пусть на кристалл падает параллельный пучок монохроматических рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$  под некоторым углом скольжения  $\theta$  по отношению к плоскости  $(hkl)$ . Лучи параллельного пучка отражаются от атомных плоскостей под одним и тем же углом  $\theta$  (рис. 8.2).

Разность хода лучей D, отраженных от одной и той же атомной плоскости (например, I и II), равна нулю, так как  $D = AG - FE = 0$ , т.е. эти лучи находятся в одной фазе. Проникая в толщу кристалла, лучи встречают атомные плоскости под углом  $\theta$ . Отраженные под тем же углом  $\theta$  параллельные лучи интерферируют, т.е. усиливают или ослабляют друг друга в зависимости от разности хода D между ними. Разность хода D для лучей II и III, отраженных от соседних атомных плоскостей  $(hkl)$  с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$ , равна  $D = CB + BC' = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$ . Та же разность хода будет для лучей III и IV, отраженных от следующей пары плоскостей.

Условием возникновения интерференционного максимума является равенство разности хода лучей  $D$  целому числу  $n$  длин волн  $\lambda$ :  $D = n\lambda$ . Отсюда получаем формулу Вульфа–Брэгга:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta, \quad (8.8)$$

где  $n$  – порядок отражения.

Из (8.8) следует, что от одной и той же системы плоскостей можно получить отражения нескольких порядков при разных углах  $\theta$ . Например, при  $n = 1$ ,  $\theta_1 = \arcsin(\lambda/2d_{hkl})$ , при  $n = 2$ ,  $\theta_2 = \arcsin(\lambda/d_{hkl})$ .

При  $\lambda > 2d_{hkl}$  отсутствуют отражения даже первого порядка. Максимальная величина  $n$  определяется выражением  $n < 2d_{hkl}/\lambda$ . Если на кристалл падает пучок, содержащий непрерывный спектр, то под одним и тем же углом отражаются лучи с длинами волн  $\lambda$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$  и т.д. Необходимо подчеркнуть, что кристалл отражает рентгеновские лучи только при определенных углах скольжения  $\theta$ , удовлетворяющих условию (8.8) и названных *брэгговскими* углами, т.е. в отличие от зеркал оптики видимого света кристалл отражает рентгеновские лучи *селективно*.

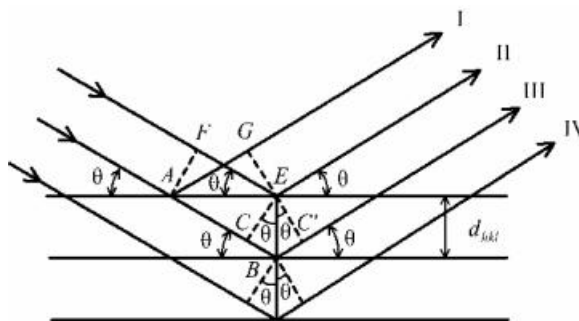


Рис.8.2 К выводу формулы Вульфа-Брегга

Другое важное отличие обусловлено тем, что расходимость падающего на кристалл пучка рентгеновских лучей значительно превышает угловой интервал, в котором происходит отражение, и в результате отражается лишь очень небольшая часть падающей энергии. Зеркало же отражает *все* лучи светового пучка, благодаря чему отражается значительная часть световой энергии.

Формула Вульфа–Брэгга, как показали эксперименты, выполняется с достаточно большой точностью, и только при определении межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  с погрешностью  $\Delta d_{hkl} < 10^{-4}$  Å следует учитывать влияние преломления, приводящего к небольшому изменению углового положения дифракционного максимума. Формула Вульфа–Брэгга с поправкой на преломление имеет вид:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \left[ 1 - \frac{\delta}{\sin^2\theta} \right] \sin\theta \quad (8.9)$$

Из формулы Вульфа–Брэгга следует, что, измеряя экспериментально угол  $\theta$  дифракционного максимума, можно определить:

а) межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$ , если известна длина волны  $\lambda$ , отвечающая дифракционному максимуму;

б) длину волны, отвечающую этому максимуму, при условии, что известно межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$ .

Таким образом, формула Вульфа–Брэгга может быть использована только после определения стандартного межплоскостного расстояния, выполненного без применения этой формулы. Такое определение было сделано вскоре после открытия дифракции рентгеновских лучей для кристалла каменной соли, используя знание плотности кристалла, его структуры и числа Авогадро.

Стандартное межплоскостное расстояние для каменной соли, а также для кальцита использовали для определения длины волны рентгеновского излучения, на основании чего были составлены таблицы рентгеновских спектральных линий. Для измерения длин волн применяют различного типа спектрометры. Абсолютные измерения длин волн рентгеновских лучей были проведены только в 1925 г. А. Комптоном, использовавшим для этой цели отражательную дифракционную решетку. В этом опыте пучок рентгеновских лучей направляется на дифракционную решетку под очень малым углом скольжения ( $\approx 10$  угловых минут). Отражение происходит только от гладких участков решетки, на углублениях решетки возникает лишь слабое рассеяние. Малая величина угла полного внешнего отражения приводит к тому, что проекция эффективного периода решетки на направление, перпендикулярное к падающему лучу, становится сравнимым с длиной волны рентгеновского излучения. Отраженные лучи, интерферируя, дают четкую дифракционную картину.

Длины волн рентгеновских лучей, измеренные с помощью дифракционных решеток, оказались на  $\sim 0,25\%$  больше, чем определенные с помощью дифракции на кристаллах. Такое расхождение объяснено неправильным определением заряда электрона, значение которого использовалось при нахождении числа Авогадро. Опыт с дифракционными решетками позволил уточнить заряд электрона. В 1947 г. ввели так называемый *кристаллографический ангстрем* – кХ (килоикс). Килоикс связан с *абсолютным ангстремом* как  $1 \text{ кХ} = 1,0020797 \text{ \AA}$ .

Уравнение Вульфа–Брэгга является основой рентгеновского анализа. Оно показывает, как, зная длину волны падающего излучения и измеряя брэгговские углы, рассчитать межплоскостные расстояния в кристалле и затем найти размеры и форму элементарной ячейки кристалла. Обширные эксперименты, проведенные Брэггами по исследованию кристаллов, положили начало рентгеноструктурному анализу и принесли этим ученым (*не Вульфу, а отцу и сыну Бреггам*) в 1915 г. Нобелевскую премию по физике.

### 8.3 Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом



Исследование распределения интенсивности рентгеновских лучей вокруг просвечиваемого слоя материала показывает, что, кроме ослабленного первичного пучка, из просвечиваемого объекта исходят рентгеновские лучи, не совпадающие по направлению с первичным лучом (рис. 8.3). Такое излучение называют *рассеянным излучением*.

Изучение спектрального состава рассеянных лучей показывает, что они содержат излучение с той же длиной волны (когерентное рассеянное излучение), что и первичные лучи, а также лучи с несколько бóльшей длиной волны (некогерентное рассеянное излучение). Кроме того, в рассеянных лучах может наблюдаться характеристическое излучение с длинами волн, характерными для просвечиваемого материала (вторичное характеристическое излучение). Просвечиваемое тело становится источником электронов – фотоэлектронов, ожеэлектронов и электронов отдачи. При просвечивании материалов жестким рентгеновским излучением (с энергией больше 1,022 МэВ) наблюдается эффект образования электронно-позитронных пар  $e-p$ . Просвечиваемое тело при прохождении через него рентгеновских лучей нагревается.

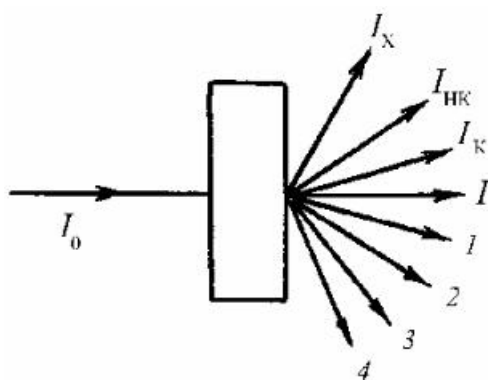


Рис. 8.3. Прохождение рентгеновских лучей через вещество:  $I_0$  – первичный пучок;  $I$  – ослабленный первичный пучок;  $I_K$  – когерентное рассеяние;  $I_{HK}$  – некогерентное рассеяние;  $I_X$  – характеристическое излучение; 1 – фотоэлектроны; 2 – оже-электроны; 3 – электроны отдачи; 4 – электронно-позитронные пары

**Коэффициенты ослабления рентгеновских лучей.** Закон ослабления интенсивности рентгеновских лучей в веществе может быть получен из предположения, что доля энергии рентгеновских лучей, поглощенной при их прохождении через достаточно тонкий слой вещества, пропорциональна толщине этого слоя. Коэффициентом пропорциональности является *коэффициент ослабления*, зависящий от атомного номера  $Z$  вещества и длины волны излучения  $\lambda$ . Выведем этот закон. Пусть пучок монохроматического излучения с длиной волны  $\lambda$  и интенсивностью  $I_0$  проходит через пластину толщиной  $d$  (рис. 8.4). Выделим внутри пластины достаточно тонкий слой толщиной  $dx$ , в котором ослабление было бы пропорционально толщине слоя. Тогда относительное ослабление интенсивности лучей в выделенном слое определяется уравнением

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx, \quad (8.10)$$

где  $I$  - интенсивность лучей на границе выделенного слоя. Знак минус в правой части уравнения указывает на то, что интенсивность лучей, прошедших через слой вещества  $dx$  убывает. Интегрируя уравнение (8.10) получаем:

$$\int \frac{dI}{I} = -\mu \int dx$$

Определим постоянную интегрирования: при  $x = 0$ ,  $I = I_0$ , отсюда  $\ln I_0 = C$ . Тогда  $\ln I - \ln I_0 = \mu x$ . Итак, окончательно

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}. \quad (8.11)$$

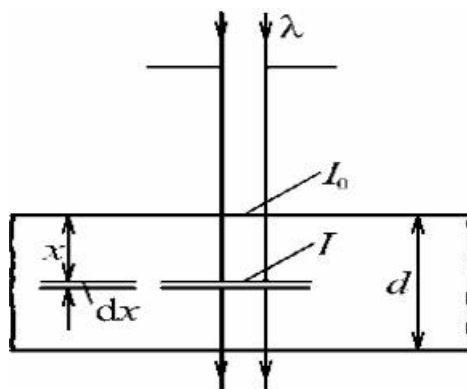


Рис. 8.4. К выводу закона ослабления интенсивности рентгеновских лучей в веществе

Коэффициент пропорциональности  $\mu$  называют *линейным коэффициентом ослабления*. Он зависит от атомного номера поглощающего вещества и длины волны рентгеновского излучения. Из формулы (8.11) можно определить размерность линейного коэффициента ослабления  $[\mu] = \text{см}^{-1}$ , откуда следует физический смысл  $\mu$ : линейный коэффициент ослабления характеризует относительное уменьшение интенсивности рентгеновского луча при прохождении 1 см вещества.

Рассмотрим ослабление пучка рентгеновских лучей сечением в  $1 \text{ см}^2$  при прохождении вещества массой в 1 г. Если  $\rho$  - плотность вещества, то относительное изменение интенсивности пучка при прохождении через массу  $dm$  будет пропорционально этой массе:

$$\frac{dI}{I} = -\mu_m \rho dx,$$

где коэффициент пропорциональности  $\mu_m$  называется *массовым коэффициентом ослабления*. Сравнивая это выражение с (8.11), находим, что

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (8.12)$$

Размерность массового коэффициента ослабления  $[\mu_m] = \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Массовый коэффициент ослабления характеризует относительное уменьшение интенсивности рентгеновского луча при прохождении 1 г вещества. Характерной особенностью является его независимость от агрегатного состояния вещества. Так,  $\mu_m$  имеет одинаковое значение для воды, водяного пара и льда. По этой причине в справочных таблицах приводят значение  $\mu_m$  для различных длин волн рентгеновских лучей. В случае необходимости линейный коэффициент ослабления  $\mu$  находят умножением  $\mu_m$  на экспериментально найденную величину плотности вещества при температуре опыта. Иногда рассматривают *атомный коэффициент ослабления*

$$\mu_a = \mu A / \rho N_A, \quad (8.13)$$

где  $A$  – относительная атомная масса,  $N_A$  – число Авогадро. Размерность атомного коэффициента ослабления  $[\mu_a] = \text{м}^2 \cdot \text{ат}^{-1}$ . Поглощающая способность вещества часто характеризуется *слоем половинного ослабления*, представляющим собой толщину слоя  $\Delta_{1/2}$ , при прохождении которого интенсивность рентгеновских лучей ослабляется в два раза. Из уравнения (8.11):

$$\Delta_{1/2} = \ln \left( \frac{2}{\mu} \right) = 0,693 / \mu. \quad (8.14)$$

Если рассматривать пучок рентгеновских лучей как поток квантов, то используют  $\bar{l}$  – среднюю длину свободного пробега рентгеновских квантов в веществе  $l = 1 / \mu$ . Как показали исследования, все наблюдаемые эффекты при прохождении рентгеновских лучей с энергией до 1,022 МэВ обусловлены двумя процессами.

1. *Фотоэлектрическое* или истинное атомное поглощение. Это поглощение связано с вырыванием электронов из атомов поглощающего вещества и с сообщением им кинетической энергии. Вырываемые из атомов электроны носят название *фотоэлектронов*. Фотоэлектрическое (истинное атомное) поглощение характеризуется линейным коэффициентом  $\tau$ , массовым коэффициентом  $\tau_m = \tau / \rho$  или атомным  $\tau_a$ . Фотоэффект происходит на связанных электронах любой из внутренних оболочек, однако его вероятность увеличивается с ростом энергии связи электронов в атоме. Поэтому фотоэффект происходит в основном на К- и L-оболочках атома.

2. *Рассеяние рентгеновского излучения*. Этот процесс может быть разделен на когерентное рассеяние (рассеяние без изменения длины волны) и некогерентное рассеяние (рассеяние с изменением длины волны). Оба типа рассеяния характеризуются соответственно коэффициентами  $\sigma_k$ ,  $\sigma_{нк}$  или  $\sigma_k / \rho$ ,  $\sigma_{нк} / \rho$ . Эти процессы независимы, поэтому коэффициенты ослабления являются суммой коэффициентов поглощения и рассеяния:

$$\mu = \tau + \sigma; \quad / \rho = \tau / \rho + \sigma / \rho, \quad \mu_a = \tau_a + \sigma_a.$$

**Тонкая структура спектров поглощения.** На рис. 8.5 приведена зависимость коэффициента поглощения  $\mu(E)$  от энергии фотона  $E$ . За К-скачком наблюдаются осцилляции – тонкая структура спектров поглощения. Область вблизи края поглощения (до 30 – 40 эВ), называемую *тонкой структурой вблизи края поглощения*, часто обозначают английской аббревиатурой XANES (X-ray absorption near edge structure). Область в интервале от 40 до 1000 эВ от скачка поглощения называют *дальней (протяженной) тонкой структурой спектра поглощения*, или в английской аббревиатуре EXAFS (extended X-ray absorption fine structure).

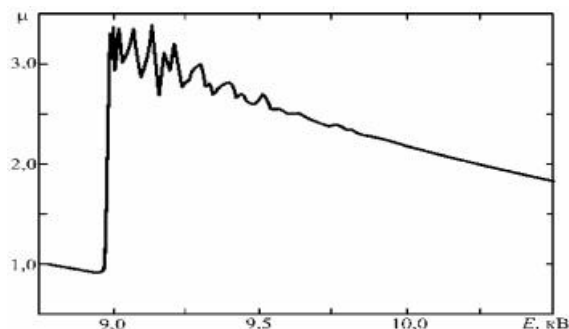


Рис. 8.5. Тонкая структура линейного коэффициента поглощения  $\mu$  меди от энергии рентгеновского излучения.

Возникновение тонкой структуры спектров поглощения имеет следующее объяснение. Для изолированных атомов коэффициент поглощения  $\mu$  за скачком поглощения монотонно уменьшается с энергией фотонов  $E$ . В конденсированном веществе изменение  $\mu(E)$  при энергиях выше скачка поглощения имеет сложный характер. Вероятность того, что рентгеновский квант будет поглощен внутренним электроном атома, зависит как от исходного, так и от конечного состояния электрона. Исходное состояние – локализованный внутренний энергетический уровень, конечное – состояние выбитого фотоэлектрона, которое может быть представлено в виде выходящей сферической волны, зародившейся в поглотившем рентгеновский квант атоме (рис. 8.6).

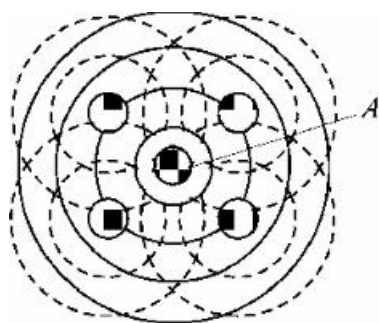


Рис. 8.6. Схематическое изображение фотоэлектронной волны (сплошные линии), исходящей из атома  $A$ , и ее рассеяние соседними атомами (пунктирные линии).

Если этот атом окружен соседними атомами, то выходящая сферическая волна рассеивается на них, и конечное состояние определяется интерференцией между выходящими и рассеянными на ближайших атомах волнами, которая может носить, как говорят, *конструктивный* или *деструктивный* характер. В первом случае максимум интерференции

соответствует исходному состоянию фотоэлектрона, что отвечает отсутствию выброса фотоэлектрона и минимуму на кривой  $\mu(E)$ . Во втором случае имеет место выход фотоэлектрона и увеличение значения  $\mu(E)$ . Расположение осцилляций на кривой  $\mu(E)$  зависит от типа соседних атомов и расстояний до них.

### 8.4 Методы рентгеноструктурного анализа

**Метод Лауэ.** При съемке монокристалла на монохроматическом излучении в общем случае сфера распространения проходит только через начальный узел, и дифракционных максимумов не будет. Для получения дифракционной картины надо либо вращать монокристалл, либо в качестве образца использовать поликристалл.

Получение дифракционной картины от неподвижного монокристалла возможно при использовании непрерывного спектра излучения. Непрерывный спектр имеет длинноволновую и коротковолновую границы. Первая,  $\lambda_m$ , определяется поглощением в окошке рентгеновской трубки, вторая,  $\lambda_0$ , – максимальным значением напряжения на рентгеновской трубке. Поэтому в пространстве обратной решетки можно провести бесконечное число сфер, ограниченных, с одной стороны, сферой радиусом  $r = 1/\lambda_m$ , а с другой – сферой радиусом  $R = 1/\lambda_0$ . Все эти сферы проходят через начальный узел  $O$ , а их центры лежат на отрезке  $O_1O_2$  в направлении первичного луча  $s_0$  (рис. 8.7).

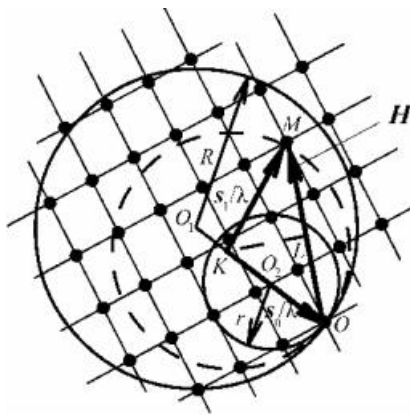


Рисунок 8.7. Построение сфер распространения (сфер Эвальда) для непрерывного спектра

Любой из узлов, находящихся в пространстве между ограничивающими сферами, пересекается одной из непрерывного набора сфер распространения, что отвечает условию возникновения дифракционного максимума. Таким образом, число узлов, находящихся между ограничивающими сферами, определяет число дифракционных максимумов. Направление любого максимума определяется просто. Найдем, например, направление максимума, обусловленного узлом  $M$ . Проведем в узел  $M$  из начального узла  $O$  вектор обратной решетки  $H$ . Из точки  $L$  – середины вектора  $H$  – восстановим перпендикуляр к  $H$ . Пересечение этого перпендикуляра с направлением первичного луча  $s_0$  дает точку  $K$ , являющуюся центром сферы отражения, пере

секающей узел  $M$ . Проведя из точки  $K$  в точку  $M$  прямую, получим искомое направление дифракционного максимума.

Наблюдаемую при непрерывном спектре излучения дифракционную картину от неподвижного монокристалла можно зарегистрировать на плоской фотопленке, расположенной перпендикулярно к первичному пучку (перед или за монокристаллом по ходу первичного пучка). Такой метод получения дифракционной картины носит название *метода Лауэ*. Получаемые дифракционные пятна располагаются по характерным кривым, называемым *зональными* (эллипсы, параболы, гиперболы, прямые).

**Метод вращения монокристалла.** На монохроматическом (или характеристическом) излучении дифракционную картину от монокристалла можно получить при его вращении вокруг какого-либо кристаллографического направления (обычно главного). Первичный пучок при этом направляют перпендикулярно к оси вращения, а дифракционную картину регистрируют на фотопленке, размещенной по цилиндрической поверхности кассеты, расположенной вокруг кристалла. Ось кассеты совпадает с осью вращения кристалла.

Дифракционные пятна на рентгенограммах вращения располагаются по прямым линиям, называемым *слоевыми*. Геометрия дифракционной картины интерпретируется с помощью обратной решетки. Пусть, например, кристалл вращается вокруг направления  $[001]$ , т.е. вокруг оси  $a_3$ . Используя свойства обратной решетки, получаем, что  $b_1 \perp a_3$ ,  $b_2 \perp a_3$ , откуда следует, что плоскость, содержащая векторы  $b_1$ ,  $b_2$ , перпендикулярна к оси вращения.

Направим первичный пучок рентгеновских лучей перпендикулярно к оси  $a_3$  так, чтобы он проходил через начальный узел  $O$  обратной решетки, лежащий на оси вращения (рис. 8.8).

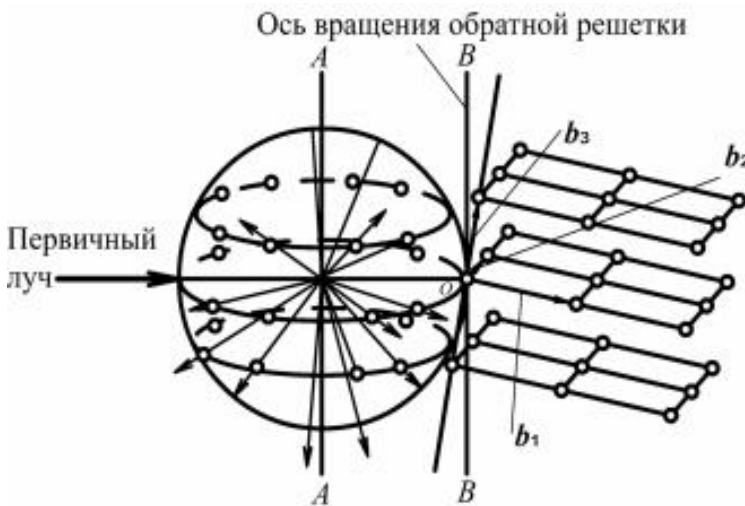


Рис. 8.8. Объяснение возникновения слоевых линий на рентгенограмме вращения монокристалла

Построим по общим правилам сферу распространения с радиусом  $1/\lambda$ . Если кристалл вращается вокруг оси  $AA'$ , то вместе с ним вращается обратная решетка вокруг параллельной оси  $BB'$ . При этом узлы обратной решетки пересекают сферу распространения, и в момент пересечения появляются

дифракционные лучи. Нетрудно видеть, что возникающие при вращении кристалла дифракционные лучи располагаются по образующим конусов, ось которых совпадает с осью вращения кристалла. Пересечение таких конусов с пленкой, расположенной по цилиндру, ось которого совпадает с осью конусов, приводит к образованию слоев линий. Для удобства расчетов считают обратную решетку неподвижной, а сферу распространения – вращающейся в направлении, противоположном вращению кристалла.

**Метод порошков.** Если неподвижный образец представляет собой поликристалл с хаотично ориентированными мелкими ( $\leq 10^{-2}$  мм) кристаллитами или кристаллический порошок, то при облучении его монохроматическим или характеристическим излучением возникает отчетливая дифракционная картина, которую можно объяснить, используя понятие обратной решетки. Вследствие произвольной ориентировки кристаллитов и их большого числа, обратная решетка поликристалла представляет собой ряд концентрических сфер с радиусами  $H_1, H_2, H_3, \dots, H_i, \dots, H_n$ , характеризующими все возможные значения векторов обратной решетки  $H_i$ . Проведем первичный луч в центр указанных сфер, который будет играть роль начального узла обратной решетки поликристалла (рис. 8.9).

Построенная на этом луче сфера распространения пересекается сферами обратной решетки поликристалла по окружностям. Таким образом, дифракционные лучи лежат на поверхности конусов, осью которых является пучок первичных лучей, а их углы раствора равны  $4\theta$ . На один и тот же дифракционный конус могут накладываться отражения от плоскостей с разными индексами, но с одинаковыми значениями  $d$ , т.е. с одинаковыми значениями  $H$ .

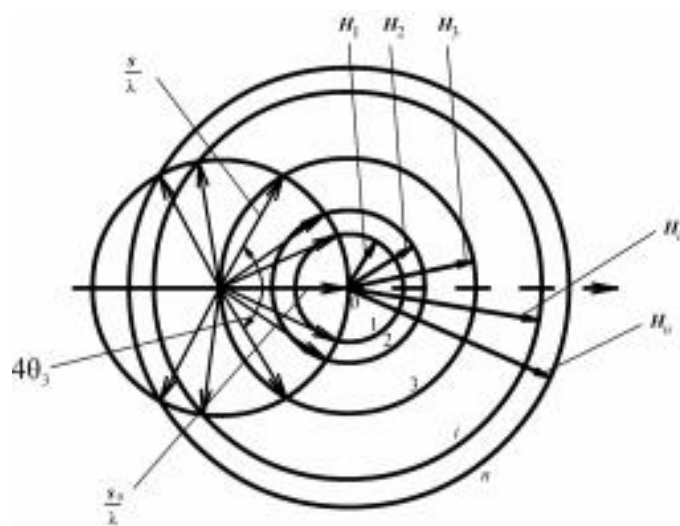


Рис. 8.9. Объяснение дифракционной картины, образующейся от поликристаллического образца.

Пересечение дифракционных конусов с плоской пленкой, расположенной перпендикулярно к первичному пучку, приводит к возникновению дифракционной картины в виде концентрических окружностей. На фотопленке, расположенной по цилиндру, ось которого перпендикулярна к первичному пучку, регистрируются дифракционные максимумы в виде кривых четвертого

порядка (пересечение конусов с цилиндром). Этот метод получения дифракционной картины называется *методом порошков* (или *поликристаллов*).

Таким образом, для рентгенографического изучения кристаллических веществ используются три основных метода: метод Лауэ, метод вращения монокристалла и метод порошков.

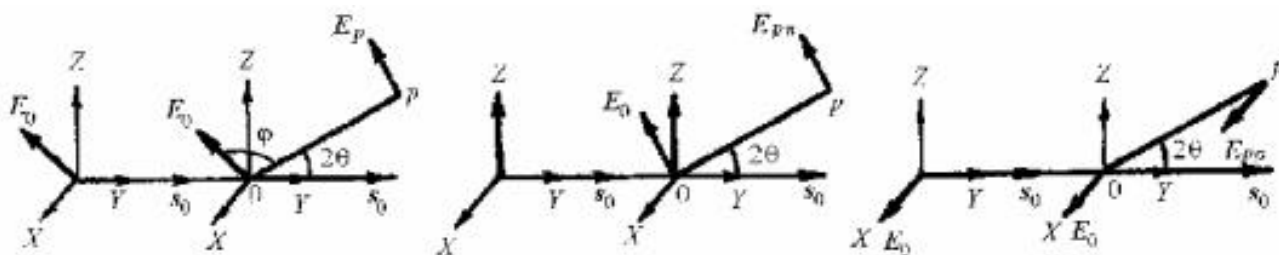
### 8.5 Рассеяние рентгеновских лучей

Процесс рассеяния рентгеновских лучей состоит в том, что первичные лучи при попадании на вещество отклоняются от первоначального направления. Как уже указывалось, существует когерентное и некогерентное рассеяние; первое объясняется классической теорией, а второе – квантовой.

*Когерентное рассеяние рентгеновских лучей.* Рассеяние свободным электроном. Рассмотрим свободный от каких-либо связей неподвижный точечный электрон, находящийся в точке **O** в пучке параллельных рентгеновских лучей, интенсивность которого равна  $I_0$ . Согласно классической теории электромагнетизма под действием плоской поляризованной волны с электрическим вектором  $E_0$  падающего электромагнитного излучения электрон становится источником рассеянного электромагнитного излучения, частота которого равна частоте колебаний электрона, т.е. частоте первичных рентгеновских лучей, а фаза отстает на  $\pi$  по отношению к первичным лучам. Амплитуда электрического вектора в точке P имеет величину (рис. 8.10, а)

$$E_P = E_0 \frac{1}{r} \frac{e^2}{mc^2} \sin\varphi, \quad (8.15)$$

где  $r$  – расстояние OP,  $\varphi$  – угол между  $E_0$  и вектором OP,  $m$  – масса электрона.



$a$  – произвольное положение электрического вектора  $E_0$ ,  $b$  – вектор  $E_{P\parallel}$  в плоскости рассеяния,  $c$  – вектор  $E_{P\perp}$  перпендикулярен плоскости рассеяния

Рис. 8.10. Рассеяние рентгеновской волны свободным электроном

Если электрический вектор  $E_0$  лежит в плоскости рассеяния (рис. 8.10, б), определяемой единичными векторами  $s_0$  и  $s$ , идущими вдоль направления первичного и рассеянного лучей соответственно, то  $E_{P\parallel}$  – амплитуда электрического вектора рассеянного излучения равна:



$$E_{p\pi} = E_0 \frac{e^2}{r mc^2} \cos 2\theta, \quad (8.16)$$

где  $2\theta$  – угол рассеяния, т.е. угол между  $\mathbf{s}_0$  и  $\mathbf{s}$ , и  $\varphi = \pi/2 - 2\theta$ , а интенсивность рассеянного излучения выражается уравнением:

$$I_{pt}(2\theta) = I_0 \frac{1}{r^2} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 (\cos^2 2\theta). \quad (8.17)$$

Если электрический вектор  $\mathbf{E}_0$  перпендикулярен плоскости рассеяния (рис. 8.10, в), то  $E_{p\sigma}$  – амплитуда электрического вектора рассеянного излучения равна:

$$E_{p\sigma} = E_0 \frac{1}{r} \frac{e^2}{mc^2} \quad (8.18)$$

а интенсивность рассеянного излучения –

$$I_{p\sigma} = I_0 \frac{1}{r^2} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \quad (8.19)$$

Для неполяризованного первичного пучка электрический вектор  $\mathbf{E}_0$  в каждый момент времени можно разложить на две составляющие:  $E_{0\pi}$ , лежащую в плоскости рассеяния, и  $E_{0\sigma}$ , перпендикулярную к этой плоскости. Теперь интенсивность рассеянного электроном излучения  $I_{p\varepsilon}$ , полученная усреднением по времени, определяется формулой Томсона:

$$I_{p\varepsilon}(2\theta) = I_0 \frac{1}{r^2} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (8.20)$$

где  $[e^2/(mc^2)]^2$  – множитель Томсона. Множитель  $P(2\theta) = \frac{1}{2} \cdot (1 + \cos^2 2\theta)$ , зависящий от направления рассеяния, называют *поляризационным множителем* интенсивности рассеяния. На рис. 8.11,а в полярной системе координат показан поляризационный множитель для неполяризованного первичного излучения. Для синхротронного рентгеновского излучения, поляризованного в горизонтальной плоскости, поляризационный множитель при регистрации в горизонтальной и вертикальной плоскостях показан на рис. 8.11,б и в соответственно.

Как видно из рис. 8.11, наименьшая интенсивность рассеяния при работе с рентгеновской трубкой наблюдается в направлении, перпендикулярном к направлению первичного пучка, тогда как при регистрации в вертикальной плоскости при работе с рентгеновским синхротронным излучением поляризационный множитель не влияет на интенсивность рассеяния. В знаменатель формулы (8.19) входит  $m^2$  – квадрат массы электрона. Этот же расчет может быть применен к ядру: интенсивность рассеянного излучения, например, одним протоном получается в  $(1840)^2$  раз

слабее интенсивности рассеяния электроном. Таким образом, в рассеянии рентгеновских лучей веществом принимают участие только электроны.

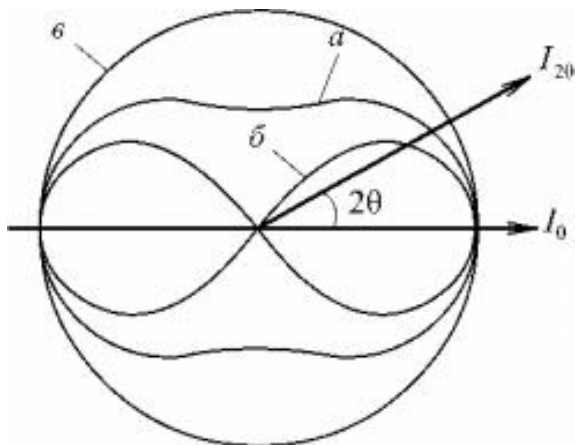


Рис. 8.11. Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения: *a* – неполяризованное первичное излучение; *б* – синхротронное излучение при регистрации в горизонтальной плоскости; *в* – синхротронное излучение при регистрации в вертикальной плоскости.

### Некогерентное рассеяние рентгеновских лучей (эффект Комптона).

Для жестких лучей ( $\lambda < 0,2 \text{ \AA}$ ) существенную роль играет некогерентное (комптоновское) рассеяние. Согласно квантовой теории процесс рассеяния происходит следующим образом. Кванты рентгеновского излучения с энергией  $h\nu_0$  сталкиваются со свободным электроном. Если применить законы сохранения энергии и импульса к этому процессу, то в результате столкновения электрон приобретает скорость в направлении, составляющем угол  $\psi$  с направлением движения первичного кванта (рис. 8.12); такой электрон носит название *электрона отдачи*. В результате столкновения возникает рассеянный квант с энергией  $h\nu_s < h\nu_0$  под углом  $\varphi$  к направлению первичного пучка. Изменение длины волны при некогерентном рассеянии определяется из выражения:

$$\Delta\lambda = \left(\frac{h}{m_0c}\right) (1 - \cos\varphi) = 0,024(1 - \cos\varphi)[\text{A}], \quad (8.21)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $m_0$  – масса покоящегося электрона,  $c$  – скорость света. Максимальное изменение  $0,0484 \text{ \AA}$  наблюдается при  $\varphi = 180^\circ$ . Так, при угле рассеяния в  $180^\circ$  изменение для меди  $K_\alpha$  достигает величины, превосходящей интервал дублета  $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$  более чем в 10 раз. Кинетическая энергия электрона отдачи зависит от угла  $\psi$  и убывает до нуля при  $\psi = 90^\circ$ .

Некогерентное рассеяние наблюдается преимущественно при прохождении коротковолновых лучей через вещества, состоящие из легких атомов. С возрастанием атомного номера  $Z$  элемента увеличивается прочность связи электронов с ядром, и поэтому уменьшается доля некогерентного рассеяния. При рассеянии литием ( $Z = 3$ ) когерентное излучение почти отсутствует, в то время как излучение, рассеянное медью ( $Z = 29$ ), главным образом состоит из лучей с неизменной длиной волны.

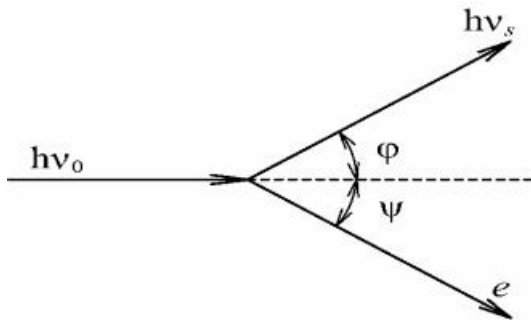


Рис. 8.12. Схема взаимодействия рентгеновского кванта со свободным электроном

Современная квантовая теория считает, что в случае *свободного электрона* имеет место только комптоновское рассеяние. Поскольку в этом случае длины волн рассеянного и падающего излучений неодинаковы, между ними нет никаких определенных фазовых соотношений – они *некогерентны*; иначе говоря, волны, рассеянные при эффекте Комптона различными электронами, *никогда не интерферируют*, их интенсивности просто складываются. При рассеянии на связанном электроне (атом с одним электроном) когерентное и комптоновское рассеяние наблюдаются одновременно, причем суммарное рассеяние определяется по классической формуле Томсона:

$$I_e = I_{\text{ког}} + I_{\text{нек}} = f^2(I_e) + I_{\text{нек}}$$

Для отдельного атома интенсивность комптоновского рассеяния сравнима с когерентным рассеянием. Но если для некоторого объекта окажется, что волны, рассеянные его  $N$  атомами, находятся в одной фазе, то интенсивность когерентного рассеяния увеличится в  $N^2$  раз, тогда как некогерентное рассеяние возрастет только в  $N$  раз по сравнению со значением для отдельного атома. Таким образом, ослабление первичного пучка рентгеновского излучения связано с фотоэлектрическим поглощением, когерентным и некогерентным рассеянием, образованием электронно-позитронных пар. Относительные вклады этих процессов зависят от энергии падающего излучения и атомного номера материала, что показано на примере алюминия (рис. 8.13).

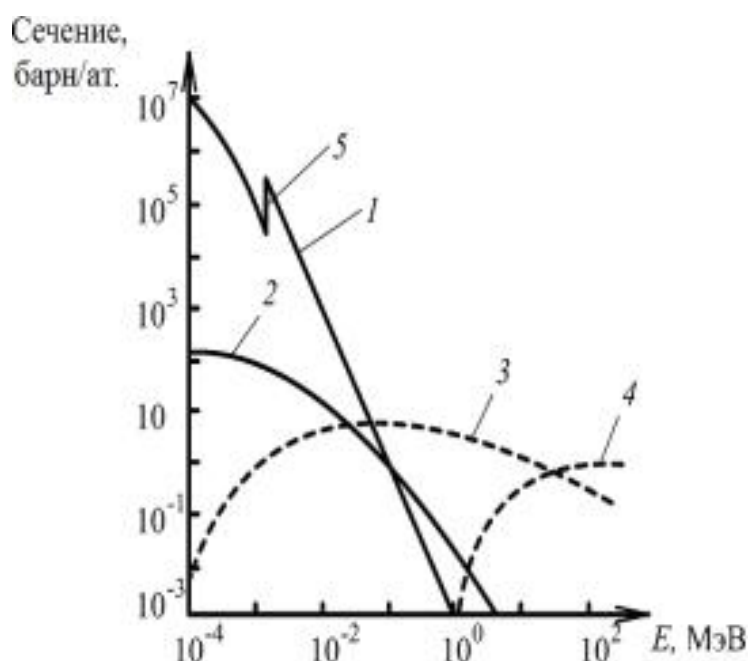
### 8.6 Этапы расшифровки атомной структуры

До начала рентгенографического исследования должны быть получены данные о химическом составе и плотности изучаемых кристаллов. Затем определение атомной структуры вещества проводится в следующей последовательности.

*Метод Лауэ* используют для отбора подходящих для исследования кристаллов, их ориентации по отношению к первичному пучку рентгеновских лучей, для определения сингонии и лауэвского класса, для нахождения углов между кристаллографическими осями.

*Методом вращения* вычисляют периоды решетки кристалла, которые вместе с определенными методом Лауэ углами позволяют найти объем элементарной ячейки. Используя данные о плотности, химическом составе и

объеме элементарной ячейки, находят число атомов (или формульных единиц) в последней.



1 - фотоэлектрическое поглощение; 2 - когерентное рассеяние; 3 - некогерентное рассеяние; 4 - образование электронно-позитронных пар; 5 - К-скачок

Рис.8.13. Зависимость атомных коэффициентов ослабления для алюминия от энергии рентгеновских квантов

Методом рентгеновского гониометра (с плоской или цилиндрической плёнкой) получают серию рентгенограмм, позволяющих зарегистрировать наиболее полный набор дифракционных отражений. Для последней цели рекомендуется использовать коротковолновое (молибденовое) излучение. Проводят индигирование рентгенограмм, полученных в рентгеновском гониометре, и измерение интегральных интенсивностей дифракционных пятен.

В настоящее время практически все исследования проходят на автоматических дифрактометрах для монокристаллов. Метод Лауэ используют здесь только для определения качества кристаллов. Исследуемый кристалл устанавливают на гониометрической головке дифрактометра в произвольной ориентации, затем проводят поиск отражений в заданном интервале углов  $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$ ,  $2\theta$  и отбирают 15–20 наиболее сильных (опорных) отражений, для которых рассчитывают координаты векторов обратной решетки  $H$ . Из этих векторов и их разностей выбирают тройку наименьших векторов  $H$ , на которых образуется пробная ячейка. После перехода в прямое пространство проводят компьютерное индигирование дифракционных отражений, уточнение сингонии и параметров элементарной ячейки. Затем проводят полный обзор обратного пространства и получают трехмерный набор интенсивностей  $I_{hkl}$ , который пересчитывают в значения структурных множителей  $F_{hkl}^2$ .

*Определение симметрии кристалла.* Наличие элементов симметрии кристалла проявляется в структурных погасаниях, которые можно разделить на три группы:

- интегральные, связанные с типом решётки Бравэ;
- зональные, определяемые наличием плоскостей скользящего отражения;

- сериальные, вызванные наличием винтовых осей.

*Рентгенограммы*, полученные с применением монохроматоров, не имеют фона, что позволяет при проведении фазового анализа замечать присутствие фаз при значительно меньшем их содержании, чем при отсутствии монохроматора. Используют также монохроматоры с кристаллами, имеющими двойную кривизну (их поверхность приближенно соответствует поверхности сферы). В случае применения рентгеновских трубок с фокусом, близким к точечному, такие монохроматоры фокусируют отражённые лучи в точки, что приводит к резкому сокращению экспозиции при получении рентгенограмм.

**Типы камер.** В зависимости от задач исследования применяют различные типы камер. При исследованиях, связанных с точным определением периодов решетки, чаще всего используют фокусирующие камеры. Для фазового анализа и других обычных работ используют цилиндрические камеры диаметром 57,3; 86,0 и 114,6 мм, иногда также применяют камеры больших диаметров (143,2 или 190 мм). С ее помощью можно регистрировать дифракционные линии с углами  $\theta$  от 4 до 84°, получающиеся при съемке образцов в форме цилиндров (столбиков) или пластинок (шлифов).

На оси камеры может быть установлен либо держатель цилиндрического образца, либо держатель плоского образца. Держатель цилиндрического образца имеет возможность вращаться вокруг своей оси. При работе с плоским образцом его поверхность может быть установлена под любым фиксированным углом относительно первичного пучка рентгеновских лучей. Корпус камеры закрывается съёмной светонепроницаемой крышкой, что позволяет располагать в ней рентгеновскую плёнку без чёрной защитной бумаги. Держатель цилиндрического образца состоит из плоского постоянного магнита, укрепленного на оси вращения, и из диска, изготовленного из мягкого железа, непосредственно на котором располагается образец-столбик (с помощью пластилина).

Первичный пучок рентгеновских лучей попадает в камеру через коллиматорную систему, состоящую из втулки, закрепленной на корпусе камеры, и непосредственно коллиматора. Втулка с коллиматором закрывается черной бумагой и селективно-поглощающим фильтром для поглощения  $\beta$ -излучения. Для вырезания узкого первичного пучка на коллиматор надевается диафрагма. Для уменьшения количества рассеянного рентгеновского излучения и для наблюдения за правильностью наводки в камере имеется ловушка для первичного пучка рентгеновских лучей, в которую вставлен флюоресцирующий экранчик. Для решения некоторых вопросов материаловедения используют высокотемпературные и низкотемпературные камеры.

## **8.7 Рентгеновский дифрактометр для исследования материалов**

Для исследования материалов (в том числе и радиоактивных) разработан специализированный дифрактометр с дистанционным управлением ДРД-4.

Этот дифрактометр позволяет исследовать образцы активностью до 10 Кюри по  $^{60}\text{Co}$ . Рентгенооптическая часть такого дифрактометра располагается в отдельной камере радиохимической лаборатории, остальные устройства — в операторской, вне активной зоны. Установка и удаление исследуемых образцов производится с помощью манипулятора. Управление дифрактометром производят с помощью дистанционной системы.

Конструкция дифрактометра отличается тем, что в подвижном плече гониометра размещена вместо счётчика рентгеновская трубка, а на месте трубки смонтирован защитный блок с монохроматором и детектором. В дифрактометре использован принцип двойного дифракционного отражения. Сущность этого принципа заключается в том, что дифракционные максимумы регистрируются счётчиком после их отражения от кристалла-монохроматора. Это обстоятельство позволяет размещать счётчик в стороне от направления дифракционного пучка и защищать счётчик от ионизирующего излучения образца с помощью поглощающих свинцовых экранов. Схема рентгенооптической части дифрактометра приведена на рис. 8.14.

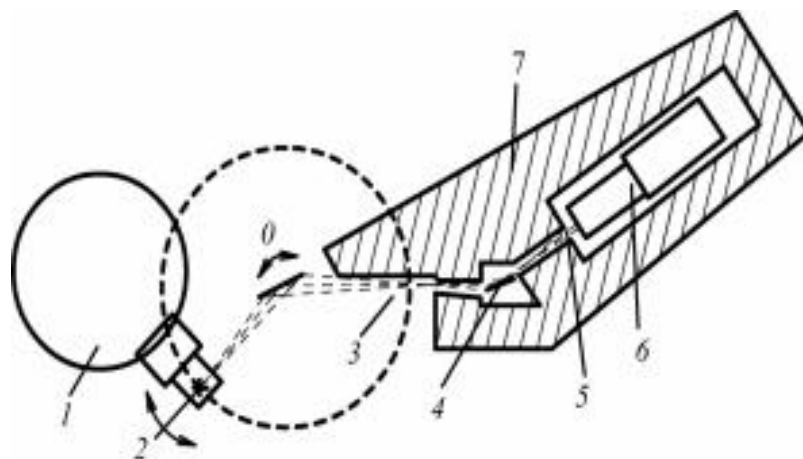


Рис. 8.14. Схема рентгенооптической части дифрактометра ДРД-4

Расходящийся пучок от фокуса рентгеновской трубки (2), размещенной в защитном корпусе (1), падает на плоский образец **O**, расположенный в держателе на оси гониометра. Во время съемки рентгеновская трубка перемещается по кругу гониометра с угловой скоростью, вдвое большей, чем образец (питание к трубке подводится гибким высоковольтным кабелем). Дифракционный пучок от образца проходит через щель в защитном блоке (3), попадает на изогнутый (по тороидальной поверхности) кристалл-монохроматор (4). Отраженный от кристалла пучок проходит через щель (5) и регистрируется сцинтилляционным детектором (6), защищенным от рассеянного излучения свинцовым блоком (7). Для отсеечения  $\gamma$ -излучения используют постоянный магнит. Суммарная толщина свинцовых блоков защиты на пути образец–детектор составляет 320–390 мм. В качестве кристаллов-монохроматоров используют каменную соль, алюминий и кварц.

Гониометр имеет сквозное отверстие вдоль вертикальной оси. Благодаря этому можно исследовать трубы и твэлы (тепловыделяющие элементы) ядерного реактора по их длине без разделки. Дистанционное управление установкой осуществляется с помощью сельсинов-приемников. С помощью сельсинов осуществляется вращение рентгеновской трубки и образца, подключение зацепления для синхронного вращения образца и трубки, переключение скорости вращения.

Структурная схема дифрактометра, работающего по схеме фокусировки по Брэггу–Брентано, приведена на рис. 8.15. Такой дифрактометр состоит из оперативного стола, стойки со счетнорегистрирующим устройством и блоком автоматического управления, на отдельном столике располагается цифropечатающее устройство.

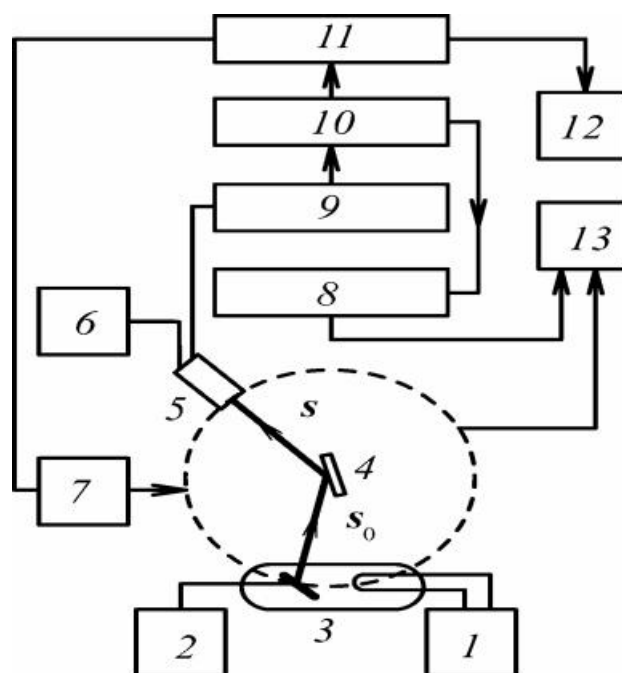


Рисунок 8.15. Структурная схема дифрактометра

Оперативный стол содержит стабилизированный источник питания (1) на 50 кВ, пульт управления установкой (2), рентгеновскую трубку (3), гониометр (4), блок детектирования (5). Гониометр имеет радиус круга 180 мм, интервал углов поворота детектора ( $2\theta$ ) составляет от  $-100^\circ$  до  $+164^\circ$ . Отсчет углов поворота детектора с погрешностью  $0,005^\circ$  проводится с помощью проектируемой стеклянной шкалы с нониусом. В зависимости от задач исследования на гониометре устанавливают различные приставки, которые обеспечивают вращение образца вокруг нормали к его плоскости для крупнозернистых образцов, поворот и наклон образца при исследовании текстур. Существует также приставка для исследования монокристаллических образцов.

Счетно-регистрирующее устройство состоит из блока питания 6, линейного усилителя (9), дифференциального дискриминатора (10), пересчетного

устройства (11), интенсиметра (7), электронного потенциометра (13). Синхронный двигатель приводит в движение детектор и держатель образца для автоматической регистрации дифрактограмм на бумаге самопишущего электронного потенциометра. Отметки на бумаге самописца делаются через определенные угловые интервалы поворота счетчика ( $\Delta 2\theta$ ).

Блок автоматического управления (7) позволяет проводить съемку дифрактограмм по точкам. Устройство обеспечивает поворот образца на заданный угловой интервал (шаг), автоматическое включение счетного устройства, регистрацию результатов счета импульсов и угла поворота на ленте цифropечатающего устройства (12). Дифрактометр может работать в комплекте с ЭВМ, используемой для обработки экспериментальных данных.

### 8.8 Прецизионные методы определения периодов решетки

Одной из важнейших характеристик вещества является его период кристаллической решетки. По периодам решетки вещества можно судить об образовании, концентрации и типе твердого раствора, о наличии остаточных напряжений, определять коэффициенты термического расширения и решать многие другие материаловедческие задачи. Поэтому необходимо измерять периоды решетки с предельно возможной точностью. Обычный рентгеновский метод порошков позволяет определять периоды решетки с погрешностью  $\sim 0,1\%$ . В настоящее время разработаны специальные прецизионные методы съемки и обработки результатов измерения рентгенограмм с погрешностью  $0,01 - 0,001\%$ . Для достижения максимальной точности в определении периодов решетки необходимо:

- использовать дифракционные линии, лежащие в прецизионной области углов Вульфа–Брэгга;
- применять точную экспериментальную технику для уменьшения погрешностей измерений;
- использовать методы графической или аналитической экстраполяции.

Понятие прецизионной области углов вводится следующим образом. Из формулы Вульфа–Брэгга  $2d\sin\theta = \lambda$  следует, что погрешность в определении межплоскостного расстояния  $d$ , следовательно, и любых параметров элементарной ячейки, зависит от точности данных о брэгговском угле  $\theta$  и длине волны  $\lambda$ . Многие длины волн характеристического излучения известны с погрешностью  $0,0005\%$ , так что периоды решетки не могут быть определены с точностью, превышающей точность измерения длины волны. После дифференцирования формулы Вульфа–Брэгга получим

$$\frac{\Delta d}{d} = \operatorname{ctg}\theta \cdot \Delta\theta, \quad (8.22)$$

т.е. относительная погрешность в определении межплоскостного расстояния  $|\Delta d/d|$  уменьшается с увеличением угла дифракции  $\theta$ . Область углов  $\theta > 60^\circ$  называют *прецизионной*. Увеличение точности достигается уменьшением случайных погрешностей измерений угла  $\theta$ . Кроме случайных, существуют



также систематические погрешности, для их устранения необходимо определить источники этих погрешностей и провести экстраполяцию полученных результатов к углам  $\theta = 90^\circ$ .

### 8.9 Обработка экспериментальных результатов

Любая физическая величина является случайной величиной, зависящей от многих факторов, поэтому каждое измерение дает, вообще говоря, отличное от других значение этой величины. Получение истинного значения невозможно, мы можем только указать, насколько полученный результат близок к истинному значению, т.е. определить точность измерений. Для этого вместе с полученным результатом (некоторой оценкой истинного значения) приводится приближенная ошибка измерения. Значение этой ошибки определяется точностью приборов, методикой измерений, а также требуемой нами вероятностью нахождения измеряемой величины в указанных пределах. Ошибки можно разделить на три группы – *случайные, систематические и грубые*. Систематической называется ошибка, которая не изменяется в процессе измерения (или серии измерений). Значение случайных ошибок изменяется, причем в каждом измерении в равной степени возможны как положительные, так и отрицательные отклонения величины. Под грубой ошибкой измерения понимается ошибка, существенно превышающая ожидаемую при данных условиях. Она может быть сделана вследствие сбоя аппаратуры, неверной отсчета и записи показаний прибора и т.п. Для устранения грубых ошибок необходимо соблюдать аккуратность и тщательность в работе, постоянно контролировать измерительные приборы. Случайные ошибки, в отличие от систематических и грубых, всегда присутствуют при измерениях. Оценить и в какой-то степени учесть случайные ошибки можно проведением повторных измерений, что совершенно не приемлемо для систематических ошибок. Поэтому систематические ошибки существенно опаснее случайных. Общих правил по выявлению и устранению систематических ошибок не существует. В какой-то степени уберечься от систематических ошибок можно, тщательно продумывая методику эксперимента и выбирая качественные, хорошо проверенные приборы.

*Генеральной совокупностью* называют совокупность всех мыслимых наблюдений, которые могли бы быть сделаны при данном комплексе условий. Результаты ограниченного ряда наблюдений  $x_1, x_2, \dots, x_n$  случайной величины  $X$  можно рассматривать как выборку из данной генеральной совокупности. Число наблюдаемых значений  $n$  определяет объем этой выборки. Сущность статистических методов и состоит в том, чтобы по некоторой части генеральной совокупности (т.е. по выборке объема  $n$ ) выносить суждения о ее свойствах в целом. Для генеральной совокупности произвольной случайной величины  $X$  введем *функцию распределения*:  $F(x) = P(X < x)$ , где  $x$  – действительное число,  $P$  – вероятность. Функции распределения являются дискретными и непрерывными, в зависимости от типа случайной величины. Далее рассматриваются только непрерывные функции. *Плотностью функции*

распределения случайной величины  $f(x)$  называют производную функции распределения по  $x$ :  $f(x) = \frac{dF}{dx}$ . Произведение  $f(x)dx$  есть вероятность того, что отдельное случайно выбранное значение измеряемой величины окажется в интервале от  $x$  до  $x + dx$ . Отсюда следует, что  $f(x)$  удовлетворяет соотношению:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1 \quad (8.23)$$

Знание закона распределения случайной величины (в виде функции распределения или функции плотности) дает наиболее полную информацию о поведении данной случайной величины. Однако на практике часто можно ограничиться значительно меньшей информацией. Введем среднее значение для данной функции распределения:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot f(x)dx \quad (8.24)$$

Если полное число измерений велико, а систематические ошибки отсутствуют, будем считать, что  $x$  совпадает с истинным значением  $X$ . Ошибка в измеренном значении  $x$  равна  $e = X - x$ . Корень квадратный из среднего квадрата  $e$  обозначается  $\sigma$  и называется *среднеквадратичным* (стандартным) отклонением или *среднеквадратичной* (стандартной) ошибкой. Величина  $\sigma^2$  называется *дисперсией* и определяется соотношением:

$$\sigma^2 = \langle e^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - X)^2 \cdot f(x)dx. \quad (8.25)$$

Среднеквадратичное отклонение служит мерой ширины кривой распределения, разброса результатов измерений. При точных измерениях у кривой распределения имеется узкий максимум вблизи значения  $x = X$ , и величина  $\sigma$  является малой, а при грубых измерениях наблюдается большой разброс результатов относительно  $X$  и  $\sigma$  принимает большие значения. Пусть  $n$  измерений некоторой величины дали значения  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . В качестве наилучшего значения случайной величины берется среднее

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (8.26)$$

Если вся совокупность измеренных значений характеризуется некоторым распределением со среднеквадратичным значением  $\sigma$ , то мерой ошибки среднего значения является  $\sigma_{\text{ср}}$  – среднеквадратичная ошибка среднего:

$$\sigma_{cp} = \frac{\sigma}{\sqrt{T}}$$

Величина  $\sigma$  зависит только от точности отдельных измерений и не зависит от их числа, в то время как величину  $\sigma_{cp}$  можно уменьшить путем увеличения  $n$ . Приведенные формулы справедливы при непосредственном измерении случайной величины. В большинстве экспериментов измеряются величины, являющиеся функциями исследуемой случайной величины. Пусть  $X$  – исследуемая случайная величина (имеющая в общем случае размерность  $m$ ), а  $Y$  – функция от этой величины, значения которой измеряются. Тогда среднеквадратичная ошибка  $i$ -го измерения  $y_i$  связана со среднеквадратичными ошибками  $x_i$  соотношением:

$$\sigma(y_i) = e_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{dy_i}{dx_i}\right)^2 \cdot \sigma^2(x_i)} \quad (8.27)$$

Частные производные в этой формуле берутся в точках  $\bar{x}_j$ . Приведенная формула выполняется тем точнее, чем точнее зависимость  $Y$  от  $X$  вблизи окрестности  $X$  описывается линейной зависимостью. Значение  $\sigma$ , как правило, неизвестно – оно определяется распределением всех возможных значений случайной величины  $x$ , а из эксперимента можно получить только ограниченную выборку ее значений объемом  $n$ . Для выборки вводится понятие выборочного среднеквадратичного отклонения  $s$  по следующей формуле:

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2. \quad (8.28)$$

где  $x_i$  – результат  $i$ -го измерения. Можно показать, что оценка среднеквадратичной ошибки среднего имеет вид:

$$\sigma_{cp} = \frac{s}{\sqrt{n-1}} \quad (8.29)$$

Приведенные формулы для наилучшей оценки случайной величины и ее ошибки справедливы в том случае, если случайная величина подчиняется нормальному или гауссовскому распределению

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x-X}{2\sigma^2} \right)^2 \right]. \quad (8.30)$$

Хотя точный вид распределения измеряемой непрерывной случайной величины, как правило, неизвестен, почти всегда можно считать его гауссовым. Это следует из предположения о том, что в каждом результате измерения проявляется большое число независимых ошибок, малых, но конечных, примерно равных по величине и с равной вероятностью принимающих как

положительные, так и отрицательные значения (т.е. выполнены условия так называемой центральной предельно теоремы). Полнота теоретических исследований, относящихся к нормальному закону, а также сравнительно простые математические свойства делают его наиболее привлекательным и удобным в применении. Поэтому даже в случае отклонения исследуемых экспериментальных данных от нормального закона существует, по крайней мере, два пути его целесообразного применения:

а) использовать его в качестве первого приближения, при этом нередко оказывается, что такое допущение дает достаточно точные с точки зрения конкретных целей исследования результаты;

б) подобрать такое преобразование исследуемой случайной величины, которое видоизменяет исходный «ненормальный» закон распределения, превращая его в нормальный.

### **Контрольные вопросы**

1. Какими волновыми свойствами обладают рентгеновские лучи?
2. Какими корпускулярными свойствами обладают рентгеновские лучи?
3. В чем различие абсолютного и кристаллографического ангстрема?
4. Каковы особенности преломления рентгеновских лучей?
5. Чему равен критический угол полного внешнего отражения рентгеновских лучей?
6. В чем заключается метод рентгеновской диагностики плазмы?
7. Покажите ход лучей, соответствующих разным порядкам отражения от одной и той же плоскости (hkl)?
8. Запишите формулу Вульфа–Брэгга с поправкой на преломление.
9. В чем различие циклотронного и синхротронного излучений?
10. Каковы свойства рентгеновского синхротронного излучения?
11. В чем отличие томсоновского и рэлеевского упругого рассеяния?
12. В чем заключается обратный комптон-эффект?
13. Какие особенности зависимости интенсивности непрерывного рентгеновского спектра от силы тока и материала анода рентгеновской трубки?
14. Из каких линий состоит характеристический рентгеновский спектр  $K$ -серии?
15. Получите выражение для оптимального напряжения на рентгеновской трубке при работе на характеристическом излучении  $K$ -серии.
16. Как выглядит аналитическая форма закона Мозли?
17. В чем заключается дипольное правило отбора для основных линий характеристического спектра?
18. От чего зависит энергетическая полуширина рентгеновской спектральной линии?
19. Как выглядит график зависимости выхода оже-электронов от атомного номера  $Z$ ?
20. Какие существуют способы возбуждения характеристического рентгеновского излучения?

21. Каковы особенности оптических, рентгеновских и мессбауэровских  $\gamma$ -спектров?

## 9. Метод рентгеноспектрального анализа

**Введение.** Рентгеноспектральные методы определения химического состава веществ и материалов занимают ведущее положение среди других методов современной аналитической химии. Постоянное совершенствование методов рентгено-спектрального анализа (РСА) и аппаратуры позволяет расширять области его применения. Существуют три основных метода рентгеноспектрального анализа: *эмиссионный*, в котором исследуемое вещество подвергается воздействию ускоренных заряженных частиц (электронов или ионов) и возбуждается рентгеновское излучение; *абсорбционный*, в котором рентгеновское излучение с известным энергетическим спектром  $I(\lambda)$  пропускают через образец и определяют длины волн, где наблюдаются характерные «скачки» поглощения для химических элементов; *флуоресцентный*, когда исследуемое вещество испускает вторичное (флуоресцентное) излучение при облучении его первичным рентгеновским излучением, как правило, от рентгеновской трубки. В силу простоты условий измерений последний метод нашел широкое применение для количественного анализа примесей и легирующих элементов в различных матрицах.

### 9.1. Физические основы метода

В рентгенофлуоресцентном методе анализа (РФА) качественный и количественный анализы ведутся по наиболее сильным линиям вторичного рентгеновского спектра (спектра рентгеновской флуоресценции). Методом РФА могут изучать как твердые, так и жидкие образцы. Диапазон определяемых элементов – от бора до урана. Диапазон определяемых содержаний – от 0,0001 до 100 ат.%. Точность количественных определений достигает в лучших условиях 0,3 отн.%. Диапазон длин волн рентгеновского излучения по порядку величины соответствует межатомным расстояниям в кристаллических решетках.

Возникновение рентгеновских спектров происходит следующим образом. При бомбардировке вещества пучком ускоренных заряженных частиц или фотонов высокой энергии с одной из внутренних электронных оболочек атома вырывается электрон и удаляется из атома. Образовавшаяся вакансия заполняется электроном, переходящим с одной из внешних оболочек. Разница в той энергии, которую электрон имел на внешней оболочке, и в той, которую он имеет, перейдя на внутреннюю оболочку, может быть освобождена из атома путем испускания рентгеновского фотона. Если электроны вырываются с *K*-оболочки, то при заполнении вакансий возникает *K*-серия излучения. Если электроны вырываются с *L*-оболочки, то возникает *L*-серия рентгеновского спектра, и т. д. Появление *K*-серии обязательно сопровождается появлением остальных серий, так как частицы или фотоны, энергия которых достаточна

для ионизации *K*-оболочки, ионизируют и внешние оболочки атома. Диаграмма наиболее сильных рентгеновских линий, используемых в РСА, показана на рис. 9.1 .

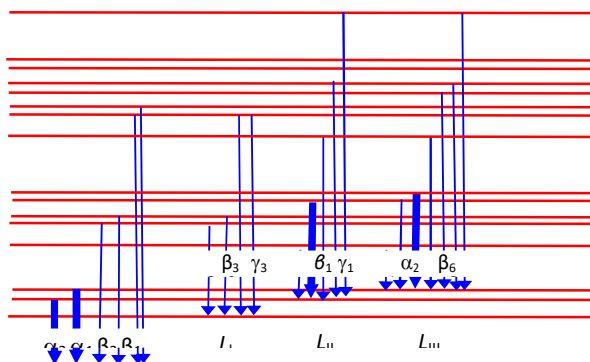


Рис. 9.1 Диаграмма радиационных переходов орбитальных электронов.

Анализ химического состава вещества проводится по характеристическим рентгеновским спектрам, структура которых обусловлена энергетическим состоянием электронов в атоме. Рентгеновские спектры состоят из серий, обозначаемых буквами *K*, *L*, *M*, *N*, *O*. Каждая серия состоит из линий, обозначаемых в порядке возрастания частоты излучения  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д., которые, в свою очередь, имеют цифровые индексы ( $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta 1}$ ,  $K_{\beta 2}$ ,  $K_{\beta 3}$ ,  $L_{\alpha 1}$ ,  $L_{\alpha 2}$ ,  $L_{\beta 1}$  и т.д.).

Английский физик Мозли в 1913 г. установил связь между длиной волны линий рентгеновского спектра и атомным номером возбуждаемого элемента, которую можно определить следующим образом. Пусть энергия электрона на *i*-й оболочке с главным квантовым числом  $n_i$  равна:

$$E_i = \frac{8\pi^6 M e^4}{h^2} \cdot \frac{F^2}{n_i^2} \quad (9.1)$$

где  $F$  — эффективный заряд атома. Энергия  $\epsilon_\nu$  рентгеновского кванта с частотой  $\nu$  будет определяться разностью энергий  $E_i$  начального и  $E_j$  конечного уровней:

$$\epsilon_\nu = h\nu = \Delta E = E_i - E_j \quad (9.2)$$

Полагая, что эффективный заряд атома равен его атомному номеру  $Z$ , уменьшенному на некоторую постоянную экранирования  $\sigma$ , получим выражение закона Мозли:

$$\sqrt{\nu} = \text{Const}(Z - \sigma). \quad (9.3)$$

Учитывая, что длина волны связана с частотой соотношением:

$$\lambda = \frac{hc}{\nu} \quad (9.4)$$

закон Мозли можно записать для длины волны в виде:

$$\lambda = \frac{const}{(z-\sigma)^2}. \quad (9.5)$$

В частности, для  $K_{\alpha i}$ -линии можно записать соотношение:

$$\lambda_{\alpha i} = \frac{1,21 \cdot 10^{-6}}{(z-1)^2}, \text{ нм} \quad (9.6)$$

Закон Мозли позволяет установить однозначную связь между измеренными длинами волн (энергиями) линий и атомными номерами элементов, и поэтому он лежит в основе качественного рентгеноспектрального анализа. Относительная интенсивность линий в серии определяется вероятностью соответствующих переходов электронов между энергетическими уровнями. Относительную интенсивность линий характеризуют статистическим весом. Для количественного анализа используют наиболее «яркие» линии спектра. В качестве аналитических чаще всего используются  $K_{\alpha 1}$  линии для элементов с атомными номерами  $Z < 50$ , для элементов с более высокими номерами используются  $L_{\alpha i}$ - и  $L_{\beta i}$ -линии, так как для возбуждения  $K$ -серии тяжелых элементов требуется высокий ускоряющий потенциал (до 100 кВ и более), обеспечить который технически трудно.

**Выход флуоресценции.** Переходы электронов между оболочками, сопровождающиеся излучением рентгеновского фотона, называются *радиационными*. Существует и другой механизм освобождения атома от избыточной энергии, полученной при ионизации, который заключается в том, что с одной из внешних оболочек испускается электрон, уносящий избыток энергии, – *оже-электрон*. Таким образом, радиационные и безрадиационные переходы – это процессы конкурирующие. Вероятность радиационного перехода на  $K$ -уровень носит название *выхода флуоресценции  $K$ -уровня* и равна:

$$p_k = \frac{n_k^{irr}}{n_k}, \quad (9.7)$$

где  $n_k^{irr}$  – число ионизации, сопровождающихся радиационным переходом;  $n_k$  – общее число ионизации  $K$ -уровня. Вероятность безрадиационного перехода характеризуется величиной оже-выхода  $p_{ak}$ , причем  $p_k + p_{ak} = 1$ . Для более высоких  $L$ - и  $M$ -уровней определение выхода флуоресценции осложняется безрадиационными переходами между подуровнями (переходами Костера–Кронига), которые приводят к перераспределению первично возникших вакансий на подуровнях.

Средний выход флуоресценции для сложных уровней атомной константой не является, так как число первичных вакансий зависит от условий возбуждения атомов. Вместе с тем использование среднего выхода флуоресценции для  $L$ - и  $M$ -уровней удобно при приближенных расчетах. Для

расчёта величины выхода флуоресценции можно использовать приближённую формулу:

$$\langle p \rangle = \frac{Z^4}{(\alpha + Z^4)}, \quad (9.8)$$

где  $\alpha$  – для К-, L-, М-переходов равна соответственно:

$$\alpha_K = 1,06 \cdot 10^6; \alpha_L = 1,0 \cdot 10^8; \alpha_M = 1,4 \cdot 10^9.$$

На выход флуоресценции К-оболочек легких элементов оказывает влияние химическая связь. Например,  $p_K$  для кислорода в соединениях  $O_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  равен соответственно 0,0073; 0,0094 и 0,0131. На выход флуоресценции К-оболочки влияет многократная ионизация L-оболочек. Величина  $p_K$  быстро увеличивается с ростом числа вакансий в L-оболочке. Например, для неона при изменении числа вакансий от 0 до 6 величина  $p_K$  имеет соответственно значения

$$p_K = 0,018; 0,019; 0,022; 0,031; 0,054; 0,099; 0,166.$$

**Поглощение рентгеновских лучей.** Пучок рентгеновских лучей, проходя тонкий слой вещества  $dx$ , ослабляется на величину  $dI/I$ , которая пропорциональна толщине этого слоя:

$$\frac{dI}{I} = -\mu_l dx, \quad (9.9)$$

где  $\mu_l$  – коэффициент пропорциональности – линейный коэффициент ослабления интенсивности излучения. В интегральной форме эта зависимость носит название закона *Бугера–Ламберта–Бэра*:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_l x} \quad (9.10)$$

где  $I_0$  – первоначальное число фотонов;  $I$  – число фотонов после прохождения слоя толщиной  $x$ ; коэффициент  $\mu_l$  характеризует ослабление рентгеновских лучей на единице длины. Для расчетов чаще используется величина массового коэффициента ослабления  $\mu = \mu_l/\rho$ , который характеризует уменьшение числа фотонов единицей массы вещества. Ослабление пучка фотонов обусловлено двумя процессами: *рассеянием и поглощением*, при котором фотон захватывается внутренней оболочкой атома. Таким образом,  $\mu = \tau + \sigma$ , где  $\sigma$  – коэффициент рассеяния;  $\tau$  – коэффициент поглощения, состоящий из суммы частичных коэффициентов поглощения для каждого уровня. Зависимость коэффициентов поглощения от длины волны (рис. 9.2) – это кусочно-непрерывная функция, имеющая разрывы первого рода. При практических расчетах ее аппроксимируют зависимостью  $\tau(\lambda) = c \cdot Z^m \lambda^n$ ,  $m \approx$



4,  $n \approx 3$ . Значения  $s$ ,  $t$  и  $n$  для каждого элемента постоянны только между скачками поглощения. Коэффициент рассеяния представляет собой сумму двух компонентов  $\sigma = \sigma_k + \sigma_{нк}$ , где  $\sigma_k$  и  $\sigma_{нк}$  — соответственно коэффициенты когерентного и некогерентного рассеяния.

Когерентное рассеяние обусловлено упругим взаимодействием фотона со связанными электронами оболочек атомов. При таком столкновении меняется только направление движения фотона, а его энергия и, следовательно, длина волны не изменяются. При некогерентном (комptonовском) рассеянии часть энергии фотона передается одному из слабосвязанных орбитальных электронов, что приводит к увеличению длины волны рассеянного излучения.

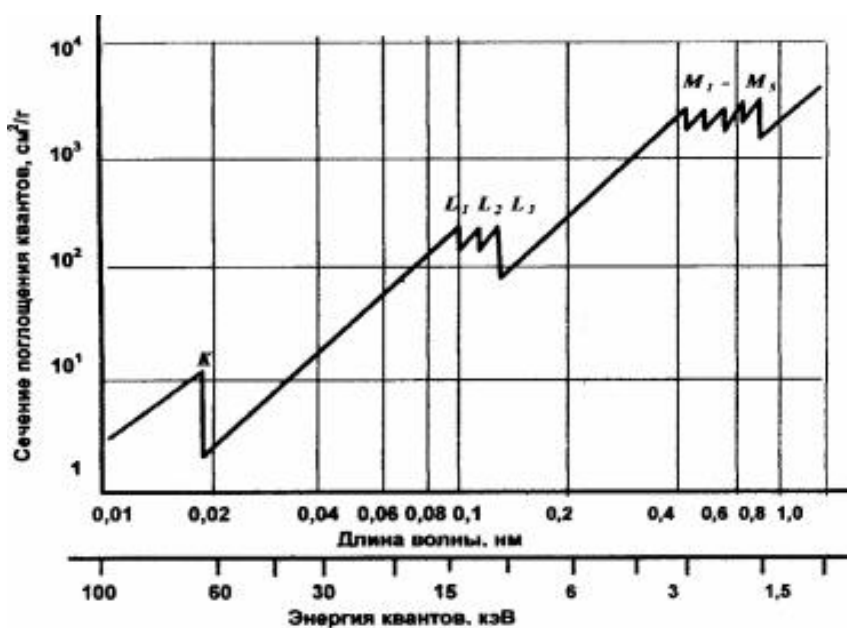


Рис. 9.2. Зависимость массового коэффициента фотоэлектрического поглощения  $\tau$  от энергии (длины волны) квантов для вольфрама.

Связь между энергией первичного и рассеянного под углом  $\theta$  излучения ( $E_0$  и  $E'$ ) выражается формулой:

$$E'(E_0, \theta) = \frac{E_0}{1 + E_0(1 - \cos\theta)/M_e c^2}, \quad (9.11)$$

где  $M_e c^2 = 511$  кэВ ( $M_e$  — масса покоя электрона).

**Интенсивность рентгеновской флуоресценции.** Первичное излучение моноэнергетическое. Вторичные рентгеновские спектры (спектры рентгеновской флуоресценции) обычно возбуждаются при облучении вещества пучком рентгеновского или гамма-излучения. Для случая облучения моноэнергетическим рентгеновским излучением с интенсивностью  $I_0 \lambda$  под углом  $\varphi$  (рис.9.3) с длиной электромагнитной волны  $\lambda$  интенсивность первичного излучения на глубине  $x$  в слое  $dx$  будет равна:

$$I_\lambda(x) = I_{0\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{\mu \rho x}{\sin\varphi}\right) \quad (9.12)$$

где  $\mu_\lambda$  – массовый коэффициент поглощения первичного излучения материалом образца. Число квантов от возбужденных атомов в слое  $dx$ , может быть определено как  $dI_i^* = p_{ji} p_i d_{nji}$ , где  $p_{ji}$  – вероятность возбуждения атомов  $i$ -элемента,  $p_i$  – статистический вес аналитической линии элемента  $I$ ,  $d_{nji}$  – число фотоионизаций  $j$ -уровня атомов элемента  $i$  на пути  $dx/\sin \varphi$ , которое равно произведению сечения фотоионизации  $Q_{qi}$  на число атомов элемента  $i$  в ионизированном объеме:

$$dn_{ji} = C_i Q_i I_\lambda(x) \rho \cdot \frac{N dx}{A_i \sin \varphi}, \quad (9.13)$$

где  $C_i$  и  $A_i$  – концентрация и атомная масса элемента  $i$ , соответственно;  $N$  – число атомов в ионизированном объеме слоя толщиной  $dx$ . Интенсивность вторичного излучения, вышедшего из образца под углом  $\psi$ , равно:

$$dI_i = \exp\left(-\frac{\rho \mu_i x}{\sin \varphi}\right) \cdot dI_i^* \quad (9.14)$$

$\mu_i$  – массовый коэффициент поглощения аналитической линии материала образца. С учетом интенсивности от возбужденных атомов:

$$dI_i = k_i c_i I_\lambda \mu_{\lambda i} \cdot \exp\left(\frac{\mu_\lambda}{\sin \varphi} - \frac{\mu_i}{\sin \psi}\right) \cdot d(\rho x) \quad (9.15)$$

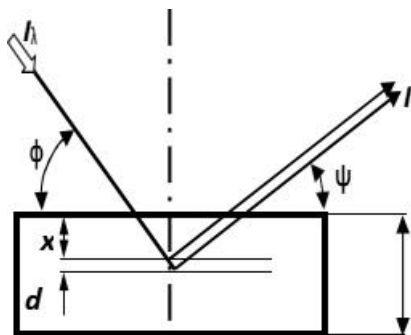


Рис. 9.3. Схема рассеяния первичного излучения  $I_\lambda$  и выхода флуоресцентного излучения  $I_i$  от атомов  $i$ -элемента из слоя  $dx$ , расположенного на глубине  $x$ .

Для бесконечно толстого образца ( $\rho d \rightarrow \infty$ ) интенсивность флуоресцентного излучения равна:

$$I_\lambda = k_i c_i \cdot \frac{I_\lambda \mu_{\lambda i}}{\frac{\mu_\lambda}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i}{\sin \psi}} \quad (9.16)$$

В случае возбуждения флуоресцентного излучения (первичным) тормозным излучением интенсивностью  $I_\lambda$  выход интенсивности аналитической линии может быть определен через интегрирование по длинам волн непрерывного спектра в пределах от  $\lambda_0$  до  $\lambda_{ji}$ :

$$I_i^T = k_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{ji}} \frac{I_{\lambda} \mu_{\lambda i} d\lambda}{\sin\varphi + \frac{\mu_i}{\mu_{\lambda}}} \quad (9.17)$$

При возбуждении характеристическим излучением трубки интенсивность флуоресценции можно вычислить суммированием выражений вида (9.17) по всем линиям первичного спектра:

$$I_i^x = k_i C_i \sum_l \frac{I_l \mu_l}{\sin\varphi + \frac{\mu_l}{\mu_i}} \quad (9.18)$$

На практике спектр излучения трубки представляет собой смесь тормозного и характеристического излучений. При возбуждении смешанным излучением интенсивность флуоресценции равна:

$$I_i = k_i C_i (F_i^y + F_i^x) \quad (9.19)$$

## 9.2 Конструкция рентгеновских спектрометров

Типичная блок-схема кристалл-дифракционного рентгеновского спектрометра приведена на рис. 9.4. Рентгеновская трубка (1) возбуждает характеристическое рентгеновское излучение элементов пробы (4). Вторичное излучение от пробы через коллиматор (5) попадает на кристалл-анализатор (6) с постоянной решетки  $d$  под углом  $\theta$ , обеспечивающим выполнение условия дифракционного отражения Брегга для выделяемой спектральной линии с длиной волны  $\lambda$ . Дифрагированное от кристалла излучение попадает в детектор, преобразующий кванты рентгеновского излучения в электрические импульсы, амплитуда которых пропорциональна энергии квантов.

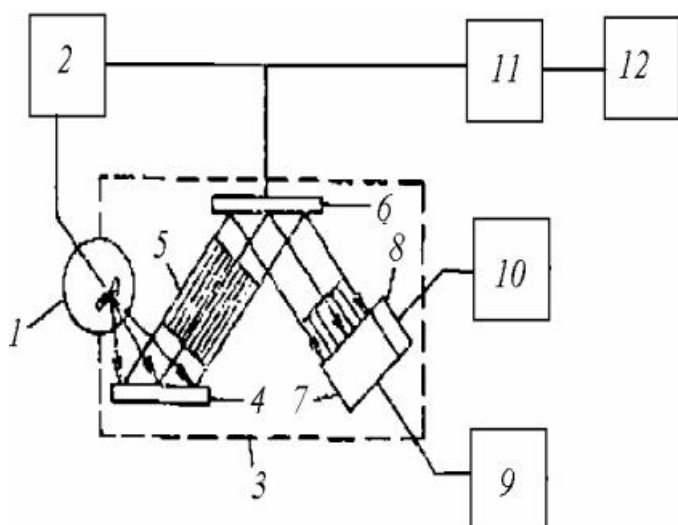


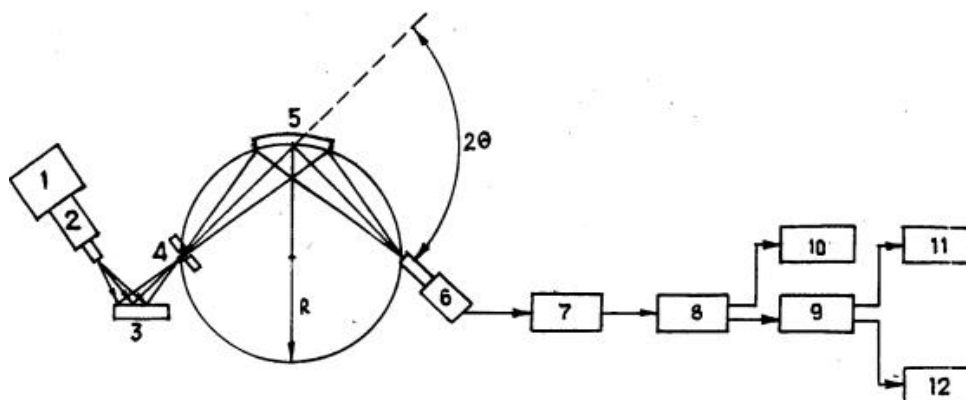
Рис. 9.4. Схема дифракционного рентгеновского спектрометра: 1 – источник рентгеновского излучения; 2 – источник высокого напряжения; 3 – корпус спектрометра; 4 – образец; 5 – коллиматор; 6 – кристалл-анализатор; 7 – детектор излучения; 8 – преобразователь энергии квантов в электрический сигнал; 9 – ПУ электрического сигнала; 10 – спектрометрический усилитель с амплитудной

селекцией; 11 – накопитель импульсов и регистратор положения кристалл-анализатор; 12 – блок вывода информации

Количество зарегистрированных импульсов может быть выведено через блок вывода информации (12) на цифровое табло, цифровая печать или передано в ЭВМ для последующей обработки и расчета содержаний концентрации атомов. В состав спектрометра входят также вспомогательные устройства, предназначенные для ввода образца в спектрометр и вывода из него, вакуумирования рабочего объема и др. Управление аппаратом может осуществляться вручную, от системы автоматического управления, микропроцессора или непосредственно от ЭВМ. В настоящее время широко распространены два основных типа кристалл-дифракционных рентгеновских спектрометров – *сканирующие рентгеновские спектрометры (СРС)* и *многоканальные рентгеновские спектрометры (МРС)*.

Приборы первого типа обычно имеют один спектрометрический канал, последовательно перестраиваемый в процессе анализа на различные аналитические линии. Другой типовой режим работы СРС, используемый при качественном и полуколичественном анализе неизвестных проб, – непрерывное или дискретное сканирование по спектру. Приборы второго типа имеют несколько спектрометрических каналов, каждый из которых настроен на определенную аналитическую линию. В качестве примера на рис. 9.5 представлена рентгенооптическая схема и блок-схема регистрации СРС СПАРК-1. Трубка (2) питается от высоковольтного блока (1). Первичное рентгеновское излучение попадает на анализируемый образец (3). Флуоресцентное (вторичное) излучение элементов анализируемого образца проходит через входную щель (4) и попадает на фокусирующий кристалл-монокроматор (5) из LiF, изогнутый по схеме Иоганссона.

Дифракционные отображения от кристалла-монокроматора фокусируются на приемной щели и регистрируются пропорциональным детектором (6). Для регистрации всего спектрального интервала осуществляется сканирование по углу дифракции  $\theta$  с помощью механизма вращения счетчика.



1 – высоковольтный блок; 2 – рентгеновская трубка; 3 – анализируемый образец; 4 – входная щель спектрометра; 5 – кристалл-монокроматор; 6 – пропорциональный детектор; 7 – усилитель амплитуды; 8 – амплитудный дискриминатор; 9 – пересчетное устройство; 10 – интенсивметр; 11 – электронное табло; 12 – автоматический потенциометр

Рис. 9.5 Схема спектрометра СПАРК-1

Сканирование может быть ручным и автоматическим с приводом от двигателя. Возникающие на выходе детектора импульсы тока после усилителя (7) поступают в амплитудный дискриминатор (8) и далее на пересчетное устройство (9) или на интенсивметр (10). С пересчетного устройства 9 информация выводится на цифровое электронное табло (11) или параллельно она может быть зарегистрирована на автоматическом потенциометре (12).

Кроме кристалл-дифракционных рентгеновских спектрометров на практике широкое распространение получили бездифракционные приборы. В этих спектрометрах отсутствуют кристаллдифракционные диспергирующие элементы (кристаллы-анализаторы). Спектральная избирательность приборов обеспечивается либо детекторами с высоким энергетическим разрешением, либо с помощью фильтров, излучателей или других вспомогательных устройств. Современный бездисперсионный рентгеновский анализатор позволяет проводить количественный рентгеноспектральный анализ одновременно на нескольких (от 4–6 до 24 и более) заранее выбранных химических элементах в известной матрице в диапазоне концентраций от  $10^{-3}$  до 100 ат. %.

Каждый из каналов работает следующим образом (рис. 9.6). Первичное излучение  $I_\lambda$  от рентгеновской трубки (1) попадает на изучаемый образец (2). Возникающее вторичное излучение от образца  $I_i$  и рассеянное первичное  $I_\lambda^*$  проходят через фильтр-1 ( $I_{\phi 1}$ ), где выполняется условие  $I(\lambda) \rightarrow 0$  при  $\lambda < \lambda_{\phi 1}$  и  $\lambda_i > \lambda_{\phi 1}$ . На фильтре-2 излучение  $I_{\phi 1}$  рассеивается и попадает на детектор (5). Материал фильтра-2 подобран таким образом, что  $\lambda_i < \lambda_{\phi 2}$ , и излучение от определяемого элемента  $I_i^*$  может возбуждать вторичное излучение от фильтра-2, тем самым повышая интенсивность потока рентгеновских квантов

$I_{\Phi 2}$  на детекторе. Большинство современных бездисперсионных анализаторов оснащается эффективными источниками рентгеновского излучения с круговой симметрией, что позволяет значительно увеличить число каналов спектрометра и повысить стабильность энергетического спектра первичного излучения.

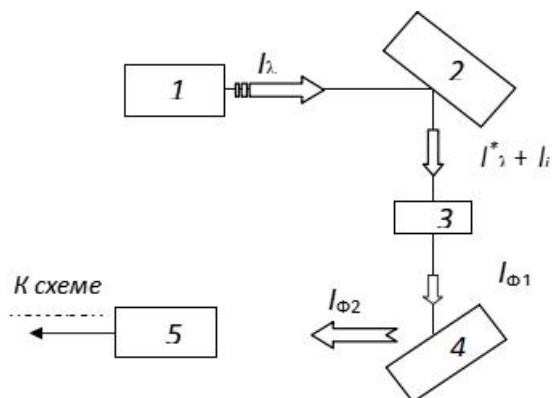


Рис. 9.6. Принципиальная схема канала многоканального бездисперсионного рентгеновского спектрометра: 1 – источник рентгеновского излучения; 2 – изучаемый образец; 3 – фильтр-1; 4 – фильтр-2; 5 – детектор излучения

Спектрометры рентгеновского излучения подразделяются на приборы с дисперсией по длинам волн и с дисперсией по энергии. Дисперсионный метод измерений по длинам волн основан на использовании кристаллов с различными межплоскостными расстояниями. Кристаллическими монохроматорами служат фторид лития, кварц, стеарат свинца и др. В одной из конструкций в процессе анализа возможна смена кристаллов без нарушения вакуума. В качестве диспергирующего элемента применяются также дифракционные вогнутые решетки с числом плотности до 1200 штрихов на миллиметр. Дифракционные углы, ограниченные геометрическими размерами элементов спектрометра, в зоне генерации излучения лежат в пределах 20–120°.

На рис. 9.7 изображена схема рентгеновского спектрометра рассматриваемого типа. Для выполнения условия фокусировки мишень, кристаллы-монохроматоры и детекторы излучения должны располагаться на одной окружности (круге Роуланда). Зондоформирующая линза в установках с использованием метода РМА отличается значительной асимметрией, что позволяет эффективнее регистрировать излучение. Однако вследствие темновых токов уровень шумов в них высок. Это вызывает необходимость их охлаждения в криостатах с жидким азотом. Схема измерений также усложняется, так как к детектору требуется предусилитель, многоканальный амплитудный анализатор, системы обработки импульсов и учета фона в регистрирующей системе.

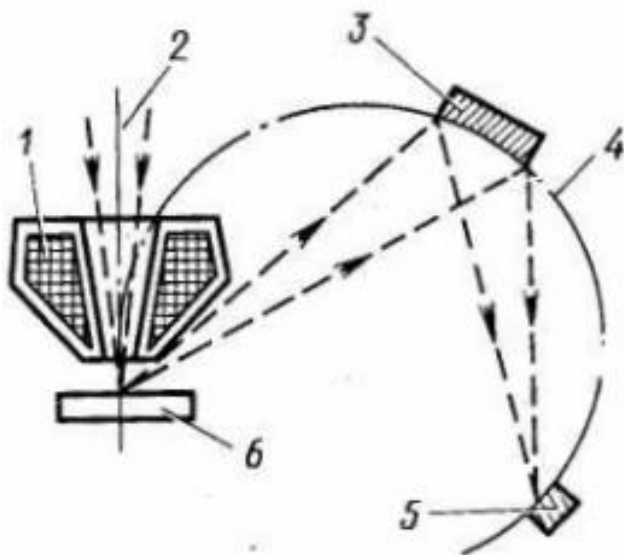


Рис. 9.7 Схема спектрометра рентгеновского излучения с дисперсией по длинам волн: 1 – зондоформирующая линза; 2 – электронный пучок; 3 – кристалл-монокроматор; 4 – круг Роуланда; 5 – детектор; 6 – изучаемый образец.

Во втором – энергодисперсионном методе регистрации рентгеновского излучения используют твердотельные детекторы (рис. 9.8). Они регистрируют количество квантов излучения и их энергию.

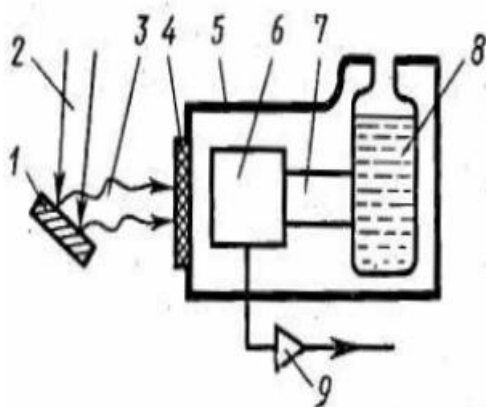


Рис. 9.8 Схемы спектрометров рентгеновского излучения с дисперсией по энергии квантов: 1 – изучаемый образец; 2 – электронный пучок; 3 – рентгеновское излучение от образца; 4 – бериллиевое окно; 5 – корпус спектрометра; 6 – полупроводниковый детектор; 7 – хладопровод; 8 – криостат с жидким азотом; 9 – детектор.

Поэтому если обеспечить счет только квантов с определенной энергией, характеризующей анализируемый элемент, то можно получать количественную информацию, например, о распределении элемента по сканируемой поверхности. Поскольку чувствительность кремниевых детекторов на 2–3 порядка выше газоразрядных и сцинтилляционных, то

энергодисперсионный метод позволяет быстро выполнять анализы всех элементов от магния ( $Z = 12$ ) до ванадия ( $Z = 92$ ), так как не требуется юстировки на круге Роуланда кристаллов-монокроматоров. Многие фирмы в настоящее время выпускают аналитические зондовые устройства с комбинацией нескольких методов диагностики веществ. Например, в одном сканирующем микроскопе могут быть смонтированы системы регистрации как вторичных электронов, так и оже-анализа и рентгеновского микроанализа.

### 9.3 Методы калибровки спектрометров

**Метод внешнего стандарта.** Пусть интенсивность характеристического излучения  $I_i$  от матрицы, содержащей примесные атомы  $i$  элемента с концентрацией  $C_i$ , может быть представлена как  $I_i = k_i C_i F_i$ . Если имеются два образца с близкой концентрацией и один из них является стандартным  $C_{i0}$ , то определяемую концентрацию  $C_i$  можно найти из выражения:

$$C_i = C_{i0} \frac{I_i}{I_{i0}} \cdot \frac{F_{i0}}{F_i}. \quad (9.20)$$

Если стандартный образец подобран по химическому составу близким к анализируемым пробам, то  $F_i \approx F_{i0}$  и  $C_i = C_{i0} \cdot I_i / I_{i0}$ . Таким образом, содержание определяемого элемента можно найти, пользуясь линейной зависимостью. На практике зависимость относительной интенсивности от концентрации строят эмпирически, пользуясь набором образцов, химический состав которых близок к составу анализируемых материалов. Полученный аналитический график описывается квадратичной зависимостью вида

$$C_i = a_0 + a_1 \left( \frac{I_i}{I_{i0}} \right) + a_2 \left( \frac{I_i}{I_{i0}} \right)^2 \quad (9.21)$$

или для узких пределов изменения концентраций линейной зависимостью

$$C_i = a_0 + a_1 \left( \frac{I_i}{I_{i0}} \right) \quad (9.22)$$



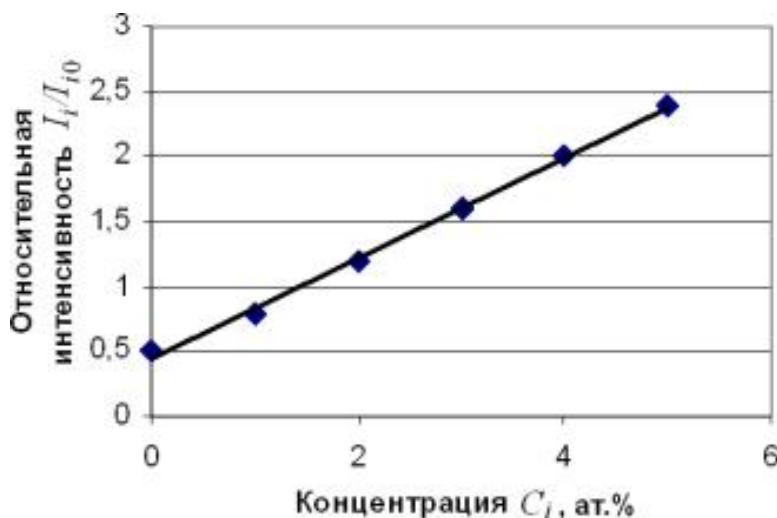


Рис. 9.9. Схема к расчёту концентраций по способу внешнего стандарта.

Коэффициент  $a_1$  определяет наклон аналитического графика  $a_1 = \Delta I / \Delta C$  и численно равен тангенсу угла наклона прямой относительно оси абсцисс (рис. 9.9), а коэффициент  $a_0$  связан, прежде всего, с полнотой учета фона и стабильной работой регистрирующей аппаратуры в процессе измерений.

**Метод внутреннего стандарта.** Согласно (9.16), для аналитической линии определяемого элемента  $I_i = k_i C_i F_i$ . Введем в пробу некоторый элемент сравнения  $j$ , для которого верно  $I_j = k_j C_j F_j$ . Если элемент сравнения выбран так, что  $F_i \approx F_0$ , то искомая концентрация может быть определена как

$$C_i = C_j \frac{I_i}{I_j} \cdot \frac{k_j}{k_i} \quad (9.23)$$

Предварительно установив отношение  $(k_j/k_i)$  из (9.23), можно найти искомую концентрацию. Выполнение условия (9.22) чаще всего обеспечивают, выбирая в качестве элемента сравнения небольшие количества элемента с атомным номером, близким к атомному номеру определяемого элемента. Зависимость (9.23) обычно строят эмпирически на приготовленных предварительно калибровочных образцах. Градуировочный график может быть описан квадратичной зависимостью в виде:

$$C_i = a_0 + a_1 \left( \frac{I_i}{I_{i0}} \right) + a_2 \left( \frac{I_i}{I_{i0}} \right)^2, \quad (9.24)$$

а также линейной зависимостью следующего вида для более узкого диапазона концентраций:

$$C_i = a_0 + a_1 \left( \frac{I_i}{I_{i0}} \right) \quad (9.25)$$

Большим преимуществом способа внутреннего стандарта является его независимость от наличия стандартных образцов. К недостаткам способа следует отнести трудоемкость введения элемента сравнения в каждый анализируемый образец и приблизительное выполнение условия  $I_j \approx k_j C_j F_j$ .

## 9.4 Рентгеновский фазовый анализ

*Фазовым анализом* называется установление наличия фаз в исследуемом образце, их идентификация (качественный анализ) и определение относительного содержания фаз (количественный анализ).

**Качественный фазовый анализ.** Качественный рентгеновский фазовый анализ строится на следующих принципах:

- каждое кристаллическое вещество характеризуется своим, вполне определенным дифракционным спектром;
- смесь веществ дает спектр, являющийся суперпозицией спектров этих индивидуальных веществ.

Измеренные относительные интенсивности линий и определенные по рентгенограмме межплоскостные расстояния называются *рентгеновской характеристикой вещества*. Самые сильные линии данного вещества называют *реперными*. Они исчезают на рентгенограмме последними, если содержание данной фазы в образце уменьшается. По реперным линиям обычно и выявляют фазы. Минимальное количество вещества, при котором еще заметны реперные линии, определяет чувствительность фазового анализа. Чувствительность качественного фазового анализа зависит от интенсивности дифракционных линий, которые дает на рентгенограмме исследуемое вещество. Как известно, интенсивность линий для порошкового образца определяется соотношением:

$$I_{hkl} = I_0 n^2 \lambda^3 \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot F^2(H) \cdot e^{-2M} \cdot A(\mu, \theta) \cdot V \cdot M_{hkl} \quad (9.26)$$

Таким образом, чувствительность определяется относительной интенсивностью линий разных фаз в образце. Относительная интенсивность линий зависит от множителя повторяемости  $M_{hkl}$ , структурного множителя  $F_2(H)$ , рассеивающей способности входящих в состав фазы атомов и соотношения между коэффициентами поглощения фаз, составляющих образец. Чем выше симметрия кристаллической структуры фазы, тем большие значения могут иметь множители повторяемости, тем выше интенсивность линий на рентгенограмме и чувствительность анализа. Для кубических решеток множитель повторяемости может достигать максимального значения ( $M_{hkl} = 48$ ). Поэтому фазы с такой решеткой можно обнаружить при сравнительно малом ее содержании. Так, остаточный аустенит с ГЦК решеткой в стали можно выявить при содержании его порядка 1%, а цементит (ромбическая сингония) – лишь около 10%. Из-за разности в структурных множителях  $\gamma$ -Fe (ГЦК решетка, 4 атома на ячейку) можно выявить при содержании в четыре раза меньшем, чем  $\alpha$ -Fe (ОЦК решетка, 2 атома на ячейку), поскольку:

$$\frac{|F|_{\gamma-Fe}^2}{|F|_{\alpha-Fe}^2} = 4.$$

Интенсивность рассеянных рентгеновских лучей тем выше, чем больше атомный номер рассеивающего элемента. Поэтому фазу с большими атомными

номерах входящих в нее элементов можно выявить при малом ее содержании в смеси с фазами, состоящими из легких элементов, которые имеют к тому же низкие коэффициенты поглощения. Наоборот, фазу с малым атомным номером (с низкой рассеивающей способностью) в смеси с сильно поглощающими фазами (состоящими из тяжелых элементов) можно выявить лишь при сравнительно большом содержании. Так, в смеси вольфрама ( $Z = 74$ ) с медью ( $Z = 29$ ) линии вольфрама обнаруживаются при его минимальном содержании около 0,1%, а линии меди – не менее 1%.

Чувствительность метода зависит также от факторов, вызывающих уширение рентгеновских линий. Размытые линии выявить сложнее, чем резкие, поэтому наличие микроискажений или дисперсных кристаллов (менее 0,1 мкм) снижает чувствительность. Ухудшает чувствительность также крупнозернистость образца, приводящая к точечному строению линий рентгенограммы и, следовательно, к снижению точности промера расстояний между линиями. Вращением образца иногда удается избавиться от пунктирных линий.

В зависимости от того, какие из перечисленных факторов действуют в большей или меньшей степени в каждом конкретном случае, чувствительность рентгеновского фазового анализа для разных образцов может составлять величину от десятых долей до десятка процентов. Чувствительность качественного фазового анализа может быть повышена улучшением техники рентгеновской съемки и соответствующей подготовкой анализируемого образца. Применение дифрактометров также приводит к повышению чувствительности фазового анализа. Это связано с тем, что при фокусировке по Брэггу – Брентано рассеянные лучи не фокусируются, и поэтому уровень фона здесь значительно ниже, чем при фотографическом методе регистрации. При фазовом анализе с использованием дифрактометра предпочтительной является схема записи по точкам, позволяющая выделить очень слабые линии, которые обычно не выявляются при непрерывной записи дифрактограммы.

Уровень фона на рентгенограмме или дифрактограмме можно уменьшить оптимальным подбором напряжения на рентгеновской трубке. Так, для трубки с медным анодом оптимальное напряжение составляет 25 – 30 кВ, для хромового анода – 25 кВ. Чувствительность метода также повышается при правильном приготовлении образца. Перед съемкой целесообразно проводить химическую очистку анализируемых порошков от загрязнений. При съемке шлифов из сталей или сплавов химическое или электрохимическое травление позволяет обогатить поверхность образца карбидами или интерметаллидами, так как при соответствующем подборе травителя растворяется матрица и остаются частицы определяемой фазы.

Если объемная доля анализируемой фазы находится на границе или ниже чувствительности метода, эту фазу необходимо выделить из образца, растворяя основу сплава. Наиболее часто используют анодное растворение (образец служит анодом) в электролите, который подбирают так, чтобы, растворяя матрицу, он в то же время не реагировал с анализируемой фазой. Анодное

растворение используют, в частности, при анализе неметаллических включений в стали, где их объемная доля всегда велика.

**Методика качественного фазового анализа.** Если образец однофазный, то определение этой фазы представляется простой задачей. Сложность определения возрастает с увеличением числа химических соединений, составляющих образец. Для проведения качественного фазового анализа часто пользуются картотеккой ASTM-JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). На карточке указываются химическая формула соединения, а также пространственная группа, периоды элементарной ячейки, межплоскостные расстояния и индексы дифракционных линий. Должны быть приведены полный перечень линий данного вещества и их относительные интенсивности, а также условия съемки рентгенограммы. Могут быть включены также такие физические характеристики, как плотность, цвет, оптические свойства. В верхней части карточки должны быть указаны межплоскостные расстояния  $d$  трех самых сильных линий и их относительные интенсивности, а также линия с наибольшим межплоскостным расстоянием. Обязательно указывается цитируемый литературный источник.

Картотека имеет несколько указателей. В алфавитном указателе по алфавиту перечислены все вещества, имеющиеся в картотекке (отдельно органические и неорганические), номер соответствующей карточки и три наиболее сильные линии. В другом указателе все имеющиеся вещества перечислены в порядке убывания межплоскостных расстояний, которые разбиты на группы и подгруппы по величине  $d$  вторых и третьих линий. Наконец, имеется указатель Финка, в котором приводятся данные по восьми наиболее интенсивным линиям каждой фазы. Относительные интенсивности обычно не приводятся.

Каждое вещество записано в восьми различных местах указателя. В первой записи  $d$  расположены слева направо в порядке убывания. В других записях они приводятся в порядке циклической перестановки. Как и в прежнем указателе, эти совокупности значений  $d$  разбиты на группы и подгруппы. Идентификацию вещества ведут по наибольшему значению  $d$  рентгенограммы, по которому находят группу Финка. В этой группе проводят систематический поиск, используя каждое из значений  $d$  (в порядке их убывания) в качестве второй линии. В случае неудачи за наибольшее значение принимают другое  $d$ , и операцию повторяют до полной идентификации вещества.

В последнее время, с учетом повсеместного применения компьютеров, картотека приняла вид электронной базы данных с развитой системой поиска информации по различным критериям. Следует отметить, что идентификацию вещества по картотекке ASTM-JCPDS нельзя проводить независимо от других методов, таких, как химический и спектральный анализы. Это объясняется тем, что различные вещества могут давать одинаковые рентгенограммы.

К сожалению, справочные таблицы не содержат данных о наборе межплоскостных расстояний фазы (твёрдого раствора) с широкой областью гомогенности. В этом случае для индцирования фазы следует,

проиндицировав рентгенограмму, найти периоды решётки и сопоставить их с табличными значениями для фазы с граничными концентрациями.

Очень часто бывает, что в картотеке отсутствуют карточки веществ, которые встречаются в практике некоторых лабораторий. Кроме того, при исследовании новых диаграмм состояния обнаруживают ещё не исследованные фазы. В этом случае рентгеновская лаборатория сама должна получить необходимые эталонные рентгенограммы. Такие рентгенограммы удобно представить в виде графиков, на которые нанесены дифракционные линии, причем интенсивность этих линий  $I$  выражена в условной пятибалльной шкале – так называемые «штрих-диаграммы». Абсциссой на этих графиках является значение  $d$  или, если используется одно излучение, угол  $\theta$  (рис. 9.10).

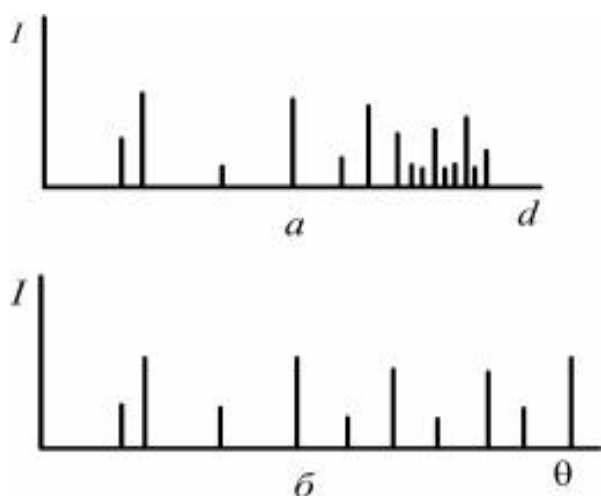


Рис.9.10. Графическое изображение рентгенограммы – распределение интенсивности в зависимости от межплоскостного расстояния  $d$  (а) и от угла  $\theta$ (б).

При проведении качественного анализа рентгенограмму исследуемого образца также изображают в виде аналогичного графика. Затем сравнивают спектр линий исследуемого вещества с линиями эталонных веществ. При сравнении линий обращают внимание на то, что соотношение интенсивностей линий для данной фазы должно сохраниться, даже если она находится в смеси. Если обнаружено совпадение сильной линии образца с сильной линией эталона, то такое же совпадение должно быть и для остальных линий образца. Если слабая линия образца совпадает с сильной линией эталона, то это означает низкое содержание данной фазы в образце, и некоторые ее более слабые линии могут вообще не присутствовать на рентгенограмме. Возможен случай наложения линий двух различных фаз, при этом на рентгенограмме исследуемого образца такая линия будет более сильной, чем на рентгенограмме эталонного образца.

**Количественный фазовый анализ.** Количественный фазовый анализ основан на том, что интенсивность дифракционных линий данной фазы пропорциональна её объёмной доле в образце. Поскольку измерение абсолютной интегральной интенсивности линии является сложной задачей, для проведения количественного анализа сравнивают интенсивности линий двух фаз (по одной линии от каждой фазы) или линию анализируемой фазы с линией одновременно снимаемого эталонного вещества. Сравнимые линии

называют *аналитическими*. В качестве аналитической обычно выбирают самую интенсивную линию фазы, если на неё не накладываются линии от других присутствующих в образце фаз. Для проведения количественного фазового анализа, связанного с измерением интенсивности линий, целесообразно использовать рентгеновские дифрактометры. Существует много разновидностей методов рентгеновского количественного фазового анализа, описанных в специальной литературе.

*Метод внутреннего стандарта.* Метод применим только для порошковых образцов. К анализируемому порошку добавляют известное количество порошка стандартного вещества. В качестве стандарта используют порошки химически стабильных веществ с кубической решеткой, дающие на рентгенограммах интенсивные и узкие линии. Желательно, чтобы линии стандарта и фазы не накладывались на линии анализируемой смеси. После тщательного перемешивания определяют отношение интенсивности аналитических линий анализируемой фазы и стандарта. Пользуясь предварительно построенным графиком для двухфазной смеси фазы и стандарта в координатах  $\frac{I_{\text{фаз}}}{I_{\text{ст}}} = f(p_{\text{фаз}}/p_{\text{ст}})$ , можно найти отношение их объёмных долей, а зная  $p_{\text{ст}}$ , окончательно определить  $p_{\text{фаз}}$ . Недостатком метода внутреннего стандарта является то, что добавление эталонного вещества приводит к разбавлению определяемых фаз, следовательно, к снижению чувствительности и точности анализа количества фазы при ее малом содержании.

*Метод внешнего стандарта.* Если анализируемый образец нельзя превратить в порошок, то определяют интенсивность попеременно исследуемого образца и эталона. По отношению интенсивности аналитических линий фазы и стандарта с помощью предварительно построенного градуировочного графика находят содержание в образце анализируемой фазы так же, как и в случае метода внутреннего стандарта. При анализе методом внешнего стандарта количество фаз в образце не имеет значения, но существенно, чтобы коэффициент поглощения образца не изменялся значительно, так как интенсивность линий эталона не зависит от  $\mu$  образца, а остаётся постоянной. Если изменение фазового состава пробы сопровождается существенным изменением  $\mu$ , то описываемый метод не пригоден. Точность количественного фазового анализа зависит от качественного фазового состава, стабильности работы дифрактометра, количества определяемой фазы. Обычно точность составляет 5 – 10% от определяемой величины, а путем многократных измерений интенсивности ее можно довести до 1%.

## 9.5 Рентгенографический анализ твердых растворов

Твёрдые растворы – фазы переменного состава, имеющие такой же тип кристаллической решётки, как и растворитель. Различают три типа твёрдых растворов: замещения, внедрения и вычитания. В твёрдых растворах замещения атомы растворённого вещества располагаются в узлах

кристаллической решётки, замещая атомы растворителя. При растворении одного металла в другом всегда образуются твёрдые растворы замещения. При образовании твёрдого раствора внедрения атомы растворённого элемента располагаются в междоузлиях кристаллической решётки растворителя. По типу внедрения растворяются чаще всего неметаллы с малым атомным радиусом (H, C, N, иногда B) в переходных металлах. В частности, к твердым растворам внедрения относятся аустенит и мартенсит. Существуют также растворы внедрения на основе химических соединений. Твёрдые растворы вычитания образуются лишь на основе химических соединений. В таких растворах избыточные атомы растворённого элемента занимают нормальные позиции, некоторые же позиции атомов второго компонента оказываются свободными. Если считать атомы, образующие твёрдый раствор, несжимаемыми шарами, то период решётки твёрдого раствора определяется правилом Вегарда:

$$a = a_0 + \alpha c, \quad (9.27)$$

где  $a$ ,  $a_0$  – периоды решётки твёрдого раствора и растворителя соответственно;  $c$  – атомная концентрация растворённого компонента;  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности решётки от атомной концентрации второго компонента. На рис. 9.11 приведены примеры зависимости периода для некоторых твердых растворов замещения. Отклонения от правила Вегарда связаны с изменением электронной структуры, локальным порядком, магнитными и многими другими свойствами твёрдых растворов. Образование твёрдых растворов внедрения всегда сопровождается увеличением объёма элементарной ячейки.

Если решётка кубическая, то её период  $a$  растёт (рис. 9.12). В случае некубической решётки один период может увеличиваться, а другой уменьшаться, но в результирующее изменение должно приводить к росту объёма элементарной ячейки. Это иллюстрирует зависимость периодов решётки мартенсита от содержания углерода, для которого период  $a$  уменьшается, а период  $c$  растёт с увеличением содержания углерода.

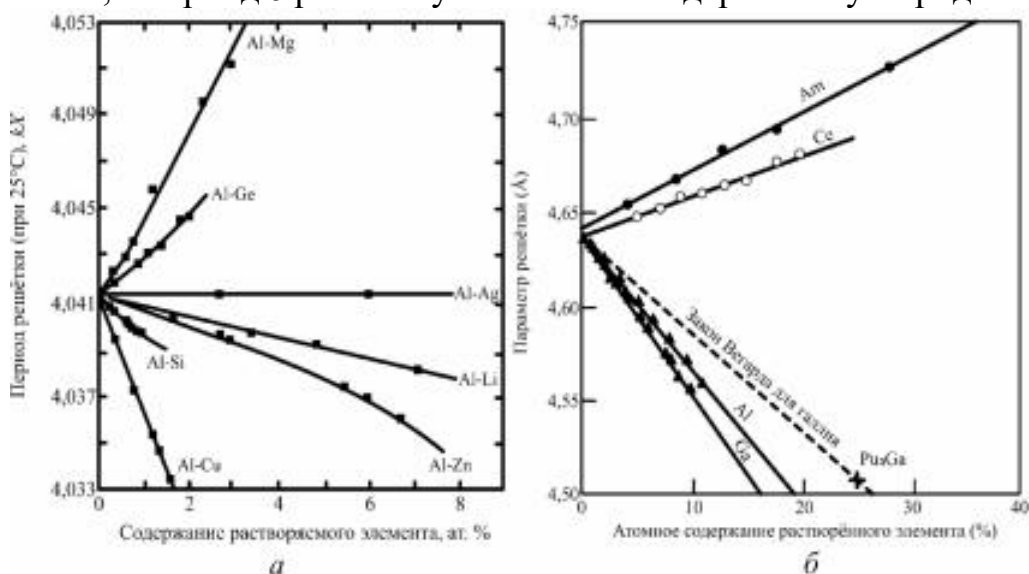


Рис.9.11 Зависимость периода решетки твердого раствора от атомной концентрации второго компонента для сплавов на основе Al (а) и  $\delta$ -Pu (б)

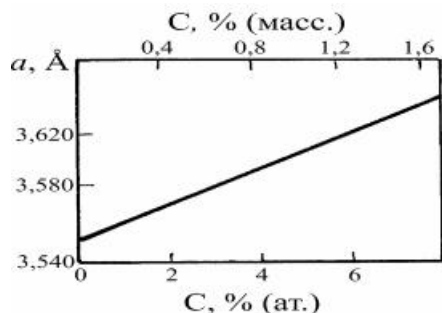


Рисунок 9.12 Зависимость периода решетки твердого раствора внедрения от атомной концентрации второго компонента для  $\gamma$ -Fe-C.

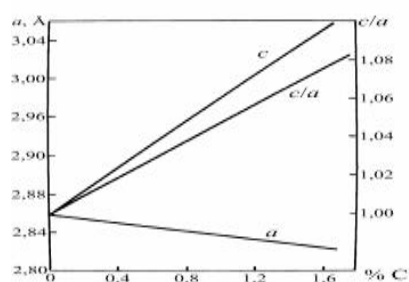


Рисунок 9.13. Зависимость периодов решетки  $a$ ,  $c$  и отношения  $c/a$  от содержания углерода в тетрагональной решетке мартенсита

Приведенный график показывает, что симметрия решетки при образовании твердого раствора может также меняться. В данном случае кубическая структура  $\alpha$ -железа при внедрении в нее атомов углерода становится тетрагональной, причем степень тетрагональности, характеризуемая отношением осей  $c/a$  и с увеличением содержания углерода растет (Рис. 9.13).

### 9.6 Определение типа твердого раствора.

Тип твердого раствора определяется рентгенографическим исследованием, при котором проводится прецизионное измерение периодов решетки. Кроме того, должна быть экспериментально измерена плотность сплавов и определен химический состав. Зависимость периодов решетки от концентрации твердого раствора не позволяет однозначно определить его тип, поскольку период решетки растет с концентрацией для растворов внедрения и замещения ( $r_A < r_B$ , где  $r_A$  и  $r_B$  – радиусы атомов растворителя и растворенного вещества соответственно) и уменьшается для растворов вычитания и замещения ( $r_A > r_B$ ). Вопрос о том, к какому типу относится изучаемый твердый раствор, можно решить однозначно, определив число атомов (ионов) в элементарной ячейке его решетки.

Если при образовании твердого раствора число частиц в ячейке остается неизменным, значит, раствор построен по типу замещения. При образовании твердого раствора внедрения или вычитания среднее число частиц в ячейке соответственно растет или уменьшается. Число частиц  $n$  в элементарной ячейке определяют из сопоставления рентгенографических данных об объеме элементарной ячейки  $V_{яч}$  и данных о плотности вещества  $\rho$ . Масса элементарной ячейки  $M$  равна



$$M = \rho V_{\text{яч}} = n m_{\text{ср}} = n A_{\text{ср}} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}, \quad (9.28)$$

где  $m_{\text{ср}}$  – средняя масса частицы, равная  $A_{\text{ср}} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$  г,  $A_{\text{ср}}$  – средняя относительная масса сплава,  $1,66 \cdot 10^{-24}$  г – атомная единица массы. Таким образом, число атомов, приходящихся на элементарную ячейку равно

$$n = \rho \cdot V_{\text{яч}} / (A_{\text{ср}} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}). \quad (9.29)$$

Если химический состав твердого раствора выражен в атомных долях  $c_1, c_2, \dots$ , то

$$A_{\text{ср}} = \sum_i c_i A_i \quad (9.30)$$

Если же состав твердого раствора выражен в массовых долях  $w_1, w_2, \dots$ , то

$$A_{\text{ср}} = (\sum W_i / A_i)^2 \quad (9.31)$$

Если в элементарной ячейке чистого металла содержится  $n_0$  атомов, то, сравнивая это число с числом атомов в элементарной ячейке твердого раствора  $n$ , найденным экспериментально, получаем, что в твердом растворе замещения  $n = n_0$ , в твердом растворе внедрения  $n > n_0$ , в твердом растворе вычитания  $n < n_0$ . Рассмотрим пример определения типа твердого раствора. Диоксид урана имеет структуру типа флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), ГЦК решетку содержат четыре формульных частицы (молекулы  $\text{UO}_2$ ) на элементарную ячейку, т.е.  $n_0 = 4$ . Теоретическая плотность  $\text{UO}_2$  равна  $10,96$  г/см<sup>3</sup>, период решетки  $a = 5,4691 \text{ \AA}$ . Как известно, диоксид урана является нестехиометрическим соединением, имеющим состав  $\text{UO}_{2+x}$ , где  $-0,32 < x < 0,2$ . Для конкретного образца диоксида урана химическим анализом установили, что содержание урана 87,1% и кислорода 12,9%; по рентгеновским данным период решетки  $a = 5,457 \text{ \AA}$ . Для урана можно записать соотношение

$$\frac{A_U}{[A_U + (2+x)A_O]} = 0,871, \quad (9.31)$$

откуда получим  $x = 0,19$ , т.е. имеем соединение  $\text{UO}_{2+2,19}$ . Относительная молекулярная масса этого соединения равна  $M = 239,03 + 2,19 \cdot 15,99 = 273,05$ . Для расчета числа атомов в элементарной ячейке используют (9.28), подставляя вместо  $A_{\text{ср}}$  вычисленное значение  $M$ :

$$n = \frac{(5,457)^3 \cdot 10^{-24} \cdot 10,73}{273,05 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}} = 3,81. \quad (9.32)$$

Таким образом, получили, что  $n < n_0$  и, следовательно, исследованный образец является твердым раствором вычитания. Так как содержание урана в

образце ниже содержания, отвечающего стехиометрическому составу, часть узлов ( $0,19/4 \approx 5\%$ ) в подрешетке урана является вакантной. Наоборот, в образце с  $x < 0$  вакантными остаются узлы в подрешетке кислорода. Обобщая сказанное, можно предложить следующий способ определения типа твердого раствора. Если в элементарной ячейке чистого металла **A** содержится  $n_0$  атомов, то сравнивая это число с числом атомов в элементарной ячейке твердого раствора  $n$ , найденным по рентгенографическим данным и экспериментальным значениям плотности, получаем, что в твердом растворе замещения  $n = n_0$ , в твердом растворе внедрения  $n > n_0$ , в твердом растворе вычитания  $n < n_0$ .

### **Контрольные вопросы.**

1. В результате каких процессов возникает тормозное и характеристическое рентгеновское излучение?
2. Как рассчитывается частота характеристического рентгеновского излучения?
3. Какое теоретическое и практическое значение имеет закон Мозли?
4. На чем основан рентгеноструктурный анализ?
5. Как проводится качественный рентгеноспектральный анализ?
6. Какие элементы определяют методом рентгеноспектрального анализа?
7. Какие основные приемы используют в количественном рентгеноспектральном анализе?
8. Каковы достоинства и недостатки рентгеноспектрального анализа?
9. Физические принципы РФЭС и Оже-спектроскопии.
10. Почему методы РФЭС и Оже-спектроскопии являются чувствительными к составу?
11. В чем состоят различия возможностей методов РФЭС и ОЭС?
12. Основные принципы рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS):

## 10. Методы микроскопических исследований в материаловедении

### 10.1 Принцип действия автоионного микроскопа

Метод автоионной микроскопии (АИМ) основан на автоионизации атомов формирующего изображение газа вблизи поверхности образца, находящегося в электрическом поле. Вероятность прямой ионизации газа в электрическом поле может быть высокой, если на расстояниях, соизмеримых с размерами атомов (молекул) газа, создать падение потенциала, близкое к потенциалу ионизации этой частицы.

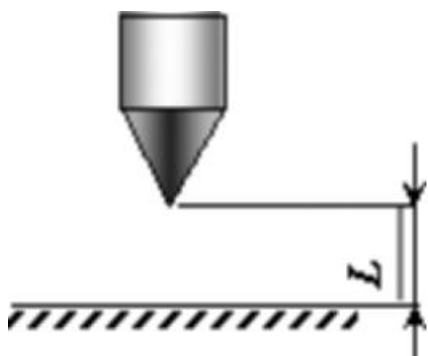


Рисунок 10.1 Схема создания электрического поля высокой напряженности вблизи поверхности острого наконечника: ( $E_1 = U/L$ ;  $E_2 \approx U/R_{сф}$ ;  $E_2 \gg E_1$ )

Напряженность такого поля должна быть очень большой  $(2-6) \cdot 10^8$  В/см. Такое сильное поле можно создать на расстояниях 0,5–1 нм от поверхности острого наконечника при достаточно малом радиусе кривизны его поверхности  $R_{сф} = 10-100$  нм (рис. 10.1).

Атом газа, формирующего изображение, ионизируется на некотором расстоянии от поверхности путем туннелирования его валентных электронов в металл. Механизм этой ионизации обусловлен изменением потенциала

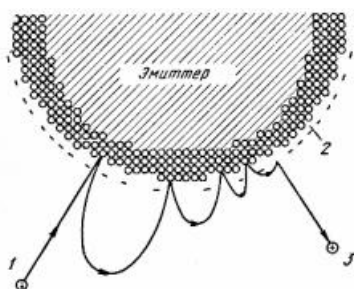


Рис. 10.2 Схема процесса ионизации атома газа вблизи острого наконечника: 1 – атом газа; 2 – зона ионизации; 3 – ионизированный атом газа

поверхности и атома газа в присутствии сильного электрического поля. Свободный атом газа можно рассматривать как потенциальную яму, в которой удерживается электрон (рис. 10.2). В этом состоянии энергетический уровень электрона находится ниже нуля на величину потенциала ионизации атома  $eUi$ . Для того чтобы возбудить электрон и ионизовать атом, необходима энергия, равная энергии ионизации. В электрическом поле высота потенциального

барьера за счёт внешнего поля снижается, и туннелирование электрона возможно с большой вероятностью.

Ионизация в этом случае происходит только тогда, когда напряжённость электрического поля приводит к уменьшению ширины потенциального барьера до величины, соизмеримой с длиной дебройлевской волны электрона внутри металла. Если атом газа находится вблизи поверхности металла (рис. 10.3), то высота потенциального барьера снижается ещё более. Расстояние  $x_{кр}$  от поверхности, на котором атом ещё в состоянии ионизоваться, определяется условием превышения энергии основного состояния атома над уровнем Ферми металла.

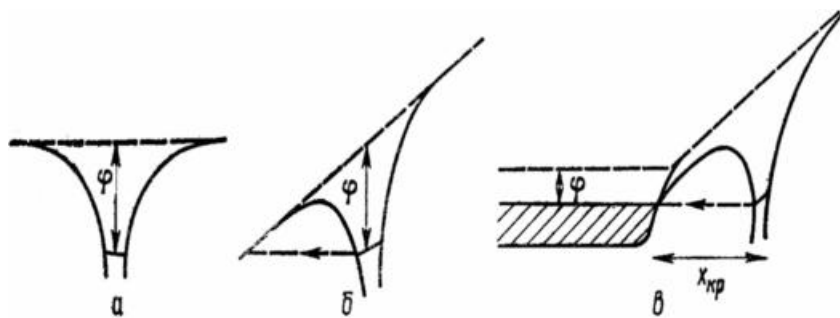


Рисунок 10.3. Схемы потенциальных полей, в которых находится электрон атома газа в процессе ионизации: *a* – в отсутствие поля; *б* – во внешнем поле; *в* – вблизи поверхности металла с работой выхода  $\varphi$

Это критическое расстояние может быть определено следующим образом:

$$x_{кр} = \frac{eU_i - \varphi}{eE}, \text{ где } E \approx U/5R_{сф}. \quad (10.1)$$

Например, гелий ( $eU_i = 24,5$  эВ) ионизируется у поверхности вольфрама ( $\varphi = 4,5$  эВ) в поле с  $E = 5 \cdot 10^8$  В/см, что соответствует  $x_{кр} = 0,4$  нм. Вероятность ионизации атома равна произведению вероятности проникновения электрона сквозь потенциальный барьер  $D$  на частоту  $f$ , с которой он взаимодействует внутри атома ( $p = D \cdot f$ ). Полагают, что частота  $f$  имеет следующие значения: водород –  $4,1 \cdot 10^{16}$  Гц, гелий –  $2,4 \cdot 10^{16}$  Гц, аргон –  $1,5 \cdot 10^{16}$  Гц. Максимальная прозрачность барьера  $D(x_{кр})$  определяется выражением, полученным в рамках ВКБ-приближения (Вентцель, Крамерс, Бриллюэн):

$$D(x_{кр}) = \exp \left[ -4,5510^7 \cdot (U_i - 7,60 \cdot 10^{-4} \cdot E^{0,5})^{0,5} \frac{eU_i}{eU} \right] \quad (10.2)$$

Время жизни, при котором атом находится в предиионизационном состоянии, выражается соотношением  $\tau = Df^{-1}$ . Вероятность ионизации за отрезок времени  $t$  определяется выражением  $p(t) = 1 - \exp(-t/\tau)$ , а полный ионный ток  $I = eNp$ , где  $N$  – число атомов газа, попадающих на острие в единицу времени. Ионный ток может быть определен также из оценки потока газа  $j_z$  на сферический кончик остря эмиттера, который зависит от давления рабочего газа  $p$ :

$$j_r \approx R_{сф} \cdot \frac{pE}{kT} \cdot \sqrt{\frac{2\pi\alpha}{M}}, \quad (10.3)$$

где  $M$  – атомная масса молекулы газа,  $E$  – напряжённость электрического поля вблизи поверхности сферы на расстоянии  $x_{кр}$ ,  $\alpha$  – поляризуемость молекулы (атома) газа. Важными понятиями в автоионной микроскопии являются: поле наилучшего изображения и *напряжение наилучшего изображения*, которым соответствует наилучший контраст. При достаточно высоких электрических полях протекают процессы десорбции, которые позволяют реализовать следующие режимы работы ионного проектора:

- ионизация и устранение загрязнений, адсорбированных окислов с поверхности острия;
- сглаживание выступов и неровностей, что создает образец с регулярной гладкой формой;
- контролируемое удаление атомных слоев, что позволяет исследовать пространственное строение атомной структуры материала образца.

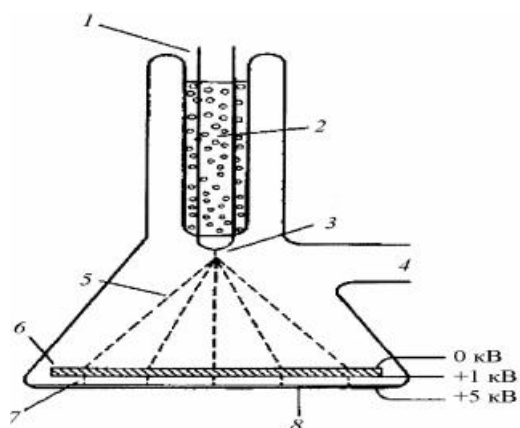
Увеличение изображения может быть оценено так же, как в электронном проекторе, т.е.  $M = LR_{сф}^{-1}$ . Разрешение в ионном проекторе связано с несколькими параметрами: температурой изображающего газа, ограничениями, налагаемыми дебройлевской волной изображающей частицы и тем обстоятельством, что в процессе увеличения изображение сферической поверхности переносится на плоскость, т.е. неизбежны искажения.

## 10.2 Конструкция автоионного микроскопа

На рис. 10.4 представлена наиболее простая схема автоионного микроскопа (АИМ), которая состоит из эмиттера, закрепленного в стеклянном корпусе и охлаждаемого жидким азотом; экрана, покрытого люминофором. В качестве усилителя яркости используется микроканальная пластина, преобразующая ток ионов в увеличенный поток электронов на люминофор с помощью приложенной разности потенциалов к пластине (1 кВ) и между пластиной и экраном (5кВ). Для работы автоионного проектора необходимо поддерживать давление остаточных газов на уровне  $10^{-6} - 10^{-8}$  Па.

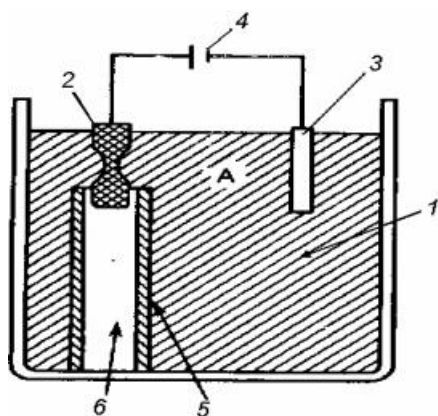
Однако более жёсткие условия к давлению остаточных газов предъявляет микроканальная пластинка, так как ее коэффициент усиления тока ионов и стабильная работа требуют создания сверхвысокого вакуума, где должно быть снижено до минимума присутствие паров воды и масел. Основным недостатком такой конструкции проектора является невозможность замены эмиттера и удаления атомных слоев на поверхности острия с целью изучения их распределения в приповерхностном слое сферической части эмиттера. Поэтому конструкции такого типа АИМ в настоящее время находят ограниченное применение. Приборы подобного типа нашли широкое применение в металлургической промышленности и в исследовательских

лабораториях, так как позволяют изучать строение сплавов с одновременным определением элементного состава на атомном уровне.



1 – корпус эмиттера; 2 – охладитель с жидким азотом; 3 – острие эмиттера; 4 – вакуумо-провод;  
5 – траектория ионов;  
6 – микроканальная пластина;  
7 – люминофор; 8 – экран;  
9 – стеклянный корпус  
Рисунок 10.4. Схема АИМ с усилителем яркости

**Приготовление образцов для исследований.** Приготовление образцов для исследований методом автоионной микроскопии является наиболее важным этапом. Применяемые при этом методики подготовки и заострения близки методикам, применяемым для изготовления образцов в электронных проекторах и в просвечивающей электронной микроскопии. Лучшей исходной формой для приготовления образцов служат проволока диаметром 0,1 – 0,3 мм или заготовки от листа, имеющие квадратное сечение стороной 0,1 – 0,3 мм. Основной операции заточки является электрохимическая полировка материала в соответствующих электролитах.



1 – электролит; 2 – проволока-заготовка (анод); 3 – электрод (катод); 4 – источник электропитания; 5 – капилляр; 6 – воздушный столб

Рисунок 10.5. Схема заточки образцов для исследований методом автоионной микроскопии

В процессе электрополировки происходит преимущественное растворение материала проволоочки в области сужения, указанной на рис. 10.5 В момент утонения участка проволоки ее нижняя часть падает в капилляр, заполненный воздухом. Если поверхность полученного острия имеет дефекты или недостаточно малый радиус скругления ( $R_{сф} = 10-100$  нм) процесс заточки проводится отдельно для каждой половинки проволоки. При этом могут быть использованы другие методы (например, плазменная или ионноплазменная обработка).

### 10.3 Применение АИМ в материаловедении

АИМ применяется для изучения атомной структуры чистых металлов и различных сплавов и ее связи с их механическими свойствами. Наиболее полно возможности метода проявляются при исследовании точечных дефектов. В основе интерпретации изображения на люминесцентном экране, положено следующее предположение. Поскольку в области «выступов» на поверхности острия напряженность электрического поля достигает величин  $10^8$  В/см и более, то этого достаточно для эффективной ионизации атомов рабочего газа и образования под действием ускоренных ионизированных атомов свечения люминофора.

В случае образования «ямок» на поверхности острия картина формирования изображения противоположная, т.е. ионизации атомов рабочего газа не происходит, и на экране образуются темные области. Типовое увеличение в АИМ достигает величин  $M = 10^5 - 10^6$ , поэтому получаемое изображение позволяет изучать на атомном уровне практически все существующие дефекты кристаллической структуры (например, единичные точечные дефекты – вакансии, собственные и примесные атомы в решетке). С помощью АИМ можно получить важные сведения о структуре границ зерен, дефектах упаковки, двойниковых границах, сегрегации примесей на этих дефектах, характере их взаимодействия с другими несовершенствами кристалла. К поверхностным процессам, изучаемым с помощью АИМ, принадлежат поверхностная диффузия, начальные стадии адсорбции, коррозии и окисления, осаждение на поверхности металлов тонких плёнок.

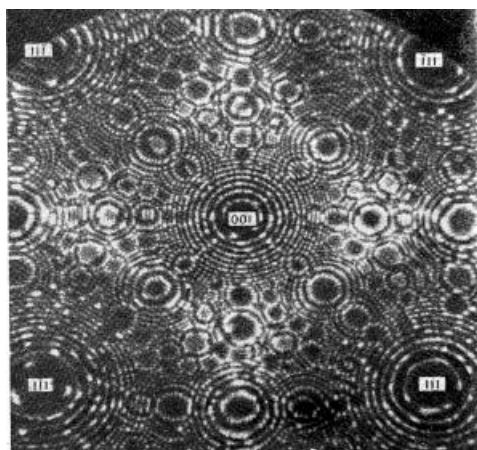


Рисунок 10.6 Фотография поверхности образца Ir: наблюдается большое количество вакансий, образовавшихся в результате облучения пучком ионов Ar (энергия ионов 5 кэВ, доза облучения  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>)

Наиболее широко АИМ применяется для исследования тугоплавких металлов и их сплавов, так как при высоких напряженностях электрического поля, необходимых для автоионизации, возникают большие механические напряжения, разрушающие образцы. В качестве газа, формирующего изображение, используются: гелий для металлов с температурой плавления выше  $T_{пл} = 2273$  К, неон для металлов с  $T_{пл} = 1273 - 2273$  К, аргон – для металлов с  $T_{пл} = 873 - 1273$  К. На рис. 10.6 представлена фотография автоионного изображения, полученная от иридиевого эмиттера после облучения пучком ионов Ar с энергией 5 кэВ и дозой облучения  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

На фотографии отмечены основные выделенные направления плоскостей и наблюдается большое количество вакансий, образовавшееся в результате облучения. На отдельных участках обнаруживаются цепочки вакансий и междоузельных атомов, связанных, возможно, с формированием дислокационной структуры под облучением.

#### 10.4 Особенности интерпретации автоионных изображений

Существенным ограничением АИМ является невозможность точной идентификации химической природы атомов, принимающих участие в формировании автоионного изображения. Сложность трактовки картин на ионных микрофотографиях часто возникает потому, что яркое пятно или группа пятен может быть результатом взаимодействия люминофора с одним атомом или комплексом атомов (молекул) примеси, или с адсорбированными на поверхности атомами (молекулами).

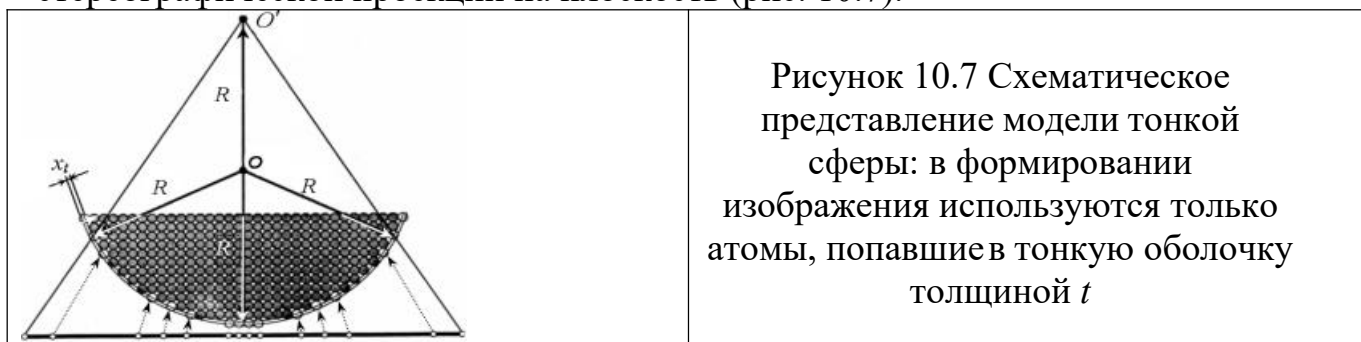
Наиболее сильные локальные механические напряжения возникают вблизи вершины образца. Геометрия вершины является сложной по строению, поэтому в ней присутствуют как нормальные, так и касательные напряжения. Напряжение, нормальное к поверхности сферы эмиттера, достигает  $10^{10}$  Па и может быть определено следующим образом:  $\sigma_0 = E^2 / 8 \pi$ , где  $E$  – напряженность электрического поля вблизи острия эмиттера. Влияние больших механических напряжений в острие эмиттера приводит к миграции из объема к поверхности сферы отдельных вакансий и междоузельных атомов, что способствует их поверхностной диффузии и возможности образования на поверхности острия микротрещин. Следствием этих изменений является постоянно меняющаяся картина автоионного изображения.

Автоионные изображения элементарных металлов с плотноупакованной кристаллической структурой в первом приближении могут быть объяснены моделью шаров. Конечная форма образца считается полусферической, и вклад в изображение дают только атомы, расположенные на внешней оболочке сферы. Однако это предположение является условным, так как, если бы это имело место, то все атомы на полусфере должны были бы давать одинаковый контраст, что на практике не наблюдается. Это относится также к кристаллическим структурам, т.е. одинаковые кристаллические структуры должны давать одинаковую контрастность изображения. Установлено, что изменение яркости различных кристаллографических структур, как правило, связано с различными величинами локальных радиусов кривизны сферической поверхности (например, образование зонной линии).

**Компьютерное моделирование и реконструкция автоионных изображений.** При исследованиях с помощью АИМ часто необходимо проводить дополнительный анализ полученного изображения, например, при изучении сложных по составу сплавов. В этом случае применяется компьютерное моделирование изображений, в основу которого положено какое-либо модельное представление. Например, в модели «тонкой оболочки», где атомы материала могут быть локализованы в слое толщиной около 0,1



постоянной решётки. Изображение полусферы строится для стереографической проекции на плоскость (рис. 10.7).



В последнее время в связи с развитием вычислительной техники появилась возможность трёхмерной реконструкции положения атомов путём последовательного удаления слоёв и запоминания автоионного изображения. В настоящее время объем запоминаемой компьютерами информации позволяет получать трёхмерное изображение для нескольких десятков монослоев, а в двухмерном режиме количество запоминаемых картин может достигать до нескольких тысяч. Для сложных сплавов применение при этом атомного зонда позволяет однозначно установить тип атома и его местоположение. Такая методика обработки автоионных изображений позволяет более детально моделировать реальные процессы, происходящие в твердых телах и получать принципиально новые экспериментальные данные.

### 10.5 Туннельная сканирующая микроскопия

#### *Принцип зондирования электронной структуры поверхности образца.*

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) в современном виде изобретен в 1981 году (принципы этого класса приборов были заложены ранее другими исследователями) Гердом Карлом Биннигом и Генрихом Рорером из лаборатории ИВМ в Цюрихе (Швейцария). В 1986 году Бинниг и Рорер за изобретение СТМ и Э. Руск за изобретение просвечивающего электронного микроскопа были удостоены Нобелевской премии.

Работа сканирующей туннельной микроскопии и атомного силового микроскопа (АСМ) проводимости очень схожи за исключением того, что в СТМ используется заостренная проводящая игла вместо проводящего кантилевера, как в АСМ проводимости. Напряжение сдвига подается между зондом и образцом. Когда зонд приближается к поверхности на расстояние около  $10 \text{ \AA}$ , электроны от образца начинают «проходить» через промежуток  $10 \text{ \AA}$  в зонд или, наоборот, в зависимости от сдвига напряжения, как показано на рисунке 10.8. Результирующий туннельный ток меняется в зависимости от дистанции «зонд-образец». Образец и зонд должны быть проводниками или полупроводниками. СТМ не используется для создания изображений диэлектриков.

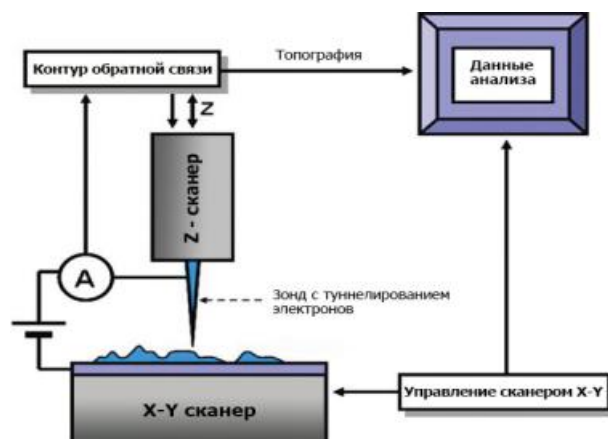


Рисунок 10.8. Схема системы СТМ серии ХЕ

Зависимость туннельного тока от дистанции является экспоненциальной (рис.10.9). По квантовой теории механики туннельный ток ( $I_t$ ) вычисляется как:

$$I_t \sim e^{-kd} \quad (10.4)$$

где  $d$  – это дистанция между зондом и поверхностью образца. Если расстояние между зондом и поверхностью образца изменяется на 10% (порядка  $1 \text{ \AA}$ ), туннельный ток изменяется на один порядок. Подобная экспоненциальная зависимость обеспечивает микроскопу STM высокую чувствительность. STM способен изобразить поверхность образца с точностью в доли ангстрема в вертикальном направлении и с атомарным разрешением в латеральной плоскости.

В сканирующей туннельной микроскопии могут использоваться разные методы: получение «топографического» (при постоянном токе) изображения и разных напряжений сдвига; получение токовых сканов при разной, но постоянной, высоте сканирования; при линейном сдвиге напряжения и определенном расположении зонда в момент записи туннельного тока. Последний пример представляет собой кривую зависимости тока от напряжения ( $I = f(U)$ ) электронной структуры в конкретной точке XY поверхности образца. STM можно настроить для получения  $I = f(U)$  кривых в каждой точке поверхности, чтобы иметь трехмерное изображение электронной структуры. При наличии в схеме синхронного усилителя можно получить зависимости  $dI/du$  (проводимость) или  $dI/dz$  (рабочая функция) от  $U$ . Все указанные варианты зондирования электронной структуры поверхности применяют в микроскопе STM.

Схема методик измерений при постоянной высоте и постоянном токе показана на рисунке 10.9. В режиме постоянной высоты зонд перемещается в горизонтальной плоскости над поверхностью образца и туннельный ток

изменяется в зависимости от рельефных и электронных свойств поверхности. Туннельный ток измеряется в каждой точке поверхности образца, топографическое изображение поверхности представлено на рисунке 10.10, а.

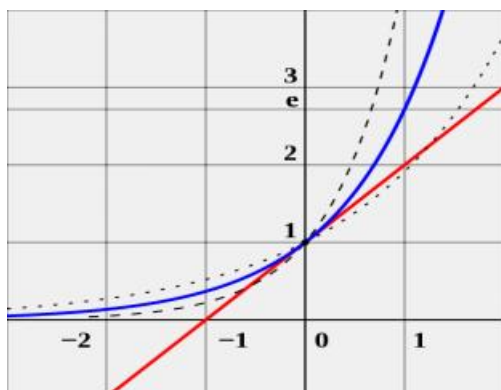


Рисунок 10.9. Синяя – экспонента постоянного туннельного тока; для сравнения: красная – касательная, проведенная под углом  $45^\circ$ ; точки - функция вида  $Y=2^x$ ; штрихи- функция вида  $Y=4^x$

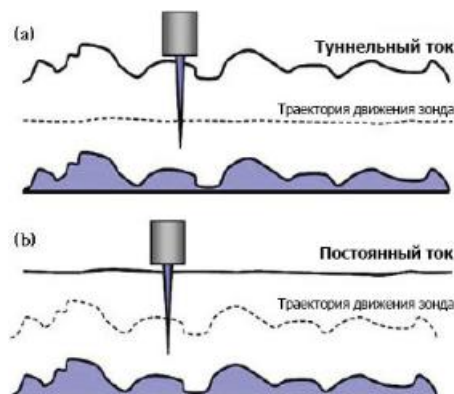


Рисунок 10.10. Сравнение методов П постоянной высоты (а) и постоянного туннельного тока (б) для СТМ

В режиме постоянного тока сканирующей туннельной микроскопии применяется обратная связь, которая поддерживает постоянное значение туннельного тока путем регулировки высоты сканера в каждой конкретной точке измерения, как показано на рисунке 10.10, *b*. Например, когда система обнаруживает увеличение туннельного тока, она регулирует его с помощью Z-сканера путем увеличения дистанции между зондом и образцом. В режиме постоянного тока перемещение сканера обеспечивает получение перечня данных. Если система сохраняет туннельный ток постоянным с погрешностью в нескольких процентах, дистанция «зонд-образец» также будет постоянной в пределах нескольких сотен ангстрем. Каждый из двух методов имеет свои преимущества и недостатки. Режим постоянной высоты работает быстрее, так как система не перемещает сканер вверх-вниз, но он удобен только для изучения достаточно гладких поверхностей. Режим постоянного тока измеряет рельефность с высокой точностью, но требует больше времени.

После первой аппроксимацией сигнал туннельного тока создает топографическое изображение образца. Туннельный ток соответствует электронной плотности поверхности. СТМ чувствителен к количеству заполненных или незаполненных электронных уровней около уровня Ферми, в пределах энергетического ряда, определенного напряжением сдвига. Это больше, чем просто измерение физической топографии (рельефа), микроскоп измеряет саму возможность постоянного прохождения электронов для данной

поверхности. С пессимистической точки зрения чувствительность STM к местной электронной структуре может стать причиной сложностей, связанных с получением топографии. Например, если область образца покрыта окислами, туннельный ток стремительно падает, если зонд создает отверстие в поверхности. С оптимистической точки зрения чувствительность STM к местной электронной структуре может иметь огромное преимущество. Другие методики для получения информации об электронных свойствах образца собирают данные с большой поверхности образца, от нескольких микрон до нескольких миллиметров. STM можно использовать как инструмент для анализа поверхности, который сканирует электронные свойства поверхности образца с атомарной точностью. На рисунке 10.11 показана топография (a) и STM изображение (b) высокого порядка (HOPG).

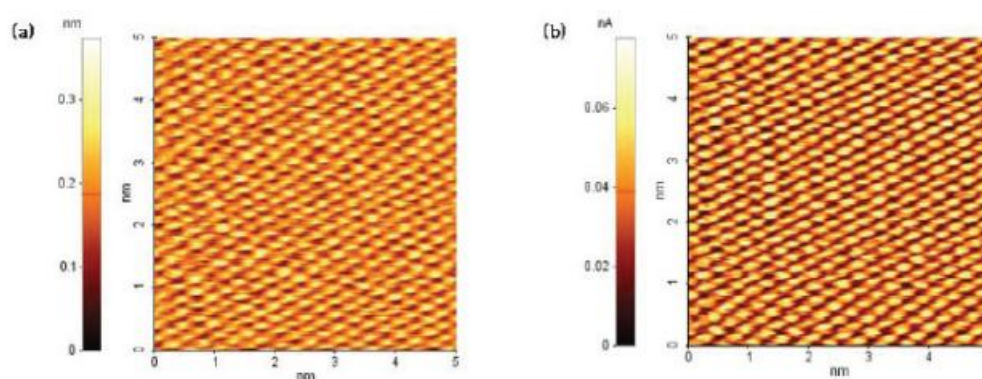


Рисунок 10.11. Топография (a) и STM изображение (b) HOPG (размер скана 5 нм)

Для режимов XE-STM предлагается два токовых усилителя: «внутренний STM» и «внешний STM». «Внутренний STM» - это режим STM, в котором применяется токовый усилитель фиксированного усиления, размещенный в модуле головки с изменяемой длиной. Во «внутреннем STM» диапазон значений измеренного туннельного тока фиксирован, так как усиление постоянно. Во «внешнем STM» измеренный туннельный ток можно изменять благодаря переменному коэффициенту усиления. «Внешний STM» - это режим STM, в котором применяется внешний малозумный токовый усилитель с переменным усилением. Режим спектроскопии « $I/U$ » обеспечивает получение кривых зависимостей тока ( $I$ ) от напряжения ( $U$ ) для изучения электрических свойств поверхности образца. Кривая « $I/U$ » – это график зависимости тока от напряжения зонда относительно образца.

## 10.6 Закономерности формирования сигнала в туннельных микроскопах.

Туннельная сканирующая микроскопия – новый метод получения изображения строения поверхности твердого тела с атомным разрешением,

основанный на принципе *туннелирования* электронов. Туннелирование электронов возможно при напряженностях электрического поля вблизи поверхности на уровне  $10^7$ – $10^8$  В/см, которая достигается в области локальных неоднородностей, имеющих характерный радиус скругления около единиц Å. Как показывают эксперименты, ток туннелирования электронов обусловлен на 80% за счет геометрических факторов и на 20% за счет краевых эффектов вблизи неоднородности поверхности (рис.10.12). Полный ток электронов можно оценить по формуле:

$$I_T = \frac{k_0}{4\pi^2 s} \cdot U \exp(-2k_0 s) \quad (10.5)$$

где  $k_0$  – константа затухания плотности вероятности волновой функции в туннельном зазоре,  $k_0 \approx 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $s$  – эффективное расстояние туннелирования, Å. Например, при  $s = 1 \text{ нм}$  и  $U = 10 \text{ В}$  ток туннелирования достигает величин  $I_T \approx 10^{-9} \text{ А}$ .

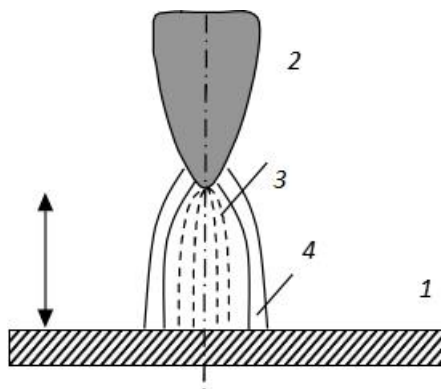


Рисунок 10.12 Формирование тока туннелирования между поверхностью 1 и индентором 2 в виде конуса с радиусом скругления вершины порядка единиц нм; 3 – область протекания основного тока; 4 – область протекания тока за счет краевых эффектов

Если задать режим, при котором индентор перемещается вдоль поверхности и ток туннелирования поддерживается постоянным, то по изменению положения индентора (по изменению расстояния  $s$ ) возможно получить информацию о топографии поверхности. Если при перемещении индентора – кантивелера – регистрировать изменение тока туннелированных электронов, то можно получить информацию о распределении потенциала вдоль линии перемещения индентора. При этом важно, чтобы работа выхода была величиной постоянной вдоль линии перемещения индентора, а точность перемещений индентора вдоль поверхности лучше 1 нм. При этом его перемещение в вертикальном положении осуществлялось с точностью не хуже 0,01 нм. В случае получения двумерной картины перемещение индентора должно проходить в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Современные приборы, основанные на эффекте туннелирования, делятся на просто *сканирующие* туннельные микроскопы – СТМ (как правило, в них реализуется схема измерения тока туннелирования) и *сканирующие* туннельные микроскопы *атомных сил* – СТМ АС (атомносиловая сканирующая микроскопия – АСМ или сканирующая силовая микроскопия – ССМ). Туннельные микроскопы атомных сил разделяются на:

электростатические (рис. 10.13), где в качестве индентора используется алмазная пирамидка, закрепленная на пружинке (при движении алмазная пирамидка заряжается, возникают электростатические силы отталкивания и по величине вертикального перемещения определяется рельеф поверхности); лазерные (регистрируется вертикальное отклонение индентора с помощью лазерного луча, благодаря чему возможно измерение сил отталкивания на уровне  $10^{-11}$  Н); микроскопы магнитных сил (где в качестве индентора применяется острие из магнитного материала – Fe, Ni и др.); микроскопы электростатических сил (на индентор подается переменное напряжение – потенциал с частотой около 1 кГц).

Силовое воздействие электрических полей на индентор – кантивелер – можно оценить в приближении взаимодействия со сферой радиусом  $R_{сф}$ :

$$F = A_c R_{сф} / ns^2, \quad (10.6)$$

где  $A_c$  – постоянная, учитывающая диэлектрическую проницаемость среды;  $n$  – коэффициент, зависящий от среды, в которой проводятся измерения,  $n = 2-6$ .

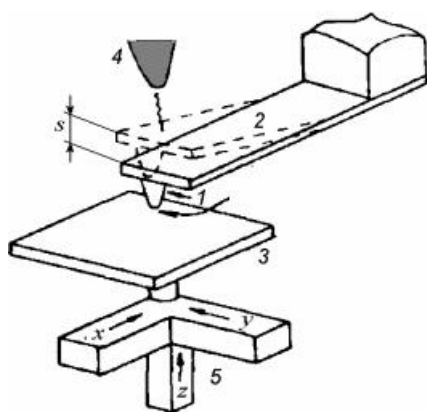


Рисунок 10.13. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа атомных сил: 1 – алмазная пирамидка; 2 – пружинка; 3 – поверхность образца; 4 – детектор тока туннелированных электронов; 5 – пьезокерамический двигатель перемещений по осям X, Y, Z

Вследствие малых расстояний между индентором и поверхностью образца туннельные микроскопы успешно работают как в вакууме, так и при атмосферном давлении. В случае непроводящих жидкостей микроскопы атомных сил также могут проводить измерения, однако в результатах измерений необходимо учитывать свойства преломляющей среды и изменение величин сил атомного взаимодействия.

### 10.7 Конструкция сканирующего туннельного микроскопа

Современная технология изготовления туннельных микроскопов решает несколько задач: повышение точности измерений, расширение предела сканирования (лучшие образцы приборов обеспечивают перемещения от единиц миллиметров до единиц сантиметров), повышение быстродействия, разработку более совершенного программного обеспечения.

На рис. 10.14 представлена схема измерительного блока сканирующего туннельного микроскопа атомных сил – СТМ АС. Принцип действия

атомного силового микроскопа основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества.

На малых расстояниях между двумя атомами (около одного ангстрема) действуют силы отталкивания, а на больших — силы притяжения. В сканирующем атомном силовом микроскопе в качестве индентора служит алмазная игла, скользящая над поверхностью.

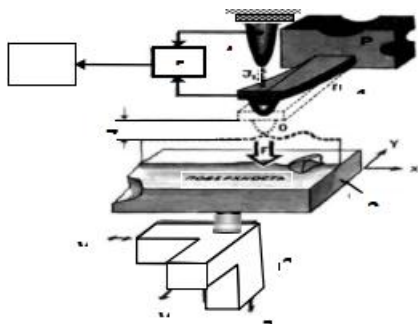


Рисунок 10.14. Конструкция туннельного микроскопа: 1 – кантивелер; 2 – поверхность образца; 3 – пьезодвигатель; 4 – датчик перемещения иглы кантивелера; 5 – усилитель датчика перемещения иглы кантивелера

При изменении силы  $F$ , действующей между поверхностью и острием иглы, пружинка кантивелера отклоняется, на величину  $z = f(x, y)$ , что регистрируется датчиком. В качестве датчика в СТМ АС могут использоваться любые особо точные и чувствительные прецизионные измерители перемещений, основанные, например, на оптическом, ёмкостном или туннельном методе регистрации изменения положения иглы кантивелера.

### 10.8 Область применения сканирующей туннельной микроскопии

Сканирующая туннельная микроскопия (спектроскопия) широко применяется для исследования топографии поверхности, изучения неоднородных магнитных потоков в высокотемпературной сверхпроводящей керамике, фазовых переходов на поверхности кристаллов и в активных пленочных структурах. В числе технологических возможностей СТМ следует отметить использование в области органических соединений, которые находят все более широкое применение при создании новых функциональных устройств, например, носителей информации.

Одним из многообещающих применений СТМ АС может стать нанотехнология, т.е. возможность реконструирования поверхности на атомном уровне. Техника перемещения отдельных атомов приблизительно следующая. Если необходимо удалить отдельный атом, то к игле прикладывают относительно высокий отрицательный потенциал. Под действием электростатических сил отдельный атом переносится на поверхность иглы и затем удаляется. Для имплантации нужного типа атома иглу с закрепленным атомом устанавливают в заданную точку поверхности, и на нее подается высокий положительный потенциал. В результате чего имплантируемый атом переносится с иглы на поверхность образца и там фиксируется. Таким образом можно формировать скопление на поверхности

выбранных атомов, т.е. создавать новые поверхностные структуры. В свою очередь, эта технология (нанотехнология) требует высокой точности перемещения кантивелера, выбора оптимальной жесткости пружины – консоли и создания условий для фиксации внедренного атома в заданном месте с высокой точностью (не ниже 0,01 нм). Пока эти проблемы находятся в стадии решения.

Атомный силовой микроскоп может использоваться также для изучения микрорельефа поверхности любых веществ как проводящих, так и непроводящих, с его помощью можно наблюдать всевозможные несовершенства структуры, локализованные на изучаемых поверхностях (например, дислокации или заряженные дефекты). Кроме того, СТМ АС позволяет выявить границы различных блоков в кристалле, в частности доменов. В последнее время с помощью атомного силового микроскопа физики стали интенсивно изучать биологические объекты, например, молекулы ДНК и другие макромолекулы, главным образом для целей нарождающегося и чрезвычайно перспективного направления – биомолекулярной технологии.

СТМ АС позволяет решать не только прикладные задачи, но и проблемы фундаментальной физики. В частности, определив с его помощью поведение межатомных сил и константы взаимодействий между атомами поверхности и острия, можно сделать довольно точные заключения о величине сил Ван-дер-Ваальса. Обычно для описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий используется метод функций Грина для фотона в среде. Однако явное вычисление сил проведено с его помощью лишь в простейших частных случаях (например, для полупространств, разделенных плоскопараллельной щелью). Это связано с невозможностью разделения переменных в волновом уравнении и построения функции Грина – задачи для более сложных конфигураций взаимодействующих тел. В этом смысле недостаточно конструктивным оказывается и приближенный метод разложения по числу рассеяний, развитый с целью расчёта сил Казимира, т. е. запаздывающих сил Ван-дер-Ваальса.

Сила Ван-дер-Ваальса действует между плоскостью и острием, расположенным на расстоянии  $s$  от поверхности. Для определенности предполагается, что острие имеет форму параболоида вращения с радиусом скругления острия  $R$  (рис. 10.15), и положение острия можно представить как:

$$z = \frac{x^2 + y^2}{2R} + s \quad (10.7)$$



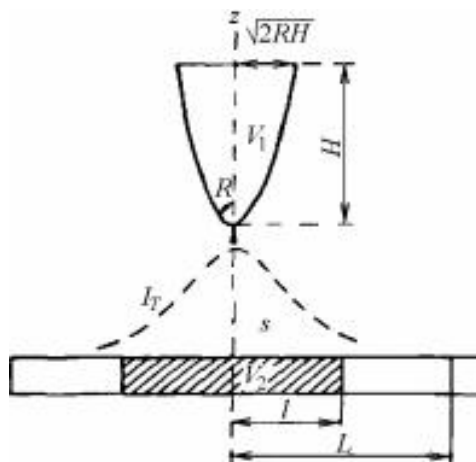


Рисунок 10.15. Схема измерений сил взаимодействия плоскость–острие

При  $s \sim 0,1$  нм взаимодействие между отдельными молекулами острия и поверхности является отталкивающим и может быть описано, например, потенциалом Леннарда–Джонса:

$$\varphi(r) \approx \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \chi\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \quad (10.8)$$

где  $r$  – расстояние между атомами (молекулами),  $r_0 = 0,3–0,4$  нм,  $\chi$  – постоянная, зависящая от типа атомов (молекул), для одноатомных систем  $\chi = 2$ . Начиная с расстояний  $r \approx 0,4$  нм и более, силы отталкивания сменяются взаимодействием (силы Лондона) с потенциалом  $\varphi(r) = const \cdot r^{-6}$ , где  $const$  – постоянная, зависящая от материала изучаемого образца. Такой тип взаимодействия сохраняется вплоть до расстояний порядка  $r \approx \lambda_0/2\pi$ , где  $\lambda_0$  – длина волны электромагнитного излучения, характерная для спектра поглощения данных тел, например, в случае слюды, кварца  $\lambda_0 = 15–20$  нм. При больших расстояниях между атомами (молекулами) острия и плоскости запаздывающие силы Ван-дер-Ваальса постепенно начинают сменяться запаздывающими (силами Казимира) с потенциалом

$$\varphi(r) = const \cdot r^{-7} \quad (10.9)$$

Сила взаимодействия между острием и плоскостью может быть представлена через потенциал как:

$$F(s) = - \frac{d\varphi}{ds} = - const \cdot \frac{\pi R}{s^2}, \quad (10.10)$$

где  $const$  – постоянная, зависящая от материала острия.

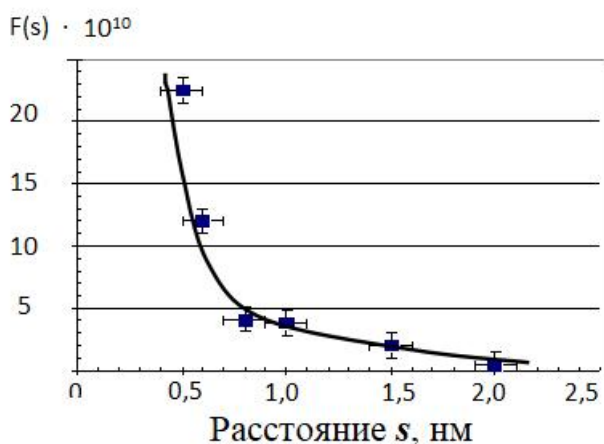


Рисунок 10.16. Изменения силы  $[F(s) \cdot 10^{10}]$ , действующей между поверхностью и острием в зависимости от расстояния между ними  $s$  (сплошная линия – расчет, точки – результаты измерений)

Для большинства материалов, из которых изготавливаются инденторы, постоянная имеет значения  $const \sim (1 - 2) \cdot 10^{-20}$  Дж. На рис. 10.16 представлен график изменения силы  $F(s)$ , измеренной в экспериментах с использованием туннельного микроскопа атомных сил (точки) и рассчитанных на основе модели распределения сил отталкивания и притяжения (сплошная кривая).

Из рисунка следует, что на расстояниях между поверхностью и острием меньше 1 нм сила взаимодействия очень чувствительна к неоднородностям на поверхности, которыми могут быть, например, заряженные или нейтральные точечные дефекты. Применение атомно-силовой микроскопии с положением индентора на расстояниях меньше 1 нм может дать новую (дополнительную) информацию о распределении и перераспределении микронеоднородностей на поверхности различных материалов под действием электрических и магнитных полей, при протекании поверхностных химических реакций или поведении биологических объектов в различных средах.

**Изучение топографии поверхности материалов.** Одним из наглядных применений сканирующей туннельной микроскопии может быть изучение изменения топографии поверхности различных материалов в результате какого-либо воздействия (электромагнитного, ионных и электронных пучков, потоков нейтронов и т.п.). В случае облучения образцов углерода (рис. 10.17,а) и кремния (рис. 10.17,б) осколками деления до дозы  $5 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> на поверхности образцов формируются вытянутые вздутия, внешне похожие на блистеры.

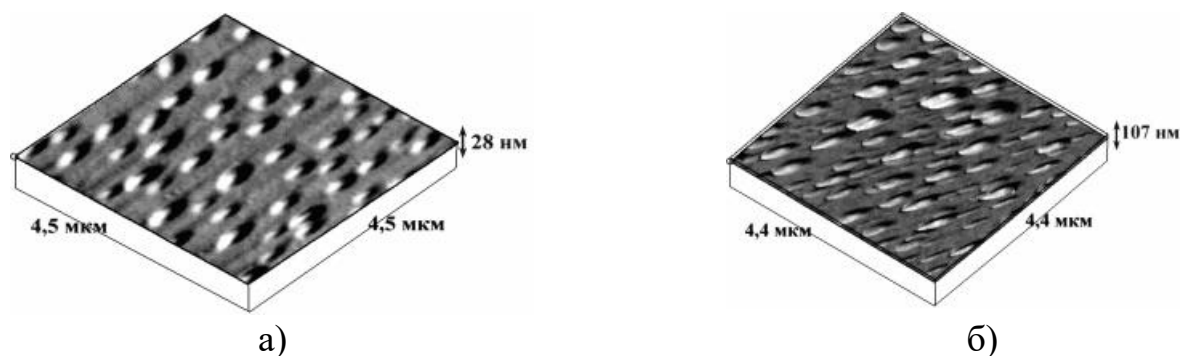


Рисунок 10.17 Топография поверхности образца углерода (а) и кремния (б),

облученных осколками деления до дозы  $10^{10} \text{ см}^{-2}$



Рисунок 10.18 Разновидности сканирующего туннельного микроскопа

### **Атомно – силовой микроскоп**

Сканирующие туннельные микроскопы могут применяться для изучения поверхности электропроводящих материалов. Этот недостаток СТМ был ликвидирован в атомно–силовых микроскопах (АСМ). Они позволяют изучать любые поверхности, в том числе и изоляторов. В этих микроскопах используется принцип измерения межатомных сил. Для этого зонд прикреплен к концу плоской пружины (кронштейна) и его положение определяется величиной межатомных сил, возникающих между остриём зонда и атомами поверхности, т.е. в этом приборе измеряемой величиной выступает непосредственно силы взаимодействия между атомами. По характеру эти силы являются отталкивающим, а величина их может быть определена в Ньютонах. В абсолютном значений они имеют порядок наноньютонов (нН). В остальном принцип действия АСМ остаётся прежним, т.е. поверхность сканируется зондом. Полученная информация переводится в изображение. Для измерения положения упругой пластины - кронштейна применяют оптический лазер. Величина межатомных сил, возникающих между острием зонда с атомами конкретного участка поверхности, соответствует степени изгиба пластины – кронштейна. Ее можно измерить с высокой точностью с помощью отраженного лазерного луча.

АСМ позволяет получить изображение поверхности с точностью до  $1 \text{ \AA} * 10^{-10} \text{ м}$ , превышающей точность сканирующих туннельных микроскопов. Это объясняется тем, что в АСМ нет ограничений на близость острия зонда к исследуемой поверхности и АСМ применяют для изучения материалов, в которых токи не пропускают. Поэтому изображение АСМ стало важной вехой в изучений атомарной структуры непроводящих материалов вообще.

В последнее время АСМ стали применять в экспериментах по изучению некоторых других характеристик поверхности – магнитных, электростатических сил, также абсорбционных и иных параметров.

При изучении рельефа поверхности используется один из двух режимов взаимодействия острия и поверхности: 1) Режим 1 реализуется при расстояниях между остриём и поверхностью  $d = 0,4$  нм, при которых проявляются силы приближения с потенциалом  $\sim r^{-6}$ . Режим 2 проявляется на расстояниях  $d < 0,2 - 0,3$  нм в области проявления сил отталкивания с потенциалом  $\sim r^{-12}$ ; т.о. фактический принцип работы АСМ основан на использовании сил притяжения и сил отталкивания, которые возникают при приближении острия и поверхности исследуемого образца на межатомные расстояния и являются результатом взаимодействия электронных орбиталей атомов острия зонда и образца.

Качественно работу АСМ можно пояснить на примере действия сил Ван-дер-Ваальса. Энергию этого взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга, аппроксимируют степенной функцией – потенциалом Леннарда – Джонса:

$$U_{LD}(T) = U_0 \left\{ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}.$$

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнедействующее притяжение, обусловленное дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях  $r_0$  – равновесное расстояние между атомами;  $U_0$  – значение энергий взаимодействия в минимуме.

Получение АСМ – изображений рельефа поверхности связано в регистрации малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В первых экспериментах в АСМ в качестве острия была использована алмазная пирамида. В качестве прибора, регистрирующего отклонения консоли – туннельный микроскоп. С помощью АСМ такой конструкции впервые была получена структура поверхности кварцевой подложки. Сила, отталкивающая консоль, была равна  $10^{-8}$  Н. Несмотря на малость, эти силы действовали на объектов разрушающее действие; особенно на биологические объекты.

В последних конструкциях АСМ измерение отклонений консоли от заданного положения производится с помощью оптического луча полупроводникового лазера. Оптическая система т.о., чтобы измерение фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный луч подал в центр фоточувствительной области фотоприемника. Зондирующее острие консоли изготавливается из алмаза, кварца, сапфира ( $Al_2O_3$ ) и других диэлектрических материалов методом фотолитографий и травления. Упругие консоли формируются, в основном, из тонких слоев легированного кремния,  $SiO_2$  или  $Si_3N_4$ . Радиус закругления зондов в наше время может быть выполнен

до  $1 \div 5$  нм. Угол при вершине  $10 \div 20^\circ$ . Измерение осуществляется в двух режимах – контактном и бесконтактном. При контактном острие зонда непосредственно соприкасаются поверхности образца. При бесконтактном зонд взаимодействует с поверхностью посредством дальнедействующих сил.

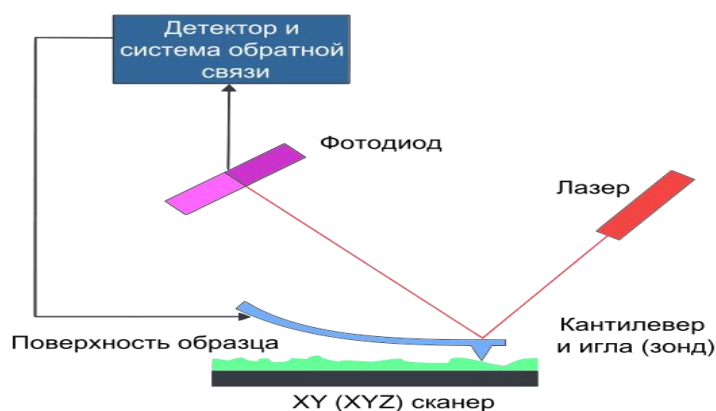


Рис 19.19 Схема работы атомно-силового микроскопа

### Контрольные вопросы.

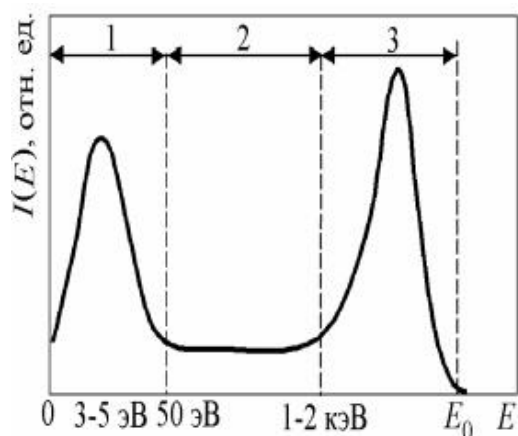
1. На чем основаны дифракционные методы анализа?
2. Что представляет собой качественный фазовый анализ?
3. Какие сведения о структуре вещества можно получить по его дифракционной картине?
4. От чего зависит число линий на рентгенограмме?
5. Как выглядят дифракционные картины от монокристалла, поликристалла, аморфного вещества?
6. Чем отличаются дифракционные картины монокристалла и поликристалла?
7. Физические основы получения дифракционной картины от кристаллов методом Лауэ.
8. Физические основы получения дифракционной картины от кристаллов методом Дебая.
9. Физические основы получения дифракционной картины от кристаллов методом вращения монокристалла. Получаемая информация о структуре.
10. В чем сущность рентгеновского структурного анализа?
11. Расстояние между слоями атомов в кристалле равно 404 пм. При каком значении угла в дифрактометре, использующем рентгеновские лучи  $\text{CuK}\alpha$  (длина волны 154 пм), будет наблюдаться рефлекс?
12. Хлорид меди образует кубические кристаллы с 4-мя молекулами на элементарную ячейку. В фотографии порошка присутствуют только рефлексы или со всеми четными индексами, или со всеми нечетными индексами. Какова природа элементарной ячейки?
13. Оцените размеры предложенных кристаллитов по уширению дифракционных линий в рентгеновских лучах.

14. Какую информацию о свойствах вещества можно получить из анализа периодов элементарной ячейки?
15. Область применения нейтронографии.
16. Каковы особенности и области применения метода МУР?
17. Особенности получения структурных данных с помощью электронной дифракции.
18. Перечислите основные причины ошибок при определении межплоскостных расстояний

## 11. Методы электронной микроскопии в материаловедении

### 11.1 Физические принципы растровой электронной микроскопии

Метод растровой электронной микроскопии использует энергетическое и пространственное распределение электронов, эмитированных из приповерхностного слоя материала образца под воздействием сфокусированного электронного пучка. Для создания изображения структуры поверхности в растровом электронном микроскопе (РЭМ) регистрируются рассеянные электроны пучка (упруго рассеянные и неупруго рассеянные) или вторичные электроны (рис. 11.1). Можно выделить три основные зоны: истинно вторичные электроны, не упруго отражённые электроны и упруго отражённые электроны, которые образуются в результате взаимодействия первичных электронов с электрическим полем ядра.



- 1 – медленные вторичные электроны (истинно вторичные электроны); 2 – не упруго рассеянные первичные электроны; 3 – упруго рассеянные первичные электроны

Рисунок 11.1. Энергетический спектр вторичных электронов:

Истинно вторичные электроны имеют энергии, не превышающие 50 эВ, наиболее вероятная их энергия 3–5 эВ. Это электроны самого анализируемого материала, которые смогли преодолеть *потенциальный барьер* (работу выхода)

на границе твердое тело – вакуум. Необходимую для этого энергию они приобрели в результате столкновений с электронами пучка.

На рис. 11.2 представлена схема взаимодействия пучка электронов с материалом образца, из которой видно, что в формировании сигнала от поверхности участвуют вторичные электроны, образовавшиеся в результате различных процессов. При этом длина пробега первичных электронов  $R_s$  определяет соотношение между ними и зависит от первичной энергии электронов  $E_0$  и удельных потерь энергии в веществе,

$$R_s \approx \frac{32\varepsilon_0 E_0^2}{NZe^4} \quad (11.1)$$

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная;  $N$  – концентрация атомов вещества;  $Z$  – порядковый номер элемента, из которого состоит вещество.

Коэффициент эмиссии истинно вторичных электронов  $\delta$  определяется как среднее число эмиттированных вторичных электронов  $I_{в.э.}$ , приходящихся на один первичный  $I_{п.э.}$ . Глубина выхода истинно вторичных электронов не превышает 10 нм и обычно лежит в интервале 1 – 5 нм. Истинно вторичные электроны имеют разную природу образования в зависимости от типа материала мишени. В металлах истинно вторичные электроны в основном определяются эмиссией электронов из зоны проводимости, которым должна быть сообщена энергия большая, чем работа выхода. В этом случае работа выхода отсчитывается от уровня Ферми. В полупроводниках (кроме вырожденных полупроводников *n*-типа) и диэлектриках вторичные электроны эмиттируются из валентной зоны, т.е. эмиссия вторичных электронов связана с уходом валентных электронов атомов. Средняя энергия, необходимая для преодоления барьера *поверхность – вакуум*, будет равна сумме энергии запрещенной зоны и энергии, соответствующей ширине зоны проводимости.

Здесь следует отметить, что если на поверхности образца есть дефекты (ловушки электронов, F-центры, загрязнения), то вторичные электроны могут появляться за счет рассеяния первичных электронов на этих областях.

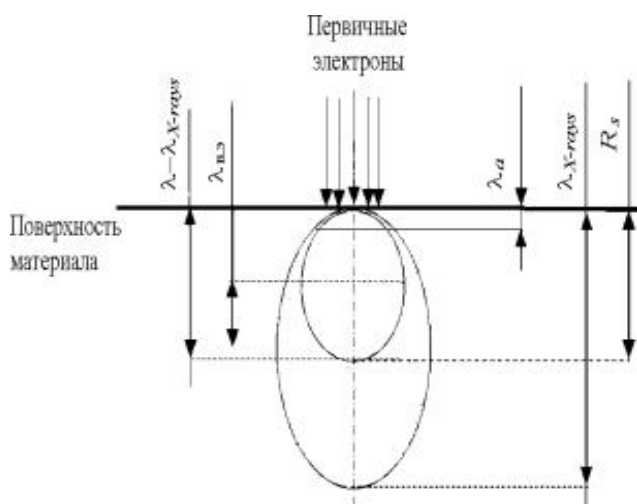


Рисунок 11.2 Схема образования вторичных электронов ( $\lambda_{в.э.}$  – глубина выхода вторичных электронов,  $\lambda_a$  – глубина выхода оже-электронов,  $\lambda_{X-rays}$  – глубина выхода рентгеновского излучения, генерируемого первичными и оже-электронами,  $\lambda_a - \lambda_{X-rays}$  – область образования вторичных электронов и рентгеновского излучения,  $R_s$  – длина пробега первичных электронов [ $R_s$  : 53(Al), 13(Cu),

5(Au) нм]

Эти вторичные эффекты особенно сильно проявляются при малых энергиях электронов ( $E_0 < 100-50$  эВ). Следовательно, при энергии выше 100 эВ в идеальных кристаллах число рассеивающих первичные электроны центров (электроны проводимости в металлах, валентные электроны в диэлектриках) примерно одинаково. Отличие может быть в 2–5 раз при среднем числе  $5 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>. Энергия  $E_B$ , необходимая для удаления электрона из материала образца, лежит в пределах 3–10 эВ. Коэффициент вторичной электронной эмиссии можно представить в виде:

$$\delta = \frac{I_{B.э}}{I_{n.э}} = \int_0^\infty n(x, E) \cdot f(x) dx \quad (11.2)$$

где  $n(x, E)dx$  – число электронов, образовавшихся в результате воздействия одного первичного электрона в слое толщиной  $dx$  на глубине  $x$ ,  $f(x)$  – вероятность выхода вторичного электрона

$$f(x) = B \cdot e^{-\alpha x} \quad (11.3)$$

Если  $B \approx 1$ , то  $\alpha \sim x_e$ , где  $x_e$  – глубина выхода вторичных электронов. Если глубина проникновения первичных электронов  $R$  меньше  $x_e$ , то  $f(x) \approx B$ , где  $B = \text{const}$  и

$$n(x) = \frac{1}{E_B} \left( \frac{dE}{dx} \right)_e \quad (11.4)$$

где  $E_B$  – энергия вторичных электронов;  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_e$  – эффективные энергетические потери первичных электронов в материале. В случае малых энергий первичного пучка  $E_0$  глубина проникновения электронов  $R$  меньше глубины выхода вторичных электронов, т.е. средний пробег электронов  $\langle R \rangle > x_e \sim \alpha^{-1}$ , и коэффициент вторичной электронной эмиссии равен

$$\delta \cong \frac{B}{E_B} \quad (11.5)$$

и пропорционален энергии первичных электронов. При больших энергиях первичных электронов  $\langle R \rangle > x_e$  величина коэффициента вторичной эмиссии равна:

$$\delta \approx \frac{B}{\alpha \langle R \rangle E_0 E_B} \quad (11.6)$$

т.е. он обратно пропорционален энергии  $E_0$ .



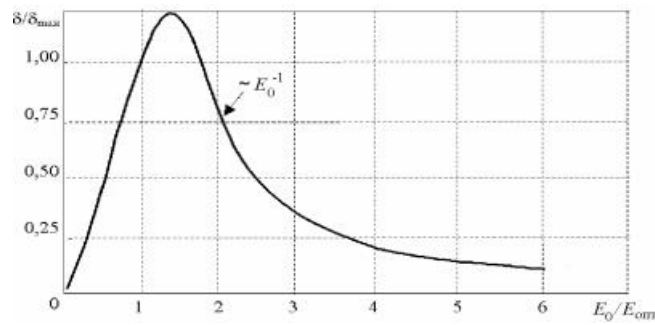


Рисунок 11.3. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии первичного пучка электронов

На рис. 11.3 представлена зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии первичного пучка электронов, которая иллюстрирует отмеченные закономерности при  $E_0/E_{\text{опт}}$ , где  $E_{\text{опт}}$  – энергия первичных электронов, при которой коэффициент  $\delta$  имеет максимальное значение. Максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии зависит как от энергии первичного пучка, так и от материала, так как связан с выходом вторичных электронов из слоев толщиной  $x_e$  (табл. 11.1). Распределение истинно вторичных электронов по энергии является важной характеристикой для получения качественного изображения в РЭМ.

Таблица 11.1 Глубина выхода вторичных электронов

Материал	Be	Ge	Au	Pb
$E_{\text{опт}}$ , эВ	200	400	900	700
$x_e/a$	14	10	5	7
$a$ – параметр решетки.				

Как показывают эксперименты, у металлов с уменьшением работы выхода снижается как коэффициент вторичной эмиссии, так и средняя энергия вторичных электронов. Выход вторичных электронов подчиняется косинусоидальному закону и слабо зависит от температуры. Вместе с тем,  $\delta$  весьма чувствителен к изменению поверхностного потенциала и напряженности магнитного поля. Величина неупругоотраженных электронов оценивается с помощью коэффициента эмиссии неупругоотраженных электронов  $\eta$ , который равен отношению числа образовавшихся неупругоотраженных электронов  $n_{\text{н.отр}}$  к числу первичных электронов  $n_{\text{п.э}}$ :

$$\eta = \frac{n_{\text{н.отр}}}{n_{\text{п.э}}} \approx \frac{Z-8}{27} \quad (11.7)$$

Величина  $\eta$  находится в пределах 0,01 – 0,5 и увеличивается с ростом атомного номера материала (рис. 11.4). Средняя энергия неупругоотраженных электронов может быть оценена по формуле:

$$E_{\text{cp}} = (0,632 + 10^{-3} Z)E_0 \text{ или } E_{\text{cp}} \approx 0,6E_0. \quad (11.8)$$

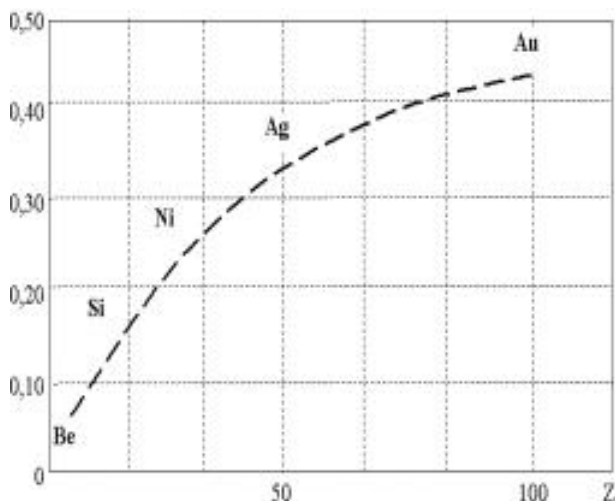


Рисунок 11.4 Зависимость коэффициента эмиссии неупругоотраженных первичных электронов от атомного номера материала

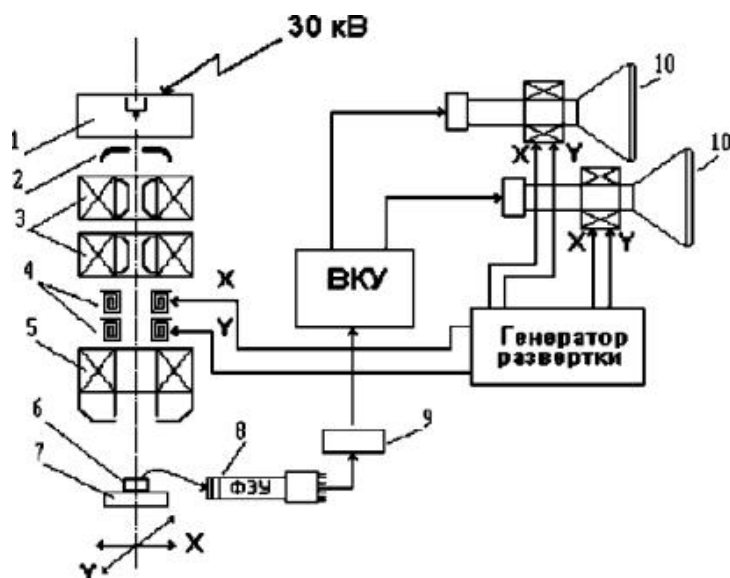
Иногда коэффициент вторичной эмиссии представляют через полный коэффициент вторичной электронной эмиссии в виде:

$$\sigma = \delta + \eta + \omega, \quad (11.9)$$

где  $\delta$  – коэффициент истинной вторичной электронной эмиссии;  
 $\eta$  – коэффициент вторичной эмиссии неупругоотраженных электронов;  
 $\omega$  – коэффициент вторичной эмиссии упругоотраженных электронов.  
 Коэффициент упругоотраженных электронов зависит от энергии первичных электронов, имеет максимум, который смещается в область больших энергий с ростом атомного номера материала.

## 11.2 Конструкция растрового электронного микроскопа

Основой РЭМ является оптическая колонна (рис. 11.5), которая состоит из источника электронов (термоэмиссионного или автоэмиссионного), системы ускорения, блока конденсорных линз, отклоняющей системы, зондоформирующей линзы, столика управления образцом (допускает перемещение по всем трем осям), детектора вторичных электронов. Кроме того, в состав элементов конструкции РЭМ входят блоки усиления сигнала вторичных электронов (яркостной канал  $Z$ ), системы управления сканированием электронного луча (каналы  $X$  и  $Y$ ) в оптической колонне по образцу и в электронно-лучевой трубке по люминесцирующему экрану.



1 – электронная пушка с автоэмиссионным катодом; 2 – анод; 3 – блок конденсорных линз; 4 – отклоняющие катушки по X и Y; 5 – зондоформирующая линза; 6 – образец; 7 – предметный столик; 8 – фотоэлектронный умножитель с электрон-фотонным преобразователем и световодом; 9 – предусилитель; 10 – электронно-оптические преобразователи (мониторы)  
Рисунок 11.5. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа

Изображение в РЭМ формируется в результате синхронной развёртки электронного луча в электронно-лучевой трубке (мониторе) и перемещения луча первичных электронов по поверхности образца. Электронный луч последовательно проходит выбранный участок поверхности, а эмитируемые и рассеянные от поверхности электроны попадают в коллектор электронов. В результате взаимодействия эмитированных электронов с материалом сцинтиллятора образуются световые вспышки, которые с помощью ФЭУ преобразуются в электрический сигнал. Этот сигнал усиливается предусилителем (ПУ), видеоконтрольным устройством (ВКУ) и поступает на вход управления яркостью электронно-лучевой трубки. В результате изменения яркости поверхности экрана трубки формируется изображение сканируемой поверхности образца (материала).

Увеличение  $M$  в растровом электронном микроскопе определяется как отношение размера изображения на экране монитора  $X'$  ( $Y'$ ) к истинному размеру изображения исследуемого участка образца  $X$  ( $Y$ ). При этом с ростом величины  $M$  размер (площадь) исследуемой поверхности уменьшается. Для достижения большого увеличения (до  $10^5$  раз) в сочетании с хорошим разрешением необходимо формировать электронный зонд малого диаметра и выбирать оптимальную величину ускоряющего напряжения.

Качество изображения в РЭМ зависит от того, с какой точностью вторичный электронный ток преобразуется в световой сигнал, излучаемый экраном ЭЛТ, и от того, в какой степени вторичный электронный ток отражает состояние поверхности исследуемого объекта. Дело в том, что при сканировании поверхности вторичный ток изменяется в широких пределах, но человеческое зрение не может различать объекты по яркости, изменяющейся

меньше, чем на 10–15%. Для оценки возможного качества изображения предположим, что сечение зонда  $S = 0,25 \pi d^2$  с плотностью тока  $j$  мало по сравнению с исследуемой площадкой в виде квадрата  $A^2$ . Этот участок поверхности будет сканироваться за время  $t$ . Далее предположим, что имеется участок на этом квадрате размером  $a^2$ , который «засвечивается» электронным лучом в течение времени  $\tau = a^2 t / A^2$ . За время «засветки» на него падает число электронов  $n = \tau a^2 j / e$  или

$$n = \frac{j t a^4}{A^2} \quad (11.10)$$

Получение высокого разрешения изображения требует подбора оптимального соотношения параметров. Например, для W-термокатода ( $T = 2800$  К,  $j_0 = 2 \cdot 10^4$  А/м<sup>2</sup>) при ускоряющем напряжении  $U = 20$  кВ ( $\Delta U = 1$  В) и относительной яркости  $B/\Delta B = 10$  можно получить разрешение на уровне 10 нм (при коэффициентах абберации  $C_{сф} = 20$  мм,  $C_{хр} = 8$  мм). Для более полного сбора вторичных электронов сцинтилляционный детектор помещают в экран, а перед сцинтиллятором устанавливают набор сеток, находящихся под потенциалами от  $-100$  до  $+300$  В. Изменение потенциалов на сетках позволяет регулировать ток истинно вторичных и отраженных электронов и получать более контрастное изображение исследуемой поверхности. Контраст изображения связан с условиями образования вторичных электронов в приповерхностном слое и различается на *топографический, композиционный и смешанный*.

*Топографический контраст* обусловлен формированием выхода вторичных электронов за счет рельефа поверхности, так как меняется угол наклона как облучения первичным пучком, так и эмиссии вторичных электронов. Например, изменение угла наклона поверхности на  $1 - 2^\circ$  (при угле наклона  $65^\circ$ ) приводит к изменению яркости более чем на 10 %. Характерной чертой *топографического контраста* является повышение яркости изображения острых вершин, который связан с условиями более эффективного улавливания вторичных электронов от них на детекторе.

*Композиционный контраст* обусловлен сложным фазовым и атомным составом мишени. При наличии сильно отличающихся по составу участков поверхности можно получить информацию о распределении элементов, и так как более тяжелые элементы отражают эффективнее первичные электроны, то они выглядят на экране более светлыми. Применение режима получения изображения в отраженных электронах снижает разрешение, однако, подбирая оптимальные условия наблюдения (ток и энергия электронов, угол облучения и наблюдения, напряжения на сетках детектора и т.п.), можно уверенно получать разрешение на уровне 10–20 нм на различных материалах.

Чаще на практике реализуется *смешанный режим* наблюдения, т.е. яркостной сигнал одновременно формируется истинно вторичными электронами и отраженными электронами. В этом случае вторичные электроны создают контраст, а отраженные – засветку (световой фон). Применение

смешанного режима работы позволяет выявить более сложные состояния на поверхности при больших увеличениях.

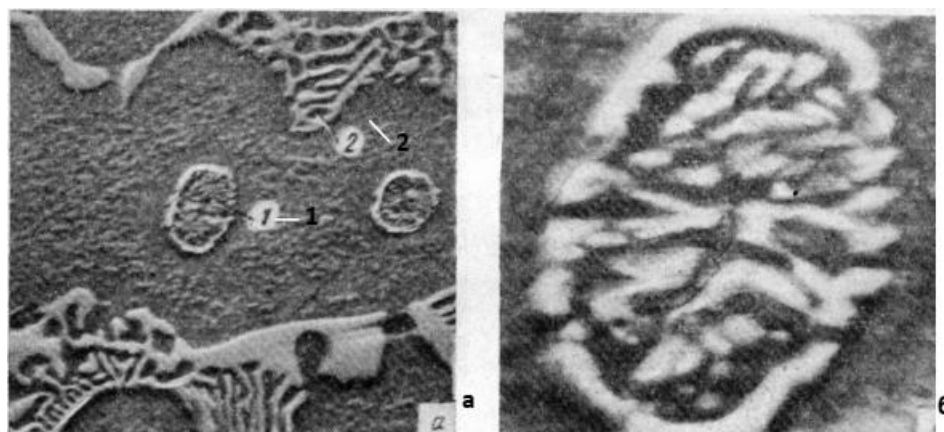
Важным фактором, определяющим качество изображения, является глубина резкости. В современных растровых микроскопах при апертурном угле  $\theta < 5 \cdot 10^{-3}$  рад глубина резкости составляет несколько микрометров, а разрешение около 10 нм. Необходимо отметить особенности конструкции электронной части современных растровых микроскопов. При сканировании поверхности даже с относительно небольшим числом строк в развертке (например, 500 строк на кадр) в детекторе формируются сигналы различной амплитуды и формы, которые обусловлены топографией и элементным составом поверхности. Для усиления этих электрических сигналов требуется специальная – спектрометрическая аппаратура, которая способна обрабатывать сигналы сложной формы в широком диапазоне амплитуд и частот (от единиц Гц до десятков МГц). Поэтому выбор оптимального режима работы электронной части микроскопа (ПУ, ВКУ) также определяет качество изображения. Чем эффективнее первичные электроны, тем более светлыми они выглядят на экране.

### **11.3 Применение метода растровой электронной микроскопии в материаловедении**

При исследовании материалов в РЭМ часто оказывается полезным выбирать небольшой угол наклона образца 20–45°, это снижает максимальное разрешение, но на начальном этапе исследований более важным является получение информации о детальном строении материала (наличие тонких пленок, волокнистых структур, неравномерного распределения элементов по поверхности и т.п.). В случае изучения сильно развитого рельефа поверхности целесообразно производить наблюдение и фотографирование поверхности в режиме стереосъемки. Для этого РЭМ оснащают двумя экранами и стереонасадкой, а фотографирование осуществляется при двух углах наклона, которые обычно отличаются на 6–8° или 12°. Одновременно рассматривая полученные снимки через стереонасадку, получают объемное представление об изучаемом фрагменте поверхности. Часто стереоскопия является единственным способом правильной интерпретации сложных развитых рельефов поверхности.

Благодаря высокому разрешению в РЭМ можно исследовать мелкодисперсные структуры, которые в оптическом микроскопе невозможно различить. Так, на рис. 11.7 представлен шлиф быстрорежущей стали Р18. При увеличении в 1000 раз в ледебуритной эвтектике выявляются мелкодисперсные карбиды размером до 300 нм. Для более детального изучения состояния поверхности современные растровые электронные микроскопы оснащаются дополнительным аналитическим оборудованием (ВИМС, рентгеновский микроанализ, оже-анализ и др.), которые позволяют при исследовании топографии поверхности проводить одновременно локальный количественный анализ на присутствие элементов.

**Подготовка образцов для исследования методом РЭМ.** Как правило, для исследований берется образец небольшого размера (около 1–2 см<sup>3</sup>), в ряде конструкций РЭМ допускается изучение поверхности плоских образцов толщиной не более 1–3 мм, диаметром до 200–300 мм. Такие приборы разработаны специально для изучения поверхности кремниевых пластин при производстве электронной техники. В связи с применением высокого вакуума в РЭМ могут исследоваться образцы материалов, не дающие газообразных продуктов (содержащие жидкости, масла и т.п.).



*а* – дельта-эвтектоид – 1 и ледебуритная эвтектика – 2 (x200);  
*б* – дельта-эвтектоид с мелкодисперсными карбидными включениями (x1000)

Рисунок 11.7. Образование структур на поверхности стали P18

Перед установкой образцы материалов необходимо очистить от загрязнений, так как под действием пучка электронов они могут или разлагаться, ухудшая вакуумные условия в камере, или заряжаться и искажать истинную картину состояния поверхности. Техника очистки образцов обычно заключается в обработке растворителем в ультразвуковой ванне или в протирке поверхности. В ряде случаев этой операции может предшествовать электрохимическая обработка в специальных растворах или электролитах, которые удаляют с поверхности материала оксиды, жировые плёнки и другие органические образования.

#### 11.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) представляют собой класс электронных приборов, изображение строения объекта которых формируется проходящим электронным пучком за счет его взаимодействия с атомами твердого тела. При этом электроны проявляют волновые свойства, что в значительной степени используется для интерпретации изображений структуры материалов в ПЭМ. Основная задача метода ПЭМ в материаловедении – это анализ элементарных дефектов кристаллографического строения (дислокации, дефекты упаковки), дефектов объемного характера (сложные дефекты, границы зерен) и образования

микрочастиц (поры, выделения в гетерогенных сплавах). Важным элементом метода является возможность сопоставления фотографий микроструктуры материалов с дифракцией электронов на них (микрообъектах с периодическим их расположением – атомы, дислокации, поры, плоскости отражения и т.п.).

### **11.5 Основы теории рассеяния электронов в твердом теле**

Формирование изображения строения объекта в просвечивающих электронных микроскопах основано на взаимодействии электронного излучения (электронного пучка) с периодически расположенными структурными элементами (атомами). При этом важным параметром является *когерентность* волнового излучения. В данном случае когерентность излучения определяется как мера совершенства волнового излучения в пространстве и времени. Рассеяние электронного пучка на периодическом объекте можно условно разделить на отдельные самостоятельные пучки, между которыми возникают определённые фазовые соотношения, если они когерентны. Эти соотношения фаз определяются геометрией осветительной системы и оптическим расстоянием между источниками излучения и освещаемой точкой объекта. Если размеры характеристических свойств объекта изменяются и существенно больше длины волны, то электронные лучи на них поглощаются, рассеиваются и дифрагируют. Лучи, исходящие из объекта (или из его различных точек), как правило, отклонены от исходного направления за счет рассеяния и дифракции и благодаря своей когерентности могут интерферировать. Таким образом, в результате взаимодействия электронного пучка с периодической структурой объекта за ним возникает модифицированное волновое поле, которое, в принципе, содержит всю информацию об объекте (падающий и рассеянный пучки).

Распределение энергии излучения, обусловленное дифракцией и интерференцией, регистрируется соответствующим приемником, например, фотопластинкой (или люминесцентным экраном), расположенной перпендикулярно к пучку. Полученное изображение называется *дифракционной картиной объекта*.

Контраст на электронно-микроскопическом изображении кристалла возникает благодаря тому, что интенсивность электронных волн, попадающих на экран микроскопа или фотопластинку, различна для разных участков образца. При прохождении через образец электроны испытывают упругое и неупругое рассеяние и поглощение. Для формирования контраста на изображениях кристаллических объектов наиболее существен эффект дифракции электронов – их упругое рассеяние под брэгговскими углами. Если при просвечивании образца возникает несколько сильных брэгговских отражений, то говорят о многолучевом рассеянии. Просвечиваемый кристалл можно сориентировать относительно первичного пучка электронов так, что сильным окажется только один брэгговский пучок. Тогда говорят о двухлучевом рассеянии и при теоретическом анализе учитывают только два

пучка: прямой и дифрагированный. Задача расчёта электронно-микроскопического контраста сводится к расчёту интенсивности дифрагированного пучка, для решения которой существуют два метода расчета: один основан на кинематической теории рассеяния электронов, другой – на динамической теории.

В кинематической теории принимаются следующие допущения:

- интенсивность дифрагированного пучка  $I_g$  значительно меньше интенсивности прямого пучка  $I_0$ ;
- взаимодействия дифрагированного пучка с прямым не происходит;
- электроны пучка испытывают лишь однократное рассеяние, т.е. выполняется условие  $I_0 \gg I_g$ .

В процессе воздействия первичной волны каждый атом становится источником новой сферической волны, и в результате на расстояниях, больших  $\lambda$ , все новые волны накладываются друг на друга, образуя в каждой точке пространства результирующие дифрагированные волны. При этом результирующая амплитуда дифрагированной волны описывается выражением  $A_g = 1 + e^{2\pi A}$ . Величина  $A_g$  называется *амплитудой рассеяния*. На расстояниях, много больших параметра решетки, волновой фронт рассеянной волны можно рассматривать как фронт плоской волны (приближение Фраунгофера). Амплитуду рассеяния можно записать в виде суммы ряда:

$$A_g \approx \sum_{m=0}^{M-1} e^{2\pi A m i} \quad (11.7)$$

где  $m$  – число рассеивающих центров, равное количеству атомов  $M$ , на которых волна рассеивается. Интенсивность волны  $I_g$  может быть представлена как:

$$|A|^2 \approx \frac{\sin^2 \pi M A}{\sin^2 \pi A} \quad (11.8)$$

В динамической теории рассматриваются эффекты многократного отражения, и учитывается взаимодействие (интерференция) прямого и дифрагированного пучков ( $I_0$  и  $I_g$ ). Динамическая теория применима для вычисления интенсивности электронных волн, дифрагированных сравнительно толстыми кристаллами – толщиной в сотни нанометров. Результаты расчетов интенсивности дифрагированного и прямого прошедшего пучка по динамической теории хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями. Расчеты дифракционного контраста на совершенных кристаллах и кристаллах с дефектами принято выполнять в «*колонковом*» приближении суть которого заключается в следующем.

Кристалл разбивают на колонки малого поперечного сечения, ориентированные вдоль направления первичного пучка – оси  $Z$ . Принимается, что дифракция электронов в каждой колонке никак не связана с явлениями, происходящими в соседних колонках. Такое допущение справедливо в силу



того, что брэгговские углы для электронных волн малы – порядка  $10^{-2}$  рад.

Интенсивность прямой волны  $I_0$  определяет контраст на *светлопольном* изображении (когда в апертурную диафрагму попадает только прямой пучок), а интенсивность дифрагированной волны  $I_g$  порождает контраст *темнопольного* изображения (апертурная диафрагма пропускает только дифрагированный пучок).

Без учёта абсорбции темнопольное и светлопольное изображения совершенного кристалла являются взаимно дополнительными. Это свойство наблюдается экспериментально в тонких кристаллах, для которых абсорбция незначительна. Кроме того, при изменении параметра отклонения  $w$  от отражающего положения происходят осцилляции интенсивности прямой и дифрагированной волн. Соответствующие осцилляции представлены графически на рис. 11.6, а в виде «кривых качания», которые показывают изменение интенсивности при последовательном повороте кристалла относительно отражающего положения.

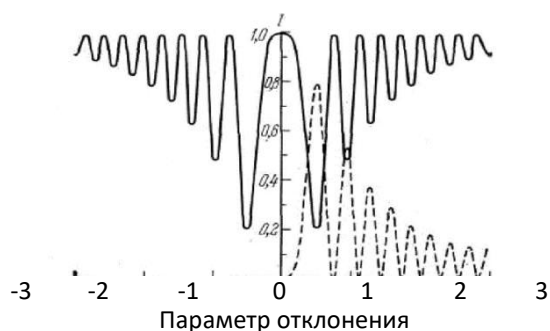


Рис. 11.6. Изменения интенсивности прошедшей (сплошные линии) и дифрагированной (пунктирные) волн в зависимости от величины  $w$  для кристалла толщиной  $z_t = 4 \text{ g g}$  (абсорбция отсутствует).

Опыт показывает, что тонкие кристаллы толщиной около 10 нм дают хорошую контрастную дифракцию, и их можно наклонять на большие углы, не снижая качества дифракционной картины. Интенсивность дифракционных рефлексов в электронных микроскопах можно определять только качественно, однако существуют приемы, которые позволяют получать количественные величины, например, путем измерения прозрачности фотопластинки в местах их расположения.

Вместе с тем, очевидно, что яркость рефлексов должна быть связана с рассеивающей способностью атомов, так как электронные лучи взаимодействуют в основном не с электронами атома (как рентгеновское излучение), а с потенциальным полем ядра, частично экранированным электронами. Поэтому интенсивность дифрагированной волны электронов в  $10^6$ – $10^8$  раз выше, чем у рентгеновского излучения. Обычно для расчета интенсивности дифрагированной волны пользуются выражением:

$$f(\theta) = \frac{M_0 e^2}{2h^2} \cdot \left( \frac{\lambda}{\sin\theta} \right)^2 \cdot (Z - f_r) \quad (11.9)$$

где  $Z$  – заряд ядра рассеивающего атома,  $f_r$  – функция экранирования электрического поля ядра. Контрастность (острота) рефлексов

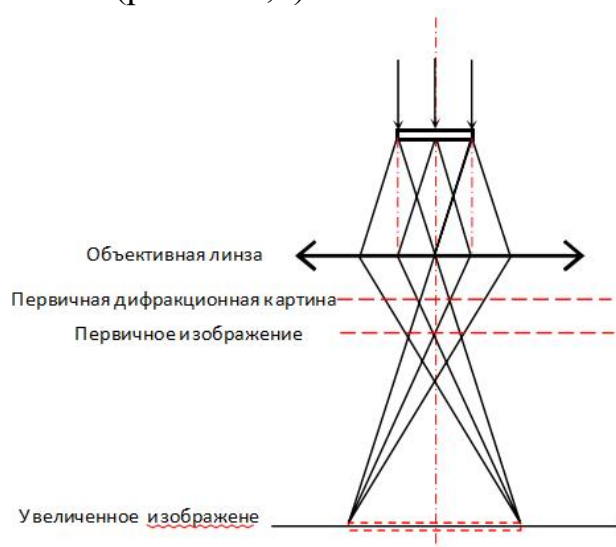
электронограмм зависит, в том числе и от исследуемого объекта. На ширину рефлекса влияют дефекты структуры, искажения решётки (вследствие внутренних или внешних напряжений и т.п.). Оценить влияние на ширину рефлекса  $2\beta$  размеров отдельных кристаллитов или мелкодисперсных включений можно по формуле:

$$\beta = \frac{k\lambda}{\delta \cdot \sin\theta},$$

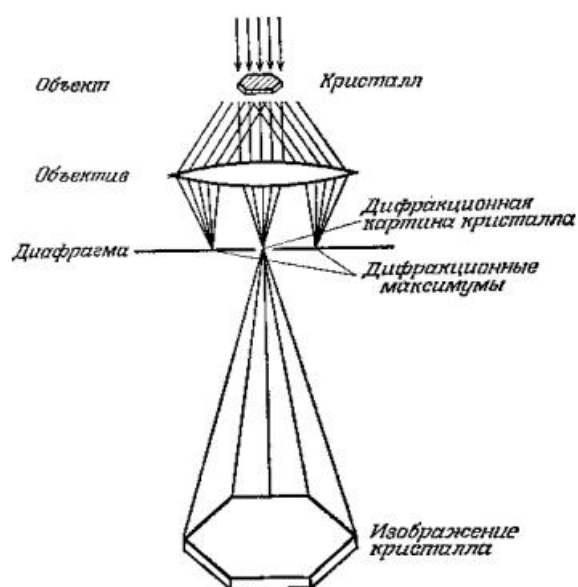
где  $k$  – постоянная;  $k = 0,89 - 1,0$ ;  $\delta$  – характерный размер кристаллита или включения. Поскольку в электронной микроскопии применяются апертурные углы  $\theta = 10^{-4}$  рад, то заметное уширение рефлекса может происходить для кристаллитов или включений с размерами меньше 10 нм. Поэтому с помощью электронной микроскопии удаётся идентифицировать очень мелкие выделения, в отличие от рентгеновских методов (где при размере объектов менее 100 нм рефлексы уже перекрываются и возможно ошибочное заключение о наличии аморфной структуры).

### 11.6. Формирование изображения в рассеянных электронах

Описание закономерностей формирования изображения объекта в прошедших (рассеянных) электронах основывается на *теории Аббе*. Одним из основных постулатов теории формирования изображения в ПЭМ является предположение о соответствии получаемого изображения реальному объекту, т.е. если оптическая система формирует изображение без искажений и улавливает весь дифрагированный пучок электронов, то изображение правильно передаёт распределение амплитуд и фаз излучения, рассеянного в объёме объекта. Таким образом, получение изображения объекта связано с формированием дифракционной картины в задней фокальной плоскости линзы (рис. 11.7,а).



а)



б)

Рисунок 11.7 Схема формирования изображения в поле объективной линзой (а) и схема формирования изображения тонкого кристалла центральным пучком электронов в реальной объективной линзе (б)

В случае идеальной линзы прошедшую электромагнитную волну можно полностью реконструировать в плоскости изображения, поскольку волна сохраняет правильное соотношение фаз и в формировании дифракционной картины участвует все излучение. В реальной же линзе заметная часть излучения отсекается конечной апертурой, а прошедшая часть излучения искажается из-за aberrаций линзы. Необходимо также помнить, что в электронной микроскопии, как правило, излучение является когерентным, т.е. существует связь между фазами электронной волны, рассеянной соседними точками объекта, которые могут дать на изображении сложные интерференционные картины. Получение изображения с минимальными искажениями удастся достичь путем существенного уменьшения угла апертуры ( $\theta < 10^{-6}$  рад) и применения параксиальных аксиально-симметричных пучков (рис. 11.7,б). Использование практически параллельного пучка электронов для формирования изображения позволяет в ряде случаев применять простые и очевидные приближения, развитые для световой оптики.

### 11.7. Конструкция просвечивающего электронного микроскопа

На рис. 11.8 представлена схема оптической колонны просвечивающего электронного микроскопа, которая состоит из осветителя на основе тетродной схемы, включающего трехэлектродную электронную пушку с термоэмиссионным катодом, конденсорные линзы и ограничивающие диафрагмы, объективной, промежуточной и проекционной линз и люминесцентного экрана. Для получения высококачественного изображения оптическая колонна оснащена дополнительными элементами: электромагнитными призмами для управления перемещением пучка, столиком перемещения образца, стигматорами объективной и промежуточной линз, селекторной диафрагмой.

Главным назначением осветителя является получение сфокусированного однородного по сечению пучка электронов диаметром менее 10 мкм, который направляется на изучаемый объект. После объекта пучок попадает в магнитное поле объективной линзы, которая позволяет регулировать увеличение  $M = 50-100$ , получать четкое изображение участков объекта и дифракционную картину от объекта. Промежуточная линза позволяет плавно регулировать увеличение  $M = 50-300$  и переводить микроскоп в режим дифракции или микродифракции с отдельных участков объекта (рис. 11.9).

Конечное изображение на люминесцентном экране создаётся проекционной линзой (ее увеличение изменяется незначительно  $M \approx 100$ ). Общее увеличение изображения может быть оценено как произведение

коэффициентов увеличения от каждой линзы, участвующей в формировании изображения, т.е.

$$M_{\text{общ.}} = M_{\text{ол.}} \cdot M_{\text{пром.л.}} \cdot M_{\text{проект.л.}}$$

Для работы при больших увеличениях и высоком разрешении необходимо тщательно юстировать оптическую систему микроскопа, для этого предусмотрены конструктивные элементы, позволяющие проводить предварительную механическую юстировку (совмещение оптических осей электронных линз) и более точную – электромагнитную юстировку, компенсирующую aberrации линз. Несмотря на тщательную юстировку оптической системы, на поверхность люминесцентного экрана в лучшем случае попадает лишь  $10^{-4}$  часть первоначального тока, падающего на объект.

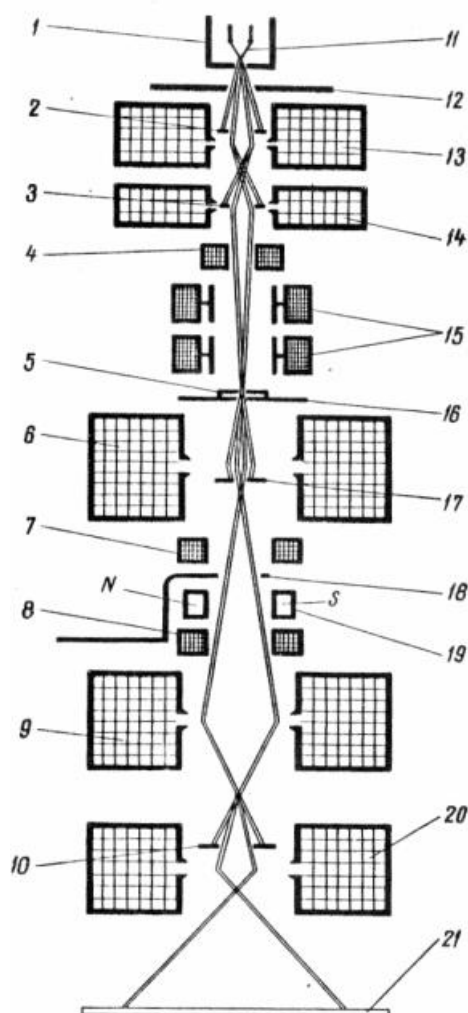


Рисунок 11.8. Схема оптической колонны микроскопа:

- 1– фокусирующий электрод (цилиндр Веннеля),
- 2– диафрагма первого конденсора,
- 3– диафрагма второго конденсора,
- 4– стигматор второго конденсора,
- 5– исследуемый объект,
- 6– объективная линза
- 7– стигматор объективной линзы,
- 8– стигматор промежуточной линзы,
- 9– промежуточная линза,
- 10– диафрагма,
- 11– катод,
- 12– анод,
- 13– первая конденсорная линза,
- 14– вторая конденсорная линза,
- 15– электромагнитные призмы,
- 16– столик перемещения объектов,
- 17– апертурная диафрагма,
- 18– селекторная диафрагма,
- 19– механизм юстировки объектива,
- 20– проекционная линза,
- 21– люминесцентный экран

Поэтому при работе на микроскопе является важным оптимальный выбор размера апертурной диафрагмы, ускоряющего напряжения для конкретного объекта и режима увеличения изображения. В настоящее время с целью снижения энергетической нагрузки на образец и повышения качества

изображения вместо люминесцентных экранов применяют электронные преобразователи изображения, которые позволяют выводить информацию на экран монитора и проводить обработку изображения по заданной программе непосредственно в процессе изучения участка поверхности исследуемого образца.

Конструктивно все элементы оптической колонны вакуумноплотно соединены между собой, и сама оптическая колонна подключена к высоковакуумной откачивающей системе. При конструировании просвечивающих микроскопов уделяется особое внимание защите персонала от тормозного излучения, возникающего в области расположения изучаемого объекта и люминесцентного экрана (фотопластинок).

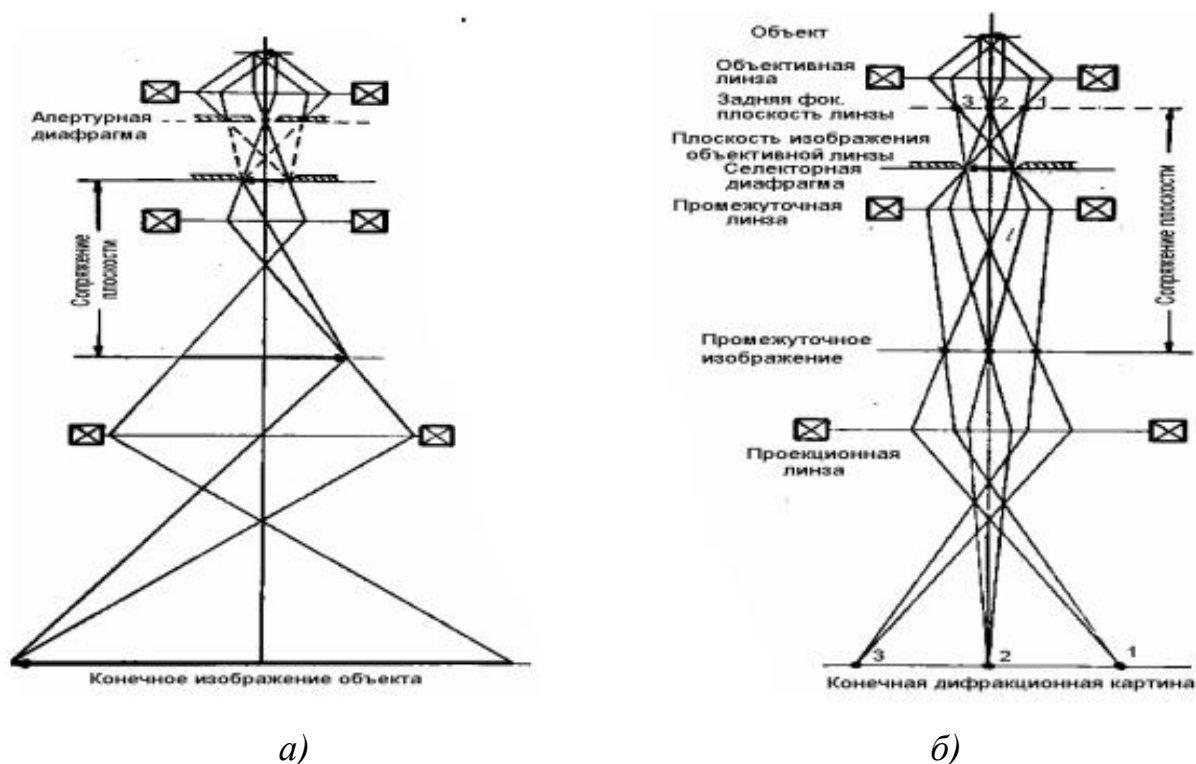


Рисунок 11.9. Схема совместного формирования изображения объекта (а) и дифракционной картины (б)

Современные ПЭМ оснащаются дополнительным оборудованием, позволяющим в процессе работы проводить параллельно элементный и структурный анализ микрообъектов. В ряде случаев бывает целесообразно предусматривать два режима работы просвечивающего микроскопа, т.е. в режиме обычного просвечивающего микроскопа и в режиме растрового микроскопа. Причем во втором случае оператор получает изображение, как в прошедших, так и во вторичных электронах (изображение, как в РЭМ). Такой режим работы существенно облегчает изучение сложных по структуре и составу объектов, позволяет более объективно делать заключение о структурно-фазовом состоянии и элементном составе изучаемых материалов.

Современные ПЭМ оснащены рентгеновским микро анализатором и программным комплексом для обработки спектров. В качестве детектирующих устройств рентгеновского излучения обычно применяют полупроводниковые детекторы, которые работают при криогенных температурах. Благодаря их высокой разрешающей способности и вполне удовлетворительной чувствительности возможно изучение элементного состава весьма мелких объектов.

### 11.8. Применение метода ПЭМ для изучения структуры материалов

*Режимы работы ПЭМ при изучении строения материалов. Формирование контраста.* В случае, когда объект освещается параллельным (параксиальным) пучком электронов, то после его прохождения пучок будет содержать электроны, двигающиеся параллельно оптической оси, и электроны, рассеянные на различные углы. Если при отсутствии аберраций все прошедшие электроны достигают поверхности люминесцентного экрана, то изображение будет представлять собой однородное светлое пятно. Причиной формирования такой картины является точное сопряжение плоскостей «предметов» и плоскостей «изображений», т.е. разность фаз отсутствует. При достаточно большой толщине объекта часть электронов, двигающаяся вблизи поля ядра атомов объекта, отдаст некоторую долю своей энергии. В итоге на люминесцентном экране появятся области с меньшей яркостью, которые соответствуют участкам в объёме объекта с повышенной потерей энергии проходящих электронов, например, за счет присутствия атомов большой массы. Формирование контраста изображения за счет различной атомной массы материала мишени называется *атомным контрастом* или *амплитудным контрастом*. Интенсивность электронного излучения связана с толщиной объекта  $z_t$  как:  $I = I_0 \exp(-\mu z_t)$ , где  $\mu$  – линейный коэффициент ослабления электронного излучения. Амплитуда электронной волны после прохождения объекта имеет вид  $\sqrt{I} \approx \exp(-0,5\mu z_t)$ . Такой режим можно получить при гауссовой фокусировке, т.е. когда объект находится в фокальной плоскости объективной линзы и вклад от фазового контраста отсутствует. Изображение при таком режиме фокусировки будет соответствовать (кажущемуся) прозрачному объекту. Этот режим обычно используется при работе с высоким разрешением для установки начальной фокусировки. Контраст изображения может быть создан за счет частичного нарушения сопряжения плоскостей «предмета» и «изображения»  $\Delta f$ , а также за счет регулируемой сферической аберрации  $C_{сф}$ , когда часть прошедших электронов удаляется из пучка в результате подобранного определенного размера апертурой диафрагмы. На практике для получения высокого качества изображения часто применяют совместно сферическую аберрацию и нарушение сопряжения плоскостей (дефокусировку). Однако необходимо учитывать тот факт, что при определенных соотношениях между сферической аберрацией  $C_{сф}$  и дефокусировкой  $\Delta f$  изображение будет правильно воспроизводить только

отдельный участок объекта. Остальные участки будут в той или иной степени искажаться.

**Предельное разрешение.** Считается, что максимальное разрешение электронного микроскопа ограничено величиной  $D_{min} \approx \sqrt[4]{C_{c\phi}\lambda^3}$ . Простейший способ оценки разрешающей способности микроскопа заключается в анализе максимального совместного влияния дифракции и сферической аберрации на качество изображения, например, искажения размеров точечного источника, которое «размазывается» в круг диаметром  $D_t = MC_{c\phi}\theta^3 + 0,6M\lambda\theta^{-1}$ . Более точный учет вклада обоих факторов дает простое соотношение между минимально разрешаемым размером объекта, сферической аберрацией и дифракцией:

$D_{min} = Const \cdot \sqrt[4]{C_{c\phi}\lambda^3}$ , где *Const* изменяется от 0,43 до 0,91. Причем меньшее значение *const* соответствует небольшой дефокусировке, а большее значение – полному сопряжению плоскости предмета с плоскостью изображения.

**Глубина резкости.** Под глубиной резкости принято понимать интервал перемещений объекта, когда детали объекта еще хорошо различаются. Если диаметр кружка обозначить через  $D_0$ , который может быть равен предельному разрешению  $D_{min}$ , то предельный размер неровностей может быть оценен как:  $\Delta z \approx D_0 \theta^{-1}$ . Поскольку в электронном микроскопе используются малые апертуры, то глубина резкости может достигать больших величин. Например, при предельном разрешении 10 нм и апертурном угле  $\theta = 5 \cdot 10^{-4}$  рад глубина резкости составляет  $\Delta z \approx 4$  мкм.

**Темнопольный режим.** В ряде случаев, для получения более полной информации о структуре объекта применяют режим *темнопольного изображения*, который заключается в исключении из формирования изображения электронов, идущих под углом, равным или меньше апертурного. Для этого применяют наклон осветителя на углы до 1–2°, введение кольцевой диафрагмы между электронной пушкой и конденсорным блоком или смещение апертурной диафрагмы объективной линзы. Как правило, контраст в режиме темнопольного изображения выше, поэтому этот режим применяют для изучения сложных по составу препаратов, содержащих разные фазы. В режиме дифракции темнопольный режим позволяет выделить отдельные кристаллографические направления, соответствующие разным фазам, что существенно облегчает идентификацию электронограмм.

**Наблюдение дефектов.** Дефекты кристаллической решетки – это нарушения периодического строения кристаллической решетки, в результате которых нарушается строгая периодичность расположения атомов в пространстве. Такие нарушения могут быть вызваны присутствием как точечных дефектов, так и их групп (дислокации, поры и т.п.). Характер контраста при этом определяется не только природой дефекта кристаллической решетки, но и его расположением относительно поверхности образца. Контраст изображения дефекта может изменяться в широких пределах, и его

природа определяется в результате комплексного подхода, учитывающего тип кристаллической решетки, возможные внутренние механические напряжения, условие выполнения дифракции (Вульфа–Брэгга).

**Дефект упаковки.** Приблизительный расчет контраста может быть выполнен в предположении о наличии заметной деформации вблизи дефекта, занимающей узкую часть вдоль распространения дифрагированного луча. Функция рассеяния приблизительно может быть записана в виде:

$$A_g \approx \int_0^{z_t} \exp [i\alpha(z)] \cdot \exp (2i\pi gz) dz, \quad (11.11)$$

где  $\alpha(z)$  – фазовый угол, зависящий от толщины фольги  $z_t$ . Это уравнение является основным в кинематической теории дифракционного контраста. Основной задачей при решении этого уравнения является определение функции  $\alpha(z)$ .

Дефекты упаковки характеризуются тем, что атомы той части кристалла, которая находится над дефектом, смещены по отношению к атомам остальной части кристалла на величину вектора сдвига (или вектора Бюргерса частичной дислокации). В случае ГЦК кристалла этот вектор  $b = a/6 \langle 112 \rangle$ .

Для разных колонок длина результирующей амплитуды периодически изменяется. Поэтому дефект упаковки будет виден как система светлых и темных полос. Число полос и расстояния между ними зависят от наклона плоскости дефекта, от ориентировки фольги и от толщины фольги. Изображение дефекта упаковки на фотографиях ограничивается частичными дислокациями и линиями пересечения плоскости дефекта упаковки с поверхностями фольги. Такой вид изображения имеет при достаточно малой энергии дефекта упаковки  $\gamma$ . При значительной величине  $\gamma$  дефекты упаковки можно обнаружить в тройных узлах сетки дислокаций или при использовании метода слабого пучка.

Дефекты упаковки могут быть типа *внедрения и вычитания*. Теория контраста, учитывающая поглощение, доказывает, что в достаточно толстой фольге ( $z_t > 6T_0$ ) вид первой полосы от верхнего края зависит только от знака дополнительной разности фаз, связанной с вектором Бюргерса частичной дислокации: если  $\Delta\Phi = 2\pi/3$ , то наблюдается первая светлая полоса в светлом поле, если  $\Delta\Phi = -2\pi/3$ , то первая полоса будет темной. Энергию дефекта упаковки можно измерить по ширине расщепления дислокации. Равновесная ширина дефекта  $w_x$  связана с энергией дефекта  $u$  следующим соотношением:

$$W_x = \frac{Gb_1b_2}{2\pi\gamma} \left( \frac{2-\nu}{1-\nu} \right) \left( 1 - \frac{2\nu\cos 2\alpha}{2-\nu} \right), \quad (11.12)$$

где  $G$  – модуль сдвига;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $\alpha$  – угол между суммарным вектором Бюргерса и дислокационной линией;  $b_1, b_2$  – модули векторов Бюргерса частичных дислокаций.

## 11.9. Оже-спектроскопия и механизм образования



### оже-электронов

Образование оже-электронов возможно под действием первичного излучения (ионов, электронов, рентгеновских квантов). Эмиссию оже-электронов можно пояснить схемой энергетических уровней, представленной на рис. 11.10. Первичный электрон, падающий на мишень с достаточно высокой энергией (от 1000 до 3000 эВ), выбивает электрон внутренней оболочки атома. При этом из возбужденного состояния атом может вернуться в основное одним из нескольких возможных путей. Так, на вакантный уровень во внутренней оболочке может перейти электрон с более высокого энергетического уровня. Освободившаяся при этом энергия может быть испущена в виде фотона обычного характеристического рентгеновского излучения. Но эта энергия может быть передана и другому электрону в атоме, который тогда сможет покинуть атом и образец. Кинетическая энергия такого электрона определяется исключительно разностью энергий, показанной на рис. 11.10. Такой электрон и называют *оже-электроном*. Анализ по энергиям этих частиц, называемый *Оже-электронной спектроскопией*, позволяет определить химическую природу атомов точно так же, как и анализ характеристического рентгеновского излучения.

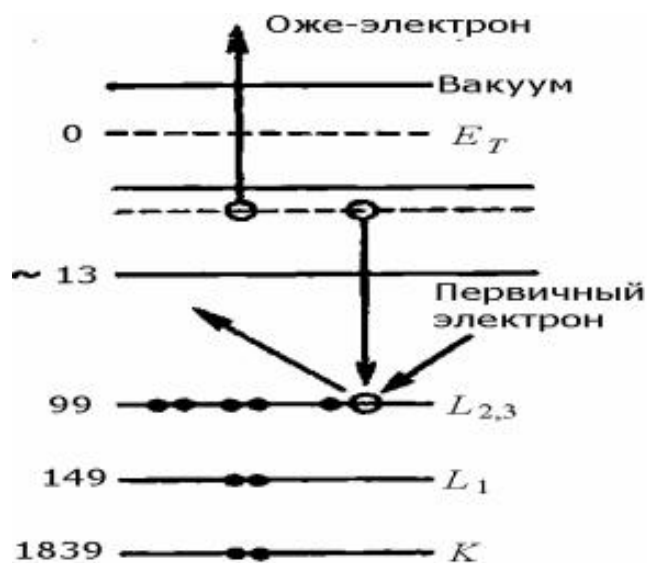


Рисунок 11.10. Схема образования и эмиссии из атома оже-электрона под действием первичного электрона

Оже-эффект связан с ионизацией атома в результате соударения первичного электрона с электроном на одной из внутренних оболочек атома (K, L, M, N, O), на которой возникает вакансия. За очень короткое время ( $10^{-14} - 10^{-16}$ с) происходит переход электрона с более высоких оболочек на образовавшуюся вакансию. Выделившаяся в результате такого перехода энергия может либо перейти в энергию  $\gamma$ -кванта, либо перейти к электрону одной из внешних оболочек, который покидает атом и регистрируется как оже-электрон. Так как вероятность радиационного перехода растёт с ростом атомного номера, как функция  $Z^4$ , то вероятность эмиссии оже-электронов соответственно падает. Для лёгких элементов она составляет 95%, а для элементов с  $Z \geq 70$  не превышает 10%.

Вполне естественно, что по значению энергии оже-электрона можно определить разницу энергий атома в ионизированном состоянии и в состоянии с наименьшей энергией. Так как энергии электронов на оболочках различных химических элементов различны, это даёт возможность химического анализа исследуемого материала. По величине энергии и количеству оже-электронов, эмиттируемых с поверхности мишени в результате, например, электронной бомбардировки, можно определить тип атомов и их количество в мишени. При этом ОЭС не позволяет индцировать только два химических элемента – водород и гелий. Оже-переходы в соответствии с положением первичных и вторичных вакансий обозначают следующим образом. Первым записывается первоначально ионизированная оболочка, затем оболочка, с которой произошел переход, соответствующий заполнению вакансии, и далее оболочка, с которой происходит эмиссия электрона в вакуум. Энергия оже-электронов в принципе может быть определена по разности полных энергий до и после перехода. Эмпирически это можно сделать, например, с помощью соотношения.

$$E_{\alpha\beta\gamma}^Z = E_{\alpha}^Z - E_{\beta}^Z - E_{\gamma}^Z - \frac{1}{2}(E_{\gamma}^{Z+1} - E_{\gamma}^Z + E_{\beta}^{Z-1} - E_{\beta}^Z) \quad (11.12)$$

где  $E_{\alpha\beta\gamma}$  — энергия оже-перехода  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - элемента  $Z$ .

Первые три члена соответствуют разности энергий связи оболочек  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  элемента  $Z$ . Поправочный член мал и включает среднее от возрастания энергии связи  $\gamma$ -электрона, когда  $\beta$ -электрон удален, и  $\beta$ -электрона, когда  $\gamma$ -электрон удален. Для элементов с  $3 \leq Z \leq 14$ , наиболее характерны переходы KLL, для элементов с  $14 < Z \leq 40$  – переходы LMM, для элементов с  $40 < Z \leq 79$  – переходы MNN. Более тяжелые элементы эмитируют также оже-электроны, соответствующие переходам N00, однако в тяжелых элементах вероятность выхода ожеэлектрона мала, и эти переходы трудно использовать. В общем случае, энергию оже-электрона можно вычислить по формуле

$$E_a = \varepsilon_a - \varepsilon_d - \varepsilon_e - \varphi,$$

где  $\phi$  – работа выхода электрона из данного материала. Оже-электроны регистрируются не при всех расчетных значениях энергии, так как существуют не установленные в настоящее время правила отбора. Кроме того, расчетные и экспериментальные значения  $E_a$  отличаются между собой на 5–10 эВ. Однако экспериментально достижимая точность измерения их энергии вполне достаточна для определения химической природы элементов, присутствующих в образце.

В ОЭС используются электроны с довольно невысокой энергией, из-за чего электроны имеют малую среднюю длину свободного пробега, что обуславливает высокую чувствительность метода к состоянию поверхности.

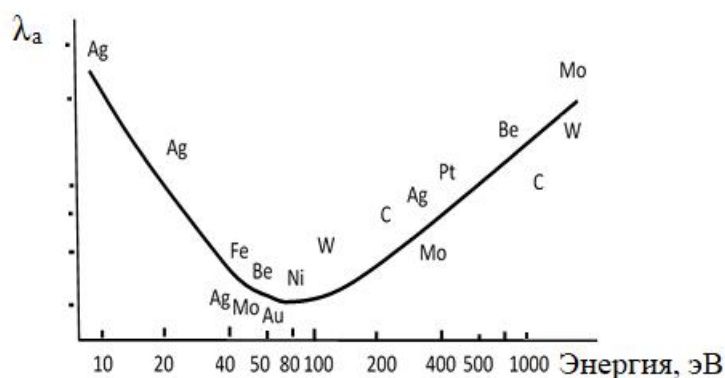
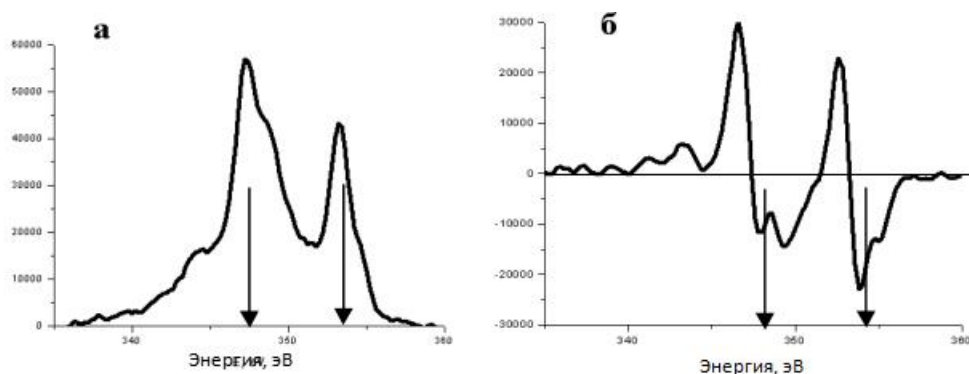


Рисунок 11.11. Зависимость глубины выхода и энергия оже-электронов для различных металлов

Поверхность образца перед исследованием необходимо специально очищать, что создает трудности при широком использовании метода. Кроме того, для исследования необходимы вакуумные условия. Глубина выхода  $\lambda_a$  оже-электронов определяется потерями энергии, главным образом при электрон-электронных взаимодействиях, так как потери энергии электронами при взаимодействии с фононами малы (чем и объясняется такая важная особенность оже-спектроскопии, как независимость эмиссии оже-электронов от температуры). В настоящее время нет строгой теории, позволяющей рассчитать зависимость длины свободного пробега от энергии оже-электрона. Это связано с объективными теоретическими трудностями учета потерь энергии при одночастичных взаимодействиях оже-электронов с электронами валентной зоны и плазменных (коллективных) колебаний. Глубину выхода обычно определяют экспериментально.

Для этого проводится исследование зависимости  $\lambda_a = f(E_a)$  на заведомо чистых материалах (Рис.11.11). Электронный спектр можно записать в виде графика зависимости  $N(E)$ . В этом случае оже-спектр проявляется на фоне спектра вторичных электронов в виде небольших пиков. Количество химического элемента, которому соответствует определенная энергия оже-электрона, пропорционально высоте пика. В большинстве случаев высота пиков над фоновым спектром вторичных электронов недостаточна для надежного измерения, поэтому обычно оже-пики регистрируют и измеряют по дифференциальным кривым энергораспределения (рис. 11.12,а), на которых

ожеэлектроны проявляются более отчетливо (рис. 11.12,б). Положение оже-пика определяют по минимуму на кривой распределения.



*a* – интегральный  $N(E)$ ; *б* – дифференцированный  $dN/dE$   
 Рисунок 11.12. Энергетический спектр оже-электронов Ag

Оже-пики имеют определенную энергетическую ширину, которая не зависит от степени монохроматичности (моноэнергетичности) первичного пучка электронов, а определяется следующими факторами:

- уширением, связанным с временем жизни вакансии;
- шириной энергетических уровней или зон, участвующих в переходах;
- потерями энергии при выходе оже-электронов из твердого тела;
- разрешающей способностью применяемого энергоанализатора.

Поскольку время жизни первичной вакансии составляет  $10^{-14} - 10^{-16}$  с, то в соответствии с принципом Гейзенберга это приводит к неопределенности в энергии оже-электронов, не превышающей несколько электронвольт. Вторым фактором играет существенную роль, если в переходе участвуют электроны валентной зоны. При этом уширение составит величину, соизмеримую с шириной валентной зоны, если в переходе участвует только один электрон этой зоны. Если же в переходе участвуют два электрона валентной зоны, то уширение оже-пика будет соизмеримо с удвоенной шириной пика. Третий фактор влияет на ширину оже-пика, если оже-электроны испускаются атомами, находящимися не на поверхности материала. В этом случае может происходить уширение оже-пика так, что в его низкоэнергетической части появляется «хвост» или возникают пики – «спутники» в результате возбуждения объемных или поверхностных коллективных колебаний.

### 11.10 Конструкция оже-спектрометра.

Принцип действия спектрометра зависит от типа применяемого энергоанализатора. Наибольшее распространение получили спектрометр с цилиндрическим зеркалом (ЭАЦЗ) и энергоанализатор с тормозящим электрическим полем (ЭАТП). На рис. 11.13 показана схема экспериментальной установки с ЭАЦЗ, который состоит из двух коаксиальных

цилиндров и кольцевой диаграммы, за которой расположен коллектор. Две кольцевые щели (входная и выходная) затянуты мелкой металлической сеткой. Потенциалы исследуемого образца и внутреннего цилиндра равны нулю, а на внешний цилиндр подается отрицательное напряжение. Пучок электронов, создаваемый пушкой 1, фокусируется в точку диаметром  $\sim 100$  мкм на поверхности образца, которая является одним из фокусов энергоанализатора. Возникающие вторичные электроны движутся в радиальных направлениях и проходят через кольцевую входную щель. Отрицательный потенциал, прикладываемый к внешнему цилиндру, направляет электроны с определенной энергией в выходную щель, а затем в выходную диафрагму. При этом анализируются вторичные электроны, входящие в энергоанализатор типа «цилиндрическое зеркало» (ЦЗЭА) под средним углом  $42^{\circ}20'$  к оси симметрии. Входная щель внутреннего цилиндра пропускает в анализирующее пространство электроны, заключенные в телесном угле между двумя коаксиальными конусами, составляющими угол  $7^{\circ}$ . Большой входной угол определяется тем, что в ЭАЦЗ осуществляется фокусировка второго порядка.

Оже-электронные переходы обычно проявляются как небольшие особенности, наложенные на большой фон вторичных электронов. Поэтому обычной практикой является использование дифференцирующей техники и получение функции  $dN(E)/dE$ . Вклад от медленно меняющегося фона минимизируется с помощью дифференцирующей техники. Полный ток фона обратного рассеяния в области энергий выше 50 эВ составляет обычно 30% от тока первичного пучка. Уровень шума, возникающего за счет этого тока, и отношение энергетического разрешения  $\Delta E$  к ширине оже-линии в общем случае и определяют отношение *сигнал/шум* и, следовательно, предельный уровень регистрации примесей в образце. Типичная величина предельного уровня регистрации составляет  $10^{-3}$ , т. е.  $\sim 0,1$  ат. %.

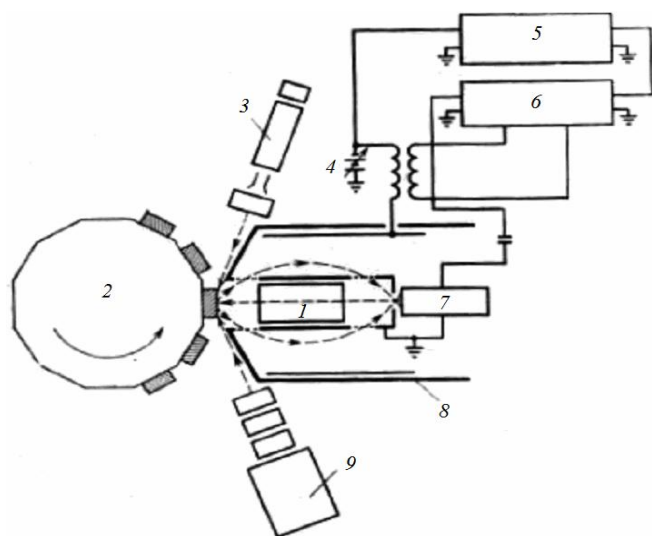


Рисунок 11.13. Схема оже-спектрометра: 1— электронная пушка; 2 — барабан с изучаемыми образцами; 3 — вспомогательная электронная пушка; 4— регулируемый генератор пилообразного напряжения; 5 — регистратор; 6 — синхронный усилитель; 7 — детектор электронов; 8 — ЦЗЭА; 9 — ионная пушка

Оже-электронная спектроскопия является поверхностно - чувствительной методикой. В общем случае малые количества типичных загрязнений С, N и O легко обнаруживаются. Водород же не может быть обнаружен оже-измерениями, так как для оже-перехода необходимы 3 электрона на орбитах атома. Спектрометры с цилиндрическим зеркалом имеют лучшее, чем ЭАТП, разрешение, которое составляет  $R = \delta E/E_a = 0,3 - 1,5 \%$ . Для увеличения чувствительности в оже-спектрометрах используют наклонное падение пучка первичных электронов на исследуемый образец. Углы падения электронов, отсчитываемые от поверхности образца, составляют  $15 - 20^\circ$ .

### 11.11 Применения метода ОЭС в материаловедении

Анализ поверхности методом оже-спектроскопия (ОЭС) позволяет изучать физические и химические свойства поверхности, осуществлять входной и выходной контроль материалов, оценивать степень чистоты обработанных поверхностей и выполнять анализ изменений состояния поверхности, например, при отказах изделий электронной техники. Сочетая в одном приборе растровую электронную микроскопию (РЭМ) с электронной оже-спектроскопией (ОЭС), можно получать информацию как о структуре, так и о химическом составе материала с очень высокой локальностью по глубине.

**Требования к вакууму.** Проведение оже-анализа требует, как и другие методики электронной спектроскопии, высокого вакуума. Для получения достоверных данных о химическом составе поверхностной области необходимо предотвратить ее загрязнение молекулами газа. Считая, что коэффициент абсорбции газа поверхностью материала равен единице, можно показать, что за время измерения  $\approx 100$  с может адсорбироваться на поверхности не более  $1/10$  монослоя молекул химически активного газа при давлении остаточных газов на уровне  $10^{-8} - 10^{-9}$  Па.

**Химические сдвиги.** Химическое окружение атома отражается в изменениях орбиталей электронов валентных оболочек, которые, в свою очередь, влияют на атомный потенциал и энергию связи электронов атомного остова. Энергии связи внутренних  $K$ - и  $L$ - оболочек сдвигаются в унисон с изменениями химического окружения. По этой причине линии  $K_\alpha$  рентгеновского излучения, которые являются переходами между  $K$ - и  $L$ -оболочками, испытывают лишь небольшие сдвиги. В  $KLL$ -линиях оже-электронов участвуют как  $K$ -, так и  $L$ -оболочки, но в отличие от линий  $K_\alpha$  испускания рентгеновского излучения  $L$ -оболочки в переходе участвуют дважды. Поэтому энергии электронов внутренних оболочек, выбрасываемых в  $KLL$ -процессе, будут отражать химические сдвиги. Ввиду этого можно ожидать химические сдвиги как в оже-, так и в рентгеновских спектрах. Однако в двухэлектронных оже-процессах химические сдвиги интерпретировать немного труднее, чем в одноэлектронных фотоэлектрических процессах. Кроме того, оже-линии более широки, чем рентгеновские линии. В результате этого именно последняя методика обычно используется для исследования изменений в химических связях.

Количественный анализ в общем проводится по отношению интенсивностей между неизвестной и стандартной спектральной линиями или с использованием метода калибровочной кривой, который «соотносится» к стандартному спектру, полученный от стандартного образца. Поэтому точное измерение стандартного спектра очень важно. От его результатов зависит точность количественного анализа оже-спектра. Однако очень сложно получить стандартный спектр, так как пики интенсивности и их форма зависят от физического и химического состояния поверхности (глубина ~6 нм). Можно выделить три причины сложности количественного анализа оже-спектра.

Во-первых, тяжело получить стандартный образец, который сохраняет свой состав в приповерхностной зоне. Даже если состав образца точно известен в объеме, на поверхности он обычно другой из-за адсорбции, окисления и других процессов. На практике широко применяется метод ионного распыления для получения чистой поверхности. Однако при таком методе состав поверхности может отличаться от состава образца в объеме вследствие селективного распыления.

Во-вторых, интенсивность оже-пика определенного элемента определяется не только его атомной концентрацией, но также наличием других элементов, составляющих матрицу. Это называется *матричным эффектом*. Например, интенсивность углерода больше зависит от составляющего матрицу тяжелого элемента, чем легкого. В этом случае, если количественный анализ углерода проводится с использованием стандартного спектра чистого углерода (концентрация 100 %), результат обычно превышает 100 %.

В-третьих, выход оже-электронов зависит от угла падающего электронного пучка и от кристаллографического направления (эффект каналирования). Измерения неизвестного и стандартного образцов должны проводиться в одинаковых условиях.

**Получение профиля распределения атомов примеси по глубине матрицы.** Ионное травление в ОЭС используется не только для очистки поверхности образцов перед измерением, но и для получения профилей изменения состава образца по глубине  $C(x)$ . В процессе облучения ионный пучок создает на поверхности образца кратер, диаметр которого (обычно 5–20 мм) намного больше диаметра электронного зонда (~0,5 мм). Профиль концентрации по глубине получают путем непрерывной регистрации элементного состава на дне кратера в ходе распыления, т.е.  $C(x) = f(v_{sp}, t)$ , где  $v_{sp}$  – скорость травления,  $t$  – время травления. Ионная бомбардировка, проводимая одновременно с электронной, оказывает малое влияние на оже-анализ, поскольку число вторичных электронов, возбуждаемых ионным пучком, намного меньше, чем при возбуждении первичным электронным пучком.

При послойном анализе разрешение по глубине определяется несколькими факторами. К ним относятся однородность ионного пучка на исследуемом участке поверхности, глубина выхода оже-электронов и однородность образца. Потерями в разрешении из-за неоднородности ионного пучка можно пренебрегать в тех случаях, когда его размеры велики по сравнению с

электронным пучком. Вклад глубины выхода составляет несколько ангстрем и остается постоянным в процессе распыления. Наиболее важным фактором, ограничивающим разрешение по глубине, является неоднородность образца, обусловленная неодинаковой толщиной тонких пленок на исследуемых поверхностях, наличием поликристаллических зерен, сравнимых по размерам с толщиной пленки, а также образованием выделений элементов пленки.

Непрерывная регистрация спектра в процессе ионного травления применяется также для контроля очистки поверхности. Уменьшение и последующее исчезновение линии углерода (если углерод не входит в состав исследуемого образца) свидетельствует об удалении адсорбата, кислорода – о полном стравливании окисла.

**Качественный и количественный анализ.** *Цель качественного анализа* поверхности твёрдых тел методом ОЭС – определить наличие того или иного элемента, получить, если это возможно, информацию о химических связях этого элемента с компонентами матрицы и дать приблизительную оценку его концентрации.

*Количественный анализ* методом ОЭС применяется для определения концентрации присутствующих на поверхности элементов с указанием границ доверительного интервала или стандартного отклонения для измеренной величины содержания компонента. Точность элементного анализа определяется возможностями используемой методики анализа.

*Качественный анализ.* После записи оже-спектра необходимо определить, каким именно химическим элементам соответствуют зарегистрированные максимумы спектра. Для такой идентификации используются справочники с таблицами энергий оже- переходов и атласы эталонных оже-спектров.

В процессе обработки и анализа оже-спектров широко используются такие методы численного анализа экспериментальных данных, как вычитание фона, фильтрация шума, дифференцирование спектра  $N(E)$  сглаживание, усреднение, аппроксимация формы линии функцией Гаусса и т.д.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие физические закономерности применяются в методе просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)?
2. Какие типы просвечивающих микроскопов известны?
3. Как зависит длина волны электронов от ускоряющего напряжения (классический случай, релятивистский случай)?
4. Как формируются изображение в ПЭМ?
5. Чем определяется увеличение (поперечное, осевое, угловое) в электронной линзе?
6. Какие параметры электронной линзы влияют на глубину резкости?
7. Что определяет главное оптическое число электронной линзы?
8. В чем различие между электростатической и электромагнитной линзами?
9. Как устроена электронная пушка с термоэмиссионным катодом?
10. Чем определяется вольт-амперная зависимость тока пучка электронной пушки  $I(U_{\text{уск.}})$ ?



11. Какие существуют методы регистрации излучения (электронного, рентгеновского, ионного)?
12. При решении каких задач применяются люминофоры?
13. Как устроена схема электропитания электронной пушки с термоэмиссионным катодом?
14. Какие элементы включает конденсорный блок ПЭМ?
15. Зачем нужен осветитель ПЭМ?
16. Для чего необходимы диафрагмы (апертурная, селекторная)?
17. Как влияет конструкция проекционного блока ПЭМ на качество изображения?
18. В чем заключается функция стигматоров?
19. Чем определяется электронное и общее увеличение в ПЭМ?
20. Как формируется изображение в объективной линзе?
21. Что такое aberrации (устраняемые юстировкой)?
22. Что такое хроматическая aberrация?
23. Что такое сферическая aberrация (её зависимость от апертурного угла)?
24. Как образуется астигматизм электронных линз (зависимость от длины волны электронов)?
25. Как определяется электронное увеличение и разрешение в ПЭМ?
26. Чем определяется дифракция электронов от аморфного образца?
27. Чем определяется дифракция на тонких кристаллах?
28. От каких параметров зависит яркость дифракционных рефлексов?
29. Как влияет размер зерна на размытие дифракционных рефлексов?
30. Какими параметрами определяется рассеяние электронных лучей от кристаллической решётки?

## МОДУЛЬ 3

### 12. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ

#### 12.1 Ядерные методы

Рассмотренные ранее методы исследований и спектроскопии физики твёрдого тела не относятся к средствам, которые зависят от реакции атомных ядер на радиацию или от испускания радиации ядрами, применяемых при изучении твердых тел. Радиоактивные изотопы (так называемы «меченые атомы») применяют в исследованиях с тех самых пор, когда создание атомных реакторов действительно стало реальностью. Эти методы стали самостоятельным полем исследований физики конденсированного состояния и на их развитии сосредоточена деятельность многих физических лабораторий научных центров мира. Термин «конденсированное состояние» используют преимущественно физики, под которым подразумевают и твёрдые материалы всех видов (кристаллические вещества и стекла), и жидкости. В этом вступительном обзоре вкратце осветим наиболее широко распространённые, получившие всеобщее признание методы ядерно-физических исследований.

Мессбауэровская спектрометрия, важный метод, удостоившийся Нобелевской премии, носит имя своего создателя, Рудольфа Мёссбауэра, который открыл это явление в 1958 году, когда был студентом-физиком в Германии, и в том же году (после преодоления значительных трудностей с издателями) опубликовал его. Обнаруженное им явление было настолько удивительно, что «вначале казалось, что никто его не отметил, не заинтересовался им и не поверил в него. Когда же оно было, наконец, оценено, научное сообщество было очаровано, и многие ученые сразу же стали его изучать» [Gonser and Aubertin, 1993]. Абрагам [Abragam, 1987] же отмечает, что «огромная заслуга Мёссбауэра заключалась не столько в том, что он заметил это явление, которое на самом деле было давно известно, и только невероятная слепота исследователей мешала его заметить, сколько в том, что он предложил его объяснение». Нобелевская премия была присуждена Мёссбауэру в 1961 году, *de facto* за его первую публикацию.

Эффект Мёссбауэра является сложным квантовым явлением, и в нескольких словах его можно объяснить только очень схематично. Как правило, когда возбужденное ядро испускает квант энергии (гамма-луч), чтобы вернуться к своему «основному состоянию», оно получает «отдачу». Вследствие этого исходящему излучению присуща постоянная «ширина линии» и некоторый диапазон частот, что является прямым следствием принципа неопределенности Гейзенберга. Мёссбауэр показал, что некоторые изотопы могут осуществлять эмиссию без потери энергии на отдачу (при этом не происходит обмена энергией с кристаллом), и гамма-луч сохраняет энергию полностью. В этом случае линии излучения имеют исключительно малую ширину. Если испускаемый гамма-луч затем пропускать через стационарный поглотитель, содержащий тот же изотоп, тонкий гамма-луч поглощается резонансно. Вскоре было обнаружено, что квантовые свойства ядра зависят от

гипертонкого взаимодействия, создаваемого электронами, находящимися по соседству с поглощающим ядром. При этом если поглотитель перемещать (самое большее на несколько миллиметров в секунду), то благодаря эффекту Доплера частота гамма-луча изменяется и резонансное поглощение восстанавливается. Измеряя спектр абсорбции как функцию скорости движения поглотителя, можно построить карты поля гипертонкого взаимодействия. Сейчас мессбауэровскую спектрометрию, которая в научных кругах часто называют ядерно-гамма резонансной (ЯГР) спектрометрией, широко применяют при изучении конденсированных веществ, особенно ферромагнитных материалов.

Ещё одним методом характеристики, широко используемым на практике, является ядерный магнитный резонанс (ЯМР), отмеченный в 1952 году Нобелевской премией по физике, присужденной совместно американцам Эдварду Перселлу и Феликсу Блоху (Purcell et al., 1946; Bloch, 1946). Его суть в том, что если образец поместить в сильное, однородное и постоянное магнитное поле и подвергнуть его действию магнитного поля с малой радиочастотой, при соответствующих обстоятельствах образец сможет резонансно поглощать радиочастотную энергию. Для этого метода тоже подходят лишь немногие изотопы, и многое зависит от остроты резонанса. В самом начале исследований Перселла и Блоха, сразу же после Второй мировой войны, выяснилось, что для этого метода особенно подходят жид кости; твердые тела стали изучать немного позже. Позже внимание материаловедов привлекло такое его применение, как «динамическое сужение» резонансной «линии», когда атомы вокруг резонирующего ядра «прыгают» с высокой частотой, поскольку это движение «смазывает» структуру соседних атомов, которые могли бы линию расширить. Известно, что это единственный способ измерить самодиффузию алюминия, у которого нет подходящих для измерения диффузии радиоизотопов; изотоп  $^{27}\text{Al}$ , единственный присутствующий в природном алюминии, очень подходит для измерений ядерного магнитного резонанса. Действительно, будучи применен к  $^{27}\text{Al}$ , этот метод дает качественные результаты при изучении структуры кристаллов таких минералов, как полевой шпат.

Важной ветвью «ядерных методов» изучения твердых тел является бомбардировка образца высокоэнергетическими частицами с целью изучения изменений состава по глубине, или «профилирование» (лишь в пределах нескольких микрометров). Это явление носит название *резерфордского отраженного рассеяния*. Как правило, для него используются высокоэнергетические протоны или ядра гелия (альфа-частицы), набравшие скорость в ускорителе частиц. Бомбардировка ионами металлов используется для производства интегральных схем методом «ионной имплантации».

Относительно недавно возник еще один метод, такой же удивительный, как мессбауэровская спектрометрия – это спектрометрия аннигиляции позитронов. Позитроны – положительные электроны, Их существование предсказал в 1920-х годах физик-теоретик Дирак. Несколько лет спустя они были открыты

с помощью камер Вильсона в составе космических излучений. Позитроны испускает целый ряд распространенных радиоизотопов, и поэтому они уже считаются обычным орудием исследования. Обладающие высокой энергией позитроны внедряются в кристалл и очень скоро «замедляются» при взаимодействии с колебаниями решетки. Затем они диффундируют в решетку и, в конце концов, погибают при столкновении с электронами. Весь процесс занимает несколько пикосекунд. Время жизни позитрона можно вычислить благодаря тому, что и возникновение его, и распад знаменуются испусканием гамма-кванта. Когда в структуре присутствует много вакансий, позитроны попадают в эти свободные позиции и остаются в них в течение некоторого времени, избегая аннигиляции. В этом случае средняя продолжительность жизни позитронов возрастает. Это позволяет измерить концентрацию вакансий, а с помощью другого метода, слишком сложного, чтобы его здесь описать, можно также оценить и их подвижность.

Наконец было бы уместно отметить рассеяние и дифракцию нейтронов. Уместно, потому что, во-первых, пучки нейтронов получают в ядерных реакторах, а во-вторых, потому что основное рассеяние нейтронов связано с ядрами атомов, а не как в случае рентгеновских лучей, с внеядерными электронами. Также нейтроны чувствительны к магнитным моментам в твердых телах, что позволяет оценить расположение атомных магнитных спинов. Далее, интенсивность рассеяния определяется характеристикой ядра, и не возрастает монотонно с увеличением атомного номера: легкие элементы, в частности дейтерий (изотоп водорода), интенсивно рассеивают нейтроны, что позволяет идентифицировать позиции водорода в кристаллических структурах. В одной из глав книги [Schatz and Weidinger, 1996] описаны процессы получения, рассеяния и измерения параметров нейтронов, а также приведены примеры нескольких из многочисленных способов применения этого метода в кристаллографии. Нейтроны применяют также при изучении структуры жидкостей и стекол, поскольку с их помощью можно получить информацию об амплитудах тепловых колебаний и других явлениях. При неупругом рассеянии нейтроны теряют или получают энергию, взаимодействуя с возбуждениями решетки, и дают информацию о колебаниях решетки (фононах) и о «спиновых волнах». Такая информация помогает пониманию процессов фазовых переходов, сверхпроводимости и магнитных свойств.

Одним из основных центров исследования дифракции и неупругого рассеяния нейтронов стала Брукхевенская национальная лаборатория в Лонг-Айленде, Нью-Йорк. Недавно была издана книга по истории этой лаборатории [Crease, 1999], и в ней описаны подробности разработки и применения ядерного реактора с большой плотностью нейтронного потока, запущенного в 1965 году. Лаборатория Брукхевен была основана для проведения ядерных исследований, но через некоторое время ее реактор стал использоваться также для проведения исследований по физике твердого тела; в течение ряда лет между этими двумя областями исследования происходила борьба за взаимоуважение. В 1968 году японский иммигрант Джен Ширан

(Shirane) возглавил группу, изучающую твердые тела нейтронными методами, и вместе со знаменитым физиком Джорджем Динсом (Dienes) начал работать над проведением исследований мирового значения в области физики твердого тела в самом сердце ядерной физики. Подробности этого непростого сотрудничества тоже описаны в книге. Однако не Ширан был создателем нейтронной дифракции. Заслуга эта принадлежит Клиффорду Шаллу (Shull) и Эрнесту Воллану (Wollan), которые начали применять этот метод в 1951 году в Окриджской лаборатории, в частности, с целью изучения ферромагнитных материалов. В 1994 году за эту работу была (с некоторой задержкой) присуждена Нобелевская премия по физике.

## 12.2 Сущность метода позитронной спектроскопии

**Первичные сведения.** Существование позитрона было предсказано теоретически Дираком 1928–1930 гг. В 1932 г. Андерсон экспериментально подтвердил его существование, путем анализа треков в камере Вильсона. Позитрон, обозначаемый символом  $\beta^+$ , имеет массу  $m_{e^+} = m_{e^-} = 9,1 \cdot 10^{-28}$  г = 0,511 МэВ, заряд  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, равный заряду электрона, но противоположного знака, спин  $s = 1/2$ , магнитный момент:

$$\mu_e = \frac{eh}{2mc_0} \text{ (Магнетон Бора)} = 0,5788 \cdot 10^{14} \text{ МэВ/Гс.}$$

Позитроны поляризованы по направлению движения. Их спины преимущественно ориентированы параллельно вектору импульса (степень поляризации определяется отношением скорости позитрона к скорости света). При взаимодействии позитрона с электроном происходит их аннигиляция (в переводе с греческого – уничтожение). При аннигиляции возникают два или три  $\gamma$ -кванта. Вероятность вылета трех  $\gamma$ -квантов небольшая (1/137). Процесс аннигиляции позитронов является чувствительным к состоянию атомов твердого тела вблизи акта аннигиляции. Это позволяет использовать процесс аннигиляции в анализе структурно-фазового состояния твердого тела.

Позитроны в твердом теле могут существовать в двух состояниях:

- квазисвободном (делокализованном) в кристаллической решетке;
- захваченном (локализованном) в окрестности дефектов кристаллического строения.

Времена жизни позитрона в этих состояниях различаются существенно от 100 до 1500 пикосекунд. Аннигиляционные фотоны ( $h\nu$ ), возникшие в результате аннигиляции позитрона с электроном, несут информацию об электронном окружении позитрона, т.е. либо об электронном строении внешних электронных оболочек атомов твердого тела, определяющих его основные свойства, либо о типе дефектов и их концентрации в кристалле. В этом разделе будут рассмотрены возможности реализации основных методов позитронной спектроскопии для исследования дефектов кристаллического строения металлов и сплавов, и для исследования электронной структуры кристаллов.

**Рождение и превращение частиц.** В физике термин «аннигиляция» [буквально означающий «исчезновение», «уничтожение» (лат. *annihilatio*, от *ad* — к и *nihil* — ничто)] принят для наименования процесса, в котором частица и отвечающая ей *античастица* превращаются в электромагнитное излучение — фотоны или в другие частицы — кванты физического поля иной природы. Рождение электронно-позитронной пары — это обратный процесс, при котором в результате взаимодействия электромагнитных или других полей одновременно возникают частица и античастица. Например, при соударении электрона и его античастицы — позитрона — оба они могут исчезнуть, образовав два фотона (гамма-кванта); столкновение протона и антипротона может привести к их взаимоуничтожению, которое сопровождается одновременным появлением нескольких гораздо более лёгких частиц, квантов ядерного поля — *пи-мезонов*. Гамма-квант, если он обладает достаточно большой энергией, может, взаимодействуя с электрическим полем атомного ядра, породить пару электрон-позитрон. Таким образом, речь идёт не об уничтожении или самопроизвольном возникновении материи, а лишь о взаимопревращениях частиц. Эти взаимопревращения управляются фундаментальными законами сохранения, такими, как законы сохранения энергии и количества движения (импульса), момента количества движения, электрического заряда, числа *лептонов*, числа *барионов* и др.

Возможность аннигиляции и рождения пар, как и само существование античастиц, была теоретически предсказана в 1930 английским физиком П. Дираком: они вытекали из развитой им теории электрона. В 1932 американский физик К. Андерсон экспериментально доказал существование позитронов в *космических лучах*. В 1933г. Ирен и Фредерик Жолио-Кюри с помощью камеры *Вильсона*, помещенной в магнитное поле, наблюдали рождение электрон-позитронных пар гамма-квантами от радиоактивного источника. В том же году были надёжно зарегистрированы случаи аннигиляции пар электрон-позитрон. Современное истолкование аннигиляции и рождения пар даёт *квантовая теория поля*. Открытие аннигиляции и рождения пар представляет глубокий интерес не только с точки зрения физики. Оно имеет важное философское значение. Впервые в истории естествознания было доказано, что не существует неделимых частиц — последних «*кирпичей мироздания*», из которых формируются все материальные объекты, как думали до 30-х гг. 20 в. Любая форма материи может превращаться в другие формы.

**Аннигиляция электрон-позитронной пары.** Попадая в вещество, позитрон практически полностью теряет скорость из-за потерь энергии на ионизацию атомов. Поэтому непосредственно перед аннигиляцией позитрон можно считать покоящимся, т. е. позитрон и «*обречённый на уничтожение*» электрон находятся, скорее всего, в состоянии, в котором момент количества движения (относительного) этих частиц равен нулю. Дальнейшая судьба пары определяется взаимной ориентацией внутренних моментов количества движения частиц — их *спинов*. Если спины электрона и позитрона (равные  $1/2$ ), направлены в противоположные стороны, т. е. их суммарный спин равен нулю,

то в результате аннигиляции может образоваться лишь чётное число фотонов: запрет на образование нечётного числа фотонов связан с одним из законов сохранения, — законом сохранения так называемой *зарядовой чётности*. Однако вероятность аннигиляции с появлением четырёх и более фотонов ничтожно мала, и подавляющее большинство пар аннигилирует, образуя два фотона. Образовавшиеся фотоны летят в противоположные стороны, и каждый из них забирает половину первоначальной энергии системы электрон-позитрон, т. е. примерно энергию покоя электрона  $mc^2 = 0,51 \text{ Мэв}$  ( $m$  — масса электрона,  $c$  — скорость света в вакууме). (Согласно теории относительности А. Эйнштейна, с массой  $m$  покоящейся частицы связана энергия  $E_0 = mc^2$ , которая и называется *энергией покоя*).

Если же перед аннигиляцией спины электрона и позитрона оказываются параллельными, так что их суммарный спин равен 1, то возможно лишь образование нечётного числа, а практически — трёх фотонов (аннигиляция свободных электрона и позитрона с излучением одного фотона запрещена законом сохранения импульса). Трёхфотонная аннигиляция происходит гораздо реже, чем двухфотонная: в среднем лишь два-три из каждой тысячи попавших в вещество позитронов аннигилируют в три фотона.

Однако небольшой доле позитронов, «удаётся» аннигилировать, сохранив ещё достаточно высокую скорость. При этом угол разлёта фотонов зависит от этой скорости. При больших энергиях аннигилирующих позитронов возникающие фотоны испускаются преимущественно вперед и назад по направлению движения позитрона. Фотон, летящий вперёд, забирает почти всю энергию позитрона, на долю же фотона, летящего назад, остаётся только энергия, равная примерно энергии покоя электрона  $E_0 = mc^2$ . Таким образом, при прохождении быстрых позитронов через вещество образуется пучок высокоэнергетических гамма-квантов, летящих в одну сторону. Этим иногда пользуются физики-экспериментаторы для получения монохроматического пучка фотонов с очень большой энергией.

В веществе позитроны «живут» очень недолго: в типичных твёрдых телах за время около  $10^{-10}$  сек — за ничтожный с обычной точки зрения промежуток времени — процесс аннигиляции уничтожает больше двух третей всех оказавшихся в веществе позитронов. Позитрон — стабильная частица (он ни на что не распадается) и в вакууме может существовать бесконечно долго. Часто, особенно в газах, аннигиляция идёт через промежуточный этап — образование кратковременно живущей системы, *позитрония*, т. е. связанного состояния электрона и позитрона.

**Рождение электрон-позитронных пар.** Для процесса, обратного аннигиляции (рождения фотоном электрон-позитронной пары), необходимо наличие внешнего электромагнитного поля (или второго фотона), так как, согласно законам сохранения энергии и импульса, «одиноким» фотон не может превратиться в пару частица-античастица. Обычно образование пар электрон-позитрон фотоном происходит в кулоновском поле атомного ядра (или электрона). Для осуществления такой реакции энергия фотона должна быть не

меньше суммы масс покоя электрона и позитрона, т. е.  $2mc^2 = 1,02 \text{ Мэв}$ . Вероятность рождения пары в кулоновском поле ядра пропорциональна квадрату заряда ядра (или атомного номера)  $Z^2$ ; она быстро растёт с увеличением энергии гамма-кванта и при очень больших энергиях достигает некоторого предельного значения. Образование пар электрон-позитрон играет определяющую роль в поглощении веществом гамма-квантов высокой энергии, а также, совместно с *тормозным излучением*, в возникновении так называемых электронно-фотонных ливней в космических лучах.

*Аннигиляция и рождение пар других частиц.* Если энергия фотона очень велика, то он может породить любую пару частица-античастица, например, пару *мюонов*. Пары сильно взаимодействующих частиц, например, пара протон-антипротон, образуются при соударениях очень быстрых протонов с нуклонами (т. е. протонами и нейтронами) атомных ядер. При аннигиляции нуклонов с антинуклонами также гораздо чаще возникают не гамма-кванты, а «массивные» частицы, появление которых не запрещено законами сохранения: как правило, аннигиляция таких пар происходит с образованием четырёх-пяти пи-мезонов.

Процессы аннигиляции. и рождения пар нашли применение в научных исследованиях. Так, распределение возникающих при аннигиляции фотонов по их углам разлёта позволяет найти распределение электронов в металлах по скоростям (так как вероятность аннигиляции позитрона в веществе сильно зависит от относительной скорости позитрона и участвующего в тепловом движении электрона). Знание этого распределения необходимо, например, для расчёта удельной теплоёмкости металлов при очень низких температурах. Другой пример: по рождению электрон-позитронных пар можно получать сведения об образующихся в реакции фотонах большой энергии. Фотон, как и всякую другую незаряженную частицу, нельзя наблюдать непосредственно, так как он не оставляет видимого следа в детекторах частиц, таких, как *камера Вильсона, пузырьковая камера, ядерная фотографическая эмульсия* и др., и о его энергии, импульсе, а также о самом факте его образования можно узнать только по рожденной им паре (а для фотона меньшей энергии — по комптоновскому электрону отдачи).

Простейшим методом генерации позитронов является использование  $\beta^+$  - распада подходящих радиоизотопов, в которых протон превращается в нейтрон, позитрон и электронное нейтрино. Выбор радиоизотопа зависит от приложения, которое используется: в отличие от  $^{68}\text{Ge}$ ,  $^{22}\text{Na}$  имеет быстрый гамма-квант и делает его подходящим источником для измерения времени жизни. Сам фотон используется в качестве сигнала запуска для временных измерений. С другой стороны, этот фотон отрицательно влияет на чувствительные к энергии методы, такие как доплеровское уширение спектроскопии (ДУАЛ), где дополнительное излучение только увеличивает фон и ухудшает энергетическое разрешение. Тем не менее, наиболее удобным позитронным источником представляются долгоживущий изотоп  $^{22}\text{Na}$ . Ядро  $^{22}_{11}\text{Na}$  является  $\beta^+$ - радиоактивным и распадается из основного состояния с



периодом полураспада 2,62 года либо путем испускания позитрона (90% случаев), либо путем захвата орбитального электрона (10% случаев). При позитронном распаде в 99,9% случаев вылетают позитрон и электронное нейтрино с суммарной энергией 0,55 МэВ. В настоящей работе использовался натриевый источник позитронов со следующей схемой распада (рис. 12.1):

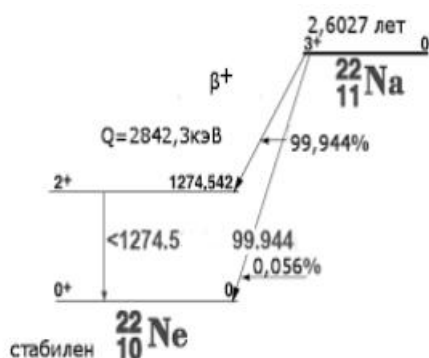
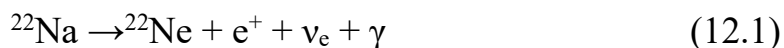


Рис.-12.1 Схема распада позитронного источника  $^{22}_{11}\text{Na}$  с образованием конечного стабильного ядра  $^{22}_{10}\text{Ne}$ .

Ядерный гамма-квант с энергией  $E_\gamma = 1,28$  МэВ выделяется в первом возбужденном состоянии изотопа со спином и четностью  $J^p = 2^+$ . Очень малое ( $< 0,1\%$ ) число позитронных распадов идет с заселением основного состояния конечного ядра  $^{22}_{10}\text{Ne}$  со спином и четностью  $J^p = 0^+$ .

### 12.3 Взаимодействие позитронов с твердым телом

Важным этапом на пути становления позитронной диагностики как метода исследования вещества является изучение структурных и радиационных дефектов твердого тела. Это обусловлено наличием у позитрона положительного заряда, благодаря которому он «чувствует» эффективный локальный заряд (как положительный, так и отрицательный), вызванный наличием дефекта. При отрицательном заряде дефекта позитрон может быть захвачен дефектом и образовать связанное состояние. При положительном заряде дефекта позитрон отталкивается дефектом. В результате этих явлений наблюдаются изменения в процессах аннигиляции позитронов. При входе в твердое тело позитрон за несколько пикосекунд ( $1 \text{ пс} = 10^{-12} \text{ с}$ ) теряет свою энергию на возбуждение и ионизацию атомов, а также на неупругое рассеяние на фонах. При этом позитрон проникает на глубины примерно  $10 \div 100$  мкм в зависимости от материала и энергии. Энергия позитрона снижается до энергии тепловых колебаний (при  $T = 300 \text{ К}$ , энергия тепловых колебаний  $E = kT \cong 0,025 \text{ эВ}$ ), т.е. позитрон *термализуется*. Время термализации составляет несколько пикосекунд. После термализации позитрон начинает блуждание,

которое называют *диффузией*. Длина диффузионного пути  $\Lambda_+ \approx D\tau_{e^+} \approx \div 100 - 1000 \text{ \AA}$ , где  $\tau_{e^+}$  – время жизни позитрона,  $D$  – коэффициент диффузии.

Среднее время жизни позитронов в различных веществах изменяется от 100 до 500 пс. После этой средней длительности жизни позитрон аннигилирует или в бездефектной или в дефектной области кристалла. При аннигиляции с электроном происходит испускание двух фотонов с энергией по 0,511 МэВ. Реакцию аннигиляции можно представить как  $\beta^+ + \beta^- \rightarrow h\nu_1 + h\nu_2$ . Угол разлета  $\gamma$ - квантов примерно равен  $180^\circ$  и зависит от кинетической энергии электрона, с которым аннигилирует позитрон. Сечение аннигиляции определяется как:

$$\sigma = \frac{\pi r_0^2 c_0}{\vartheta} \quad \text{при } \frac{\vartheta}{c_0} \gg 1 \quad (12.2)$$

где  $r_0 = \frac{e^2}{m_0 c_0^2} = 2,8 \cdot 10^{-13} \text{ см}$  – классический радиус позитрона,  $\vartheta$  – скорость позитрона. Вероятность аннигиляции (скорость аннигиляции) определяют по формуле:  $\lambda = \sigma \vartheta n_c = \pi r_0^2 c_0 n_e$ , где  $n_e$  – плотность электронов в месте аннигиляции,  $1/\lambda = \tau$  – среднее время жизни позитронов. Измеряя среднее время жизни позитронов  $\tau$ , можно определять плотность электронов в твердом теле и, следовательно, анализировать дефектную структуру образца. Измеряя распределение аннигиляционных фотонов по углам вылета или доплеровское уширение линии, можно изучать электронное строение внешних электронных оболочек атомов твердого тела. Изотоп натрия одновременно с позитроном испускает фотон с  $E_\gamma = 1,274 \text{ МэВ}$ . Таким образом, время жизни позитронов можно *определить, как разность во времени между испусканием фотона с  $E_\gamma = 1,274 \text{ МэВ}$  и образованием аннигиляционных фотонов.*

**Теоретические предпосылки методов.** Аннигиляция позитронов при столкновениях с электронами сопровождается испусканием одного, двух или более  $\gamma$ -квантов. Однофотонная аннигиляция электрон-позитронной пары возможна лишь в присутствии третьего тела (ядра, электронов), воспринимающего импульс отдачи. При аннигиляции свободных позитрона и электрона должно появиться минимум два гамма-кванта. Сечение аннигиляции позитронов быстро уменьшается с увеличением числа испускаемых  $\gamma$ -квантов. При увеличении числа испускаемых  $\gamma$ -квантов на единицу сечение аннигиляции умножается на постоянную тонкой структуры  $\alpha = 1/137$ , т.е. вероятность процесса аннигиляции уменьшается более чем на два порядка. Сечение  $2\gamma$ -аннигиляции свободных позитрона и электрона было рассчитано Дираком. В нерелятивистском приближении указанное сечение возрастает с уменьшением относительной скорости  $\vartheta$  сталкивающихся частиц:

$$\sigma_{2\gamma} = \sigma_B = \pi r_0^2 \frac{c}{v}; \quad (12.3)$$

где  $r_0$  — классический радиус электрона,  $c$  — скорость света. При  $\vartheta \rightarrow 0$  сечение  $\sigma_D$  становится бесконечно большим. Однако скорость аннигиляции  $\lambda_D$  позитрона стремится к конечному пределу

$$\lambda_D = \sigma_d \vartheta n_e = \pi r_0^2 c n_e, \quad (12.4)$$

в котором  $n_e$  — концентрация электронов. При аннигиляции электрон-позитронной пары выполняются законы сохранения импульса и энергии, которые при  $2\gamma$ -аннигиляции имеют вид:

$$k_1 + k_2 = p = 2m\vartheta; \quad (12.5)$$

$$k_{1c} + k_{2c} = E = 2mc^2; \quad (12.6)$$

Здесь  $m = m_0 / \sqrt{1 - \frac{\vartheta^2}{c^2}}$ , где  $m_0$  — масса покоя электрона,  $k_1$  и  $k_2$  — импульсы  $\gamma$ -квантов,  $E$  — энергия  $e^+ - e^-$  - пары,  $\vartheta$  — скорость движения центра масс пары в лабораторной системе отсчёта.

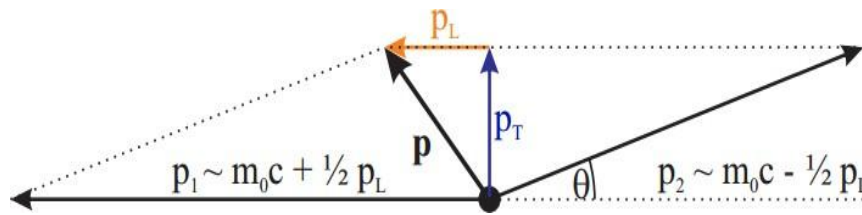


Рисунок 12.2 Векторная диаграмма сохранения импульса при двухфотонной аннигиляции:  $\theta$  - отклонение угла излучения от  $180^\circ$ ;  $p_L$  и  $p_\perp$  - продольная и поперечная составляющие импульса  $p$  аннигиляционной пары соответственно

Из (3) и (4) следует, что если центр масс пары в лабораторной системе отсчета неподвижен ( $\vartheta = 0$ ), то оба  $\gamma$ -кванта разлетаются в противоположных направлениях (угол  $\theta = 0$ ) с одинаковой энергией:  $k_{1c} = k_{2c} = mc^2 = 0,511$  МэВ. При  $\vartheta \neq 0$  угол между направлениями разлета  $\gamma$ -квантов отличается от  $180^\circ$ , а их энергия уже не равна  $0,511$  МэВ. Если импульс пары  $p \ll m_0c$ , то угол  $\theta$  (рис. 12.2) определяется соотношением

$$\sin\theta \cong \frac{p_\perp}{m_0c}, \quad (12.7)$$

а изменение энергии  $\gamma$ -кванта (доплеровский сдвиг) дается выражением

$$\Delta E_\gamma \approx \frac{p_{\parallel}}{2}, \quad (12.8)$$

Таким образом, в случае 2  $\gamma$ -аннигиляции измерение отклонения в угле разлета  $\gamma$ -квантов от  $180^\circ$  или доплеровского смещения аннигиляционной линии (0,511 МэВ) на  $\Delta E_\gamma$  позволяет в принципе определить импульс  $e^+ - e^-$  пары в лабораторной системе отсчета. В случае 3  $\gamma$ -аннигиляции законы сохранения не определяют однозначно импульсы и энергии  $\gamma$ -квантов. При  $\vartheta = 0$  все три  $\gamma$ -кванта испускаются в одной плоскости. Отклонение углов разлета (при  $\vartheta \neq 0$ ) от этой плоскости порядка  $\frac{\vartheta}{c}$ . В отличие от 2 $\gamma$ -аннигиляции  $\gamma$ -кванты, возникающие при 3 $\gamma$ -аннигиляции, имеют непрерывное распределение по энергии от 0 до 0,511 МэВ. Во многих веществах процесс аннигиляции позитронов протекает через связанные состояния позитронов с электронами, атомами, молекулами и различными дефектами. Простейшая связанная двухчастичная система  $e^+ - e^-$  получила название «позитроний» (символ Ps). Оказалось, что энергии связи атома позитрония вдвое меньше, а радиусы орбит вдвое больше, чем у атома водорода:

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{4\hbar n^2} \quad (12.9)$$

$$r_n = \frac{2\hbar^2 n^2}{m_0 e^2} \quad (12.10)$$

В основном состоянии атома позитрония ( $n = 1$ ) энергия связи  $E_{Ps} = -E_1 = 6,77$  эВ, а боровский радиус  $a_{Ps} = 2a_0 = 0,106$  нм (где  $a_0$  — первый боровский радиус атома водорода). В нерелятивистском приближении волновые функции позитрония с поправкой на приведенную массу те же, что и для атома водорода. Так, для основного состояния волновая функция позитрония имеет вид:

$$\Psi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{Ps}^3}} \cdot \exp\left(-\frac{r}{a_{Ps}}\right) \quad (12.11)$$

В зависимости от взаимной ориентации спинов  $e^-$  и  $e^+$  различают два основных состояния атома позитрония: синглетное состояние  $^1S_0$  (парапозитроний  $p-Ps$ ), когда спины  $e^-$  и  $e^+$  антипараллельны (суммарный спин равен нулю), и триплетное состояние  $^3S_1$  (ортопозитроний  $o-Ps$ ), когда спины  $e^-$  и  $e^+$  параллельны (суммарный спин равен единице). Для ортопозитрония возможны три подсостояния, различающиеся магнитными квантовыми числами  $m$ : +1, 0, -1; для парапозитрония  $m = 0$ . Поэтому относительный статистический вес ортопозитрония равен 3/4, а парапозитрония - 1/4. Сечение и характер аннигиляции зависят от взаимной ориентации спинов аннигилирующих частиц. Так, парапозитроний испытывает

2  $\gamma$  -аннигиляцию, а ортопозитроний - 3  $\gamma$  -аннигиляцию. Различными оказываются и вероятности спонтанной аннигиляции атомов  $p$ - $Ps$  и  $o$ - $Ps$ .

Скорость аннигиляции  $\lambda_s^0$  и среднее время жизни относительно спонтанной аннигиляции  $\tau_s^0$  парапозитрония в основном состоянии связаны соотношением:

$$\lambda_s^0 = \frac{1}{\tau_s^0} = 4\pi r_0^2 c |\Psi_i(0)|^2, \quad (12.12)$$

где  $|\Psi_i(0)|^2$  — вероятность нахождения электрона в области расположения позитрона. Подставляя (9) в (10), получаем:

$$\lambda_s^0 = 8 \cdot 10^9 c^{-1}; \quad \tau_s^0 = 1,25 \cdot 10^{-10} c. \quad (12.13)$$

С учетом отношения  $\frac{\sigma_{3\gamma}}{\sigma_{2\gamma}} = \frac{1}{372}$ , а также веса триплетного состояния, скорость аннигиляции ортопозитрония в основном состоянии

$$\lambda_t^0 = \frac{1}{\tau_t^0} = \frac{\lambda_s^0}{1115} = 7,14 \cdot 10^6 c^{-1}; \quad \tau_t^0 = 1,4 \cdot 10^{-7} c. \quad (12.14)$$

Внешнее магнитное поле приводит к расщеплению уровней атома позитрония (эффект Зеемана) и так называемому магнитному тушению. Наиболее распространенными экспериментальными методами наблюдения аннигиляции позитронов в веществе являются измерение среднего времени жизни позитронов, наблюдение угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$  -квантов, определение скорости 3  $\gamma$  -аннигиляции позитронов. Существуют и другие методы: измерение энергетического спектра аннигиляционного излучения (в частности, доплеровского сдвига), сочетание измерения времени жизни позитронов и угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$  -квантов (комбинированный метод) и др.

#### 12.4 Феноменологическая теория аннигиляции позитронов

Феноменологическая теория аннигиляции позитронов рассматривает модель захвата термализованных позитронов и их аннигиляцию с определением времени жизни. В целом после термализации позитрон может аннигилировать в бездефектной области кристалла (А) со скоростью  $\lambda_p$ , диффундировать в дефектную область (Б) решетки со скоростью  $\mu_d C_d$ , где  $C_d$  — концентрация дефектов,  $\mu_d$  — удельная скорость захвата или константа захвата позитрона и аннигилировать в дефектной области (Б) кристалла со скоростью  $\lambda_d$  (рис. 12.3).

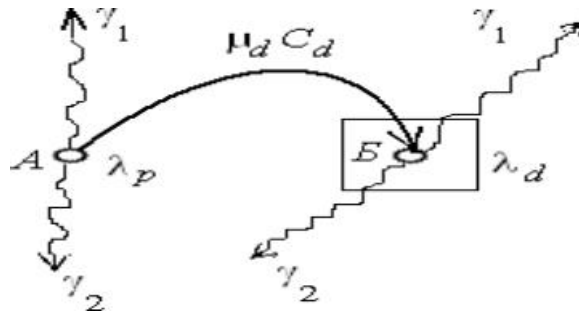


Рисунок 12.3. Схема аннигиляции и диффузии позитрона в кристалле

Если предположить, что позитроны захватываются дефектами одного типа, то изменение относительного числа позитронов во времени в бездефектных областях кристаллической решетки  $n_p$  и в дефектных областях  $n_d$  можно описать следующей системой связанных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dn_p(t)}{dt} = -\lambda_p n_p - \mu_d C_d n_p, \quad (12.15, a)$$

$$\frac{dn_d(t)}{dt} = \mu_d C_d n_p - \lambda_d n_d, \quad (12.15, б)$$

Исходя из начальных условий, что при  $t = 0$ ,  $n_p(0) = 1$ ,  $n_d(0) = 0$ , система уравнений (12.15) дает решение:

$$n_p(t) = \exp [ - (\lambda_p + \mu_d C_d) t ] \quad (12.16, a)$$

$$n_d(t) = \frac{\mu_d C_d}{\lambda_p - \lambda_d + \mu_d C_d} \cdot (e^{-\lambda_d t} - e^{-(\lambda_p + \mu_d C_d) t}) \quad (12.16, б)$$

Относительное общее число позитронов, находящихся в образце в данный момент  $t$  будет определено как сумма двух составляющих  $n_p$  и  $n_d$ :

$$n(t) = \exp [ - (\lambda_p + \mu_d C_d) t ] + \frac{\mu_d C_d}{\lambda_p - \lambda_d} \cdot (e^{-\lambda_d t} - e^{-(\lambda_p + \mu_d C_d) t}); \quad (12.17)$$

После преобразований можно получить выражение для определения скорости измеряемого счета импульсов в каналах анализатора:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\lambda_1 I_1 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 I_2 e^{-\lambda_2 t}, \quad (12.18)$$

где:  $I_1 = \frac{\lambda_p - \lambda_d}{\lambda_p - \lambda_d + \mu_d C_d}$ ,  $\lambda_1 = \lambda_p + \mu_d C_d$ ;  $I_2 = \frac{\mu_d C_d}{\lambda_p - \lambda_d - \mu_d C_d}$ ,  $\lambda_2 = \lambda_d$ ;

Причём:

$$I_1 + I_2 = I. \quad (12.19)$$

Вид экспериментальных спектров для некоторых образцов показан на рис 12.4

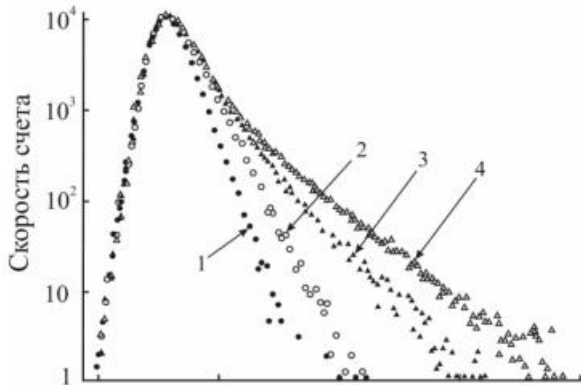


Рисунок 12.4 Самое короткое время жизни 125 пс соответствует отожжённому бездефектному состоянию (кривая 1). Для облучённого электронами ниобия наклон спектра становится заметно пологим (кривая 2), что соответствует времени жизни  $\tau_2=175$ пс. Отжиг при температуре 400 К (кривая 3) и 520 К (кривая 4) соответственно приводит к ещё большему повышению  $\bar{\tau}$  как следствие кластеризации моновакансии ( $\tau_3= 300$  пс,  $\tau_4=430$  пс)

Из экспериментальных данных в случае двухкомпонентного спектра определяют  $I_2$ , используя прямой участок в конце логарифмической кривой, где проявляется компонента  $n_d$ , экстраполируя прямую до пересечения с линией центра колоколообразной кривой спектра установки. До этого проводят специальные эксперименты для определения  $\lambda_p$  и  $\lambda_d$ . Если известно значение величины  $\mu_d$ , то из выражения (12.19) по значению  $I_2$  находят значение концентрации дефектов  $C_d$ .

### 12.5 Метод измерения времени жизни позитронов

Как было показано выше, из измерений времени жизни позитронов можно определять концентрацию дефектов с высокой точностью. Эти измерения широко используются для анализа структуры дефектов и обусловлены наличием удобных источников позитронов, сравнительно недорогого экспериментального оборудования, не требующего больших площадей и возможностью получения данных с малой погрешностью.

*Источники позитронов и их характеристики.* Для исследований, как правило, используются радиоактивные источники позитронов. Наиболее часто используемые источники перечислены в табл. 12.1.

Таблица 12.1 Радиоизотопные источники позитронов

Радиоизотоп	Максимальная энергия МэВ	Период полураспада
$^{22}\text{Na}$	0,545	2,62 год

$^{44}\text{Ti}$	1,470	48,0 год
$^{58}\text{Co}$	0,474	41,3 день
$^{66}\text{Ge}$	1,90	275,0 день

Некоторые радионуклиды наряду с позитроном одновременно испускают  $\gamma_{\text{я}}$ -квант электромагнитного излучения, например, радионуклид  $^{22}\text{Na}$ . Это свойство радионуклидов используется для измерения времени жизни позитронов. Схема распада радионуклида  $^{22}\text{Na}$  такова, что ядро, находясь в возбужденном состоянии, испускает позитроны с  $E_{\text{max}} = 0,545$  МэВ и при этом переходит на промежуточный уровень, с которого затем переходит в основное состояние с испусканием фотона  $\gamma_{\text{я}}$  с  $E = 1,274$  МэВ. Так как позитрон и  $\gamma_{\text{я}}$ -квант вылетают практически одновременно, то время от момента регистрации  $\gamma_{\text{я}}$ -кванта до момента регистрации аннигиляционных квантов можно считать временем жизни позитрона в веществе. В настоящее время ведутся работы по созданию конверторов, преобразующих  $\gamma$ -излучение в поток позитронов. Позитроны, возникшие в процессе рождения электронно-позитронных пар, могут быть накоплены и ускорены до необходимых энергий. Средняя глубина проникновения позитрона  $\langle L \rangle$  с энергией  $E_{\text{max}}$  в металлы зависит от плотности материала ( $\rho$ ) и может быть определена по формуле:

$$\frac{1}{\langle L \rangle [\text{м}]} = 100,16 \frac{\rho [\frac{\text{г}}{\text{см}^3}]}{E_{\text{max}} [\text{МэВ}]} \quad (12.20)$$

и изменяется для разных материалов от 10 до 100 мкм.

**Схема эксперимента по измерению времени жизни позитронов.** Структурная схема установки по измерению времени жизни позитронов представлена на (рис. 12.5). Источник позитронов помещается между двумя идентичными образцами. Позитрон вылетает из источника и попадает на один из образцов, где термализуется за несколько пикосекунд и затем аннигилирует с электроном. Сигналы от двух  $\gamma$ -квантов, снимаемых с ФЭУ, формируются по амплитуде и длительности формирователями со следящим порогом (ФСП) и поступают на вход время-амплитудного конвертора (ВАК). ВАК формирует сигнал, который поступает на вход ЛЗ, а также на вход ИД. ИД формирует сигнал, который поступает на вход ЛЗ. ЛЗ формирует сигнал, который поступает на вход АИ, а также на вход СС. СС формирует сигнал, который поступает на вход ДД. ДД формирует сигнал, который поступает на вход ИД.

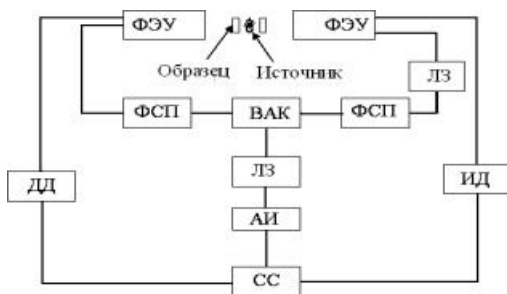


Рисунок 12.5. Схема установки для измерения спектров времени жизни позитронов



На левый вход ВАК поступает сигнал, соответствующий энергии  $\gamma_{\text{я}}$  - кванта  $E_{\gamma} = 1,274$  МэВ, который вылетает практически одновременно с вылетом позитрона. Этот сигнал запускает ВАК, в котором происходит преобразование времени в амплитуду. В момент аннигиляции позитрона вылетают два  $\gamma$  - кванта с энергией  $E_{\gamma} = 0,511$  МэВ, которые одновременно регистрируются двумя ФЭУ. Сигнал с правого ФЭУ через линию задержки (ЛЗ) и правый ФСП направляется на ВАК и прерывает рост амплитуды сигнала. В результате сигнал на выходе ВАК имеет амплитуду, пропорциональную времени между вылетом позитрона и его аннигиляцией.

Кроме того, сигналы, соответствующие энергии  $E_{\gamma} = 0,511$  МэВ через дифференциальный (ДД) и интегральный (ИД) дискриминаторы направляются на схему совпадений (СС). При совпадении этих сигналов во времени, что свидетельствует об одновременной регистрации двух аннигиляционных квантов от одного позитрона, схема совпадений открывает вход анализатора импульсов (АИ) для регистрации сигнала из ВАК. Для исключения случайных просчетов сигнал из ВАК поступает в анализатор с небольшой задержкой благодаря прохождению через ЛЗ и регистрируется в канале АИ, номер которого соответствует амплитуде сигнала из ВАК, т.е. времени жизни позитрона в образце.

## 12.6 Метод угловой корреляции аннигиляционного излучения

*Физические основы метода угловых корреляций.* Метод угловой корреляции для измерения углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) основан на регистрации числа совпадений детектирования одновременно вылетевших гамма-квантов в зависимости от угла разлета  $N(\theta)$ . УРАФ обычно измеряют с помощью двух детекторов, расположенных по обе стороны от образца, облучаемого позитронами из  $\beta^+$ - активного источника.

Встречаясь с электроном металлического вещества, позитрон аннигилирует с испусканием двух аннигиляционных фотонов ( $E_{\gamma} = 0,511$  МэВ) в противоположных направлениях. При этом выполняются законы сохранения импульса и энергии. Учитывая, что импульс позитрона на порядок меньше (позитрон термализован), чем импульс электрона, уравнения сохранения запишем в виде:

$$p = mv = \frac{hy_1}{c_0} + \frac{hy_2}{c_0}, \quad hy_1 + hy_2 = 2mc_0^2 \quad (12.21)$$

где  $p = mv$  – импульс электрона,  $hy$  – энергия аннигиляционного фотона,  $hv/c_0$  – импульс фотона. Решая систему этих двух уравнений в проекциях на оси координат, получим параллельную и перпендикулярную составляющие импульса электрона

$$-mv_{\parallel} = -\frac{hy_1}{c_0} + hy_2/c_0 \cdot \cos(\theta), \quad mv_{\perp}v_1 = hy_1/c_0 \cdot \sin(\theta) \quad (12.22)$$

Исходя из формул (12.22) и, измеряя форму аннигиляционной линии с доплеровским уширением, можно определить распределение электронов по энергиям. Полуширина линий составляет  $\sim 3$  эВ, энергетическое разрешение спектра 1,5 кэВ. Учитывая, что угол  $\theta$  небольшой, можем принять  $\cos(\theta)=1$ , а  $\sin(\theta)=\theta$ . Таким образом, составляющая импульса электрона вдоль оси Y может быть определена через угол вылета фотона  $mv_{\perp} = (h\gamma_2/c_0)\theta$ . Так как позитрон перед аннигиляцией термализован, то импульс центра масс пары  $e^-$  и  $e^+$  вызван движением электронов. Например, для электронов проводимости в металле максимальный импульс электрона на поверхности Ферми  $p_{max} = mev_F$  и  $v_F \approx 1,1 \cdot 10^6$  м/с. Учитывая выше сказанное, угол вылета можно оценить из значений скорости электрона на поверхности Ферми:

$$\theta = \frac{m\vartheta_{\perp}c_0}{h\gamma_2} = \frac{m\vartheta_{\perp}c_0c_0}{mc_0c_0^2} = \frac{mc_0^2}{mc_0^2} \cdot \frac{\vartheta_{\perp}}{c_0} = \frac{\vartheta_{\perp}}{c_0} = \frac{1,1 \cdot 10^6}{3 \cdot 10^{10}} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ рад.} \quad (12.23)$$

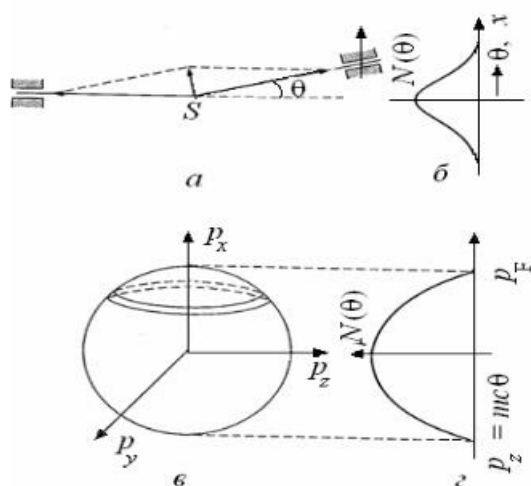


Рисунок 12.6. Принципы распределения аннигиляционных фотонов (а); скорость счета совпадений в зависимости от угла (спектр УРАФ) (б); электронное распределение в импульсном пространстве для свободных электронов (в); спектр УРАФ для свободных электронов (г).

Можно решать и обратную задачу – по максимальному углу оценивать значение скорости электрона на поверхности Ферми, т.е. по спектрам углового распределения вылета фотонов определять импульсное распределение электронов. Для электронов проводимости импульсное распределение электронов имеет вид обращенной параболы с углом обреза, определяющим импульс электрона на поверхности Ферми, или импульс Ферми (рис. 12.6, в, г). В поликристаллических металлах и сплавах УРАФ обычно является суперпозицией параболы, отвечающей аннигиляции позитронов с электронами проводимости, и широкого гауссового хвоста, обусловленного аннигиляцией позитронов с сильно связанными электронами ( $d$ -электронами в переходных металлах) и электронами остова.

Поэтому для веществ с металлическим типом связи обычно используют аппроксимацию УРАФ суммой параболы и гауссианы. Как показано выше, электроны с квадратичным законом дисперсии описываются параболой, угол отсечки  $\theta = \theta_F$  который соответствует максимальному импульсу электронов проводимости  $P_F$  (импульс Ферми). Электроны остова и сильно связанные  $d$ -

электроны дают импульсное распределение, описываемое гауссовой функцией. Поэтому математическая модель, которая описывает однокомпонентное импульсное распределение электронно-позитронных пар (спектр УРАФ) описывается формулой:

$$N(\theta) = N_p(\theta) + N_g(\theta) = A(\theta_F^2 - \theta^2)F(|\theta_F| - |\theta|) + B \cdot \exp(-\frac{\theta^2}{C}) \quad (12.24)$$

$$F(|\theta_F| - |\theta|) = \begin{cases} 1 & \text{при } |\theta| < |\theta_F| \\ 0 & \text{при } |\theta| > |\theta_F| \end{cases}$$

где  $N_p(\theta)$  – вклад в спектр от электронов проводимости;  $N_g(\theta)$  – вклад от электронов ионного остова;  $B$  – нормировочная постоянная;  $C$  – параметр, характеризующий исследуемый материал. В качестве примера на рис. 12.7 показана половина экспериментального спектра УРАФ для никеля.

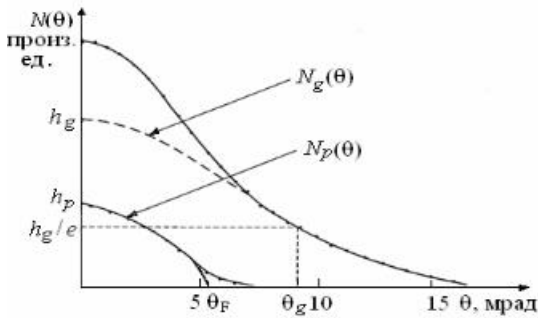


Рисунок 12.7. Вид спектра УРАФ для никеля ( $N_p(\theta)$  – параболическая составляющая,  $N_g(\theta)$  – гауссова составляющая,  $h_p$  и  $h_g$  – высоты параболического и гауссова вклада при  $\theta=0$ ,  $\theta_g$  – характеристический угол гауссианы, определяемый на высоте  $h_g/e$ ,  $e = 2,71$ ).

Для каждой конкретной экспериментальной кривой определяют параметры  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . На участке  $\theta > \theta_F$ ,  $N(\theta) = N_g(\theta)$  и тогда  $\ln N(\theta) = \ln B + (-\theta^2/C)$ . В этом случае  $B$  и  $C$  можно найти по точкам пересечения осей координат. Затем графическим вычитанием определяют  $N_p(\theta) = N(\theta) - N_g(\theta)$ . Параметры  $A$  и  $B$  связаны с установкой, но их отношение  $A/B$  зависит от вида материала. Параметры  $\theta_F$ ,  $C$  и отношение площадей под кривой  $N_p(\theta)$  и  $N_g(\theta)$  отражают структурные свойства исследуемого вещества.  $\theta_F$  – представляет импульс электрона на поверхности Ферми в радианном измерении.  $C$  – характеризует глубину проникновения волновой функции позитронов в глубь электронной оболочки. Вероятности аннигиляции позитронов со свободными и связанными электронами проводимости может быть определены через:

$$W_p = \frac{\int_0^{\theta_F} N_p(\theta) d\theta}{\int_0^{\infty} N(\theta) d\theta} \quad (12.25)$$

$$W_g = \frac{\int_0^\infty N_g d\theta}{\int_0^\infty N(\theta) d\theta} \quad (12.26)$$

При обработке спектров сначала определяют параметры  $A, B, C, \theta_F$ , а потом  $W_p$  и  $W_g$ , для чего существует несколько способов математического анализа. Выбрав один из них, с помощью метода наименьших квадратов находят гладкую функцию  $N(\theta)$ , наилучшим образом описывающую экспериментальные точки.

**Спектрометр для измерения УРАФ.** Схема установки для измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов показана на рис. 12.8. Позитроны вылетают из источника  $S$  попадают на образец (на рисунке не показан) и аннигилируют с испусканием двух фотонов. Эти фотоны регистрируются детекторами  $D_1$  и  $D_2$ . Если они вылетают одновременно, то схема совпадений  $CC$  срабатывает и на ее выходе появляется сигнал, который регистрируется счетчиком импульсов  $СИ$ . Ширина щели в коллиматорах, которые стоят перед детектором, определяет угловое разрешение спектрометра. Детекторы регистрируют аннигиляционное излучение  $0,511$  МэВ, излучение с энергией  $1,274$  МэВ, сопровождающее вылет позитронов, комптоновское излучение, возникающее при рассеянии гамма-излучения. Поэтому электронная система должна содержать схемы дискриминации с установкой верхнего и нижнего порога дискриминации для выделения сигнала, соответствующего только аннигиляционным  $\gamma$ -квантам. Схема совпадений должна отбирать импульсы, совпавшие по времени в пределах разрешающего времени установки.

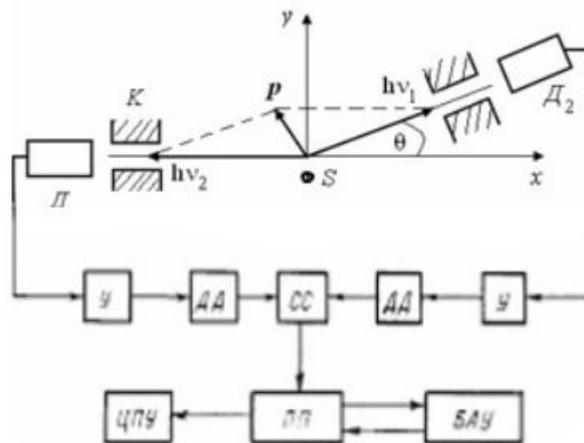


Рисунок 12.8. Схема вылета и регистрации аннигиляционных фотонов в установке для измерения спектра УРАФ

## 12.7 Взаимодействие позитронов с дефектами кристаллической решётки

В металлах позитроны могут захватываться и локализоваться одиночными и двойными вакансиями, скоплениями вакансий, порами, пузырьками и дислокациями, включая дислокационные петли. Отдельные межузельные атомы решетки и дефекты упаковки позитронов не захватывают. Границы зёрен могут захватывать позитроны при размерах зерен менее 1 мкм. Возможность захвата микроскопическими порами более 1 мкм невелика. Захват позитронов вышеуказанными дефектами можно объяснить тем, что из-за отсутствия положительных ионов при вакансиообразных дефектах и малой плотности ионов в области ступенчатых дислокаций эти дефекты на месте имеют отрицательный заряд. Они притягивают позитроны и могут их локализовать (рис. 12.9). На рисунке окружностями обозначены места расположения центров атомов, а линией и окружностью большого диаметра - движение позитрона и его захват вакансией.

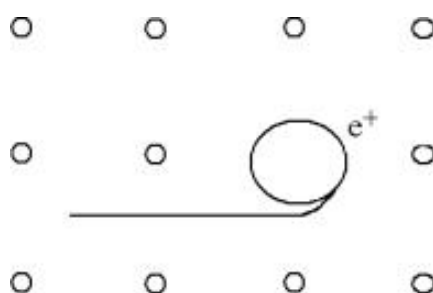


Рисунок 12.9. Схема захвата позитрона вакансией

Если локализованные позитроны аннигилируют на дефектах, то вследствие пониженной плотности электронов проводимости у дефекта (нет электронов, отсутствует положительный ион) среднее время жизни позитрона повышается. Параболическая часть кривой угловой корреляции сужается (уменьшается местный импульс Ферми). Кроме того, скорость аннигиляции снижается для связанных электронов. Оба эти явления ведут к повышению среднего времени жизни на 20÷50% в случае вакансий и дислокаций и даже до 500% в случае пор.

Кривая угловой корреляции и аннигиляционная линия с доплеровским уширением уменьшаются по ширине, максимум кривой возрастает (кривые нормированы на одинаковую поверхность). Возрастание максимума кривой угловой корреляции составляет 10÷20% в случае дислокаций и вакансий, а в случае пор достигает 50%. Аннигиляция позитронов представляет собой удобный метод исследования электронных структур дефектов, так как при высоких концентрациях дефектов практически все позитроны аннигилируют на дефектах, в скоплениях вакансий ( $N$  – количество вакансий в порах).

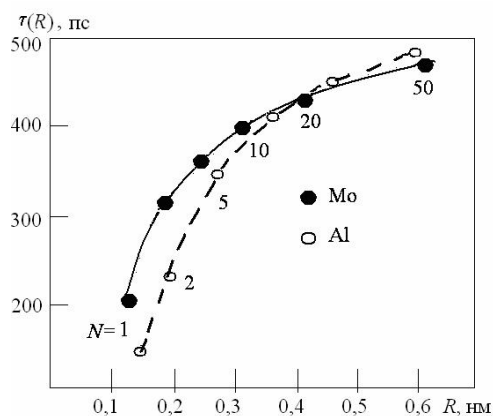


Рисунок 12.10. Зависимость среднего времени жизни позитронов от радиуса пор

Большое практическое значение имеет сильная зависимость аннигиляционной характеристики от размеров скоплений вакансий. Как видно на рис.12.10. метод аннигиляции чувствителен в отношении небольших скоплений вакансий, которые не определяются под электронным микроскопом и позволяет почти однозначно определить величину этих скоплений до размеров  $R \geq 0,5$  нм. Метод теряет свою чувствительность, когда средние размеры скоплений превышают значения насыщения выше  $\sim$  (400-500) пс.

*Связь среднего времени жизни позитронов с концентрацией дефектов.*  
При анализе дефектов в сплавах важное значение имеет среднее время жизни позитронов  $\langle \tau \rangle$ :

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^{\infty} t n(t) dt}{\int_0^{\infty} n(t) dt} = (1 - \eta_d) \tau_p + \eta_d \tau_d, \quad (12.27)$$

где

$$\eta_B = \frac{\mu_d C_d}{\lambda_p + \mu_d C_d} = \frac{\tau_p \mu_d C_d}{1 + \tau_p \mu_d C_d}, \quad \lambda_p = \frac{1}{\tau_p} \quad (12.28)$$

где  $\tau_p$  и  $\tau_d$  – времена жизни позитронов в бездефектной и дефектной областях кристалла, соответственно. Используя (12.92) получим уравнение для расчета концентрации дефектов по экспериментальному среднему времени жизни позитронов  $\tau$ :

$$C_d = \frac{\langle \tau \rangle - \tau_p}{\tau_d - \langle \tau \rangle} \cdot \frac{1}{\mu_d \tau_p} \quad (12.29)$$

Связь среднего времени жизни позитронов с концентрацией дефектов показан на рис.12.11. Видно, что при малых концентрациях дефектов среднее время приближается ко времени жизни позитронов в бездефектной области, и при

стремлении концентрации дефектов к бесконечности среднее время приближается ко времени жизни позитронов в дефектной области, т.е. при

$$C_d \Rightarrow 0, < p, \text{ а при } C_d \rightarrow \infty, < d.$$



Рисунок 12.11 Зависимость среднего времени жизни от концентрации вакансий в соответствии с формулой (12.22).

Из вышесказанного следует, что для определения концентрации вакансий необходимо измерить среднее время жизни в бездефектном образце сплава (т.е. хорошо отожженном) и образце с большим числом дефектов (обычно подвергнутом большим деформациям или облучению).

*Определение концентрации дефектов из спектров угловой корреляции.* Любой аннигиляционный (линейный) параметр, например, среднее время жизни, Н- или S-параметр можно представить в виде:  $W_e = p_1 W_p + p_2 W_d$ , где  $W_e$  – экспериментально наблюдаемый параметр,  $W_p$  – параметр, определенный для бездефектного материала,  $W_d$  – параметр в материале, насыщенном дефектами  $c_v \sim \infty$ . Значения параметров  $W_p$  и  $W_d$  измеряют заранее. Параметры  $p_1$  и  $p_2$  – соответствующие доли позитронов, аннигилирующие в бездефектном и дефектном материалах, причем  $p_1 + p_2 = 1$ . Исходя из выше сказанного следует:

$$p_1 = \lambda_p \int_0^{\infty} \exp[-(\lambda_p + \mu_d c_v)t] dt = \frac{\lambda_p}{\lambda_p + \mu_d c_v}; \quad (12.30,а)$$

$$W_e = p_1 W_p + (1 - p_1) W_d = p_1 (W_p - W_d); \quad (12.30,б)$$

$$p_1 = \frac{W_e - W_d}{W_p - W_d} = \frac{\lambda_p}{\lambda_p + \mu_d c_v}; \quad (12.30,в)$$

откуда

$$\mu_d c_v = \lambda_p \left\{ \frac{W_{\varepsilon} - W_d}{W_p - W_d} - 1 \right\}, \quad (12.30, z)$$

где параметры  $\lambda_p$  и  $\lambda_d$  определяют заранее из других экспериментов,  $\mu_d$  – скорость захвата позитронов на одиночный дефект ( $\text{с}^{-1}$ ). Измерив параметры  $W$  в бездефектном и дефектном образцах, можно следить за изменениями концентрации вакансий в процессах обработки образца.

**Применение метода угловых корреляций для исследования структурных дефектов в материале.** Расстояние, пройденное термализованным позитроном

$l = v \cdot \langle \tau \rangle$ , где  $v$  – скорость позитрона,  $\langle \tau \rangle$  – среднее время жизни. Число не захваченных позитронов, прошедших путь  $l$ :

$$n = n_0 \exp(-\sigma c_v l) \quad (12.31)$$

где  $n_0$  – количество исходных позитронов;  $c_v$  – концентрация дефектов;  $\sigma$  – вероятность захвата позитрона на единичный дефект;  $l$  – пройденное позитронами расстояние. Количество захваченных позитронов на расстоянии  $l$ :

$$n_l = n_0 [1 - \exp(-\sigma c_v l)], \quad (12.32)$$

Экспериментально наблюдаемая вероятность аннигиляции позитронов со свободными электронами:

$$W_{\varepsilon} = W_p \frac{n}{n_0} + W_d \frac{n_l}{n_0}, \quad (12.33)$$

где  $W_p \frac{n}{n_0}$  – в бездефектной области, а  $W_d \frac{n_l}{n_0}$  – в дефектной области;  $W_d > W_p$  – вероятность аннигиляции со свободными электронами на дефектах больше, так как позитрон находится вдали от внутренних электронов. Подставляя значения  $n_l$ ,  $n_0$ ,  $n$  в (12.33) с учетом выражения (12.32), получим:

$$W_{\varepsilon} = W_d - (W_d - W_p) \exp(-\sigma c_v l) \quad (12.34)$$

Чтобы выяснить, что можно получить из этого выражения, рассмотрим один тип дефектов. При нагреве и облучении  $c_v \rightarrow \infty$ , и  $W_{\varepsilon} \rightarrow W_p$ . Для определения концентрации вакансий  $c_v$  примем во внимание, что площадь вакансии  $\sigma = \pi r_0^2$  ( $r_0 = 0,3$  нм),  $\tau = 1,4 \cdot 10^{-10}$  с,  $v = 3,45$  см/с. В последней формуле (12.33) известны все параметры, кроме  $c_v$ . Из эксперимента определяем значение  $W_{\varepsilon}$ , затем вычисляем  $c_v$ , предварительно определив из специальных экспериментов вероятность аннигиляции  $W_d$ , когда  $c_v \rightarrow \infty$  и вероятность аннигиляции в бездефектной области  $W_p$ , когда  $c_v \rightarrow 0$ .

**Вакансии в полиморфных металлах.** Экспериментально выявлено, что в металлических системах, не претерпевающих полиморфных превращений (ПП), температурная зависимость аннигиляционных параметров обычно имеет плавный сигмоидальный вид. Однако при наличии ПП вид этой температурной зависимости усложняется. На рис. 12.12 приведены данные



исследования энергетических характеристик вакансий и их концентрации в железе, испытывающем ПП ОЦК→ГЦК→ОЦК. Измерялся S-параметр (скорость счета аннигиляционных событий в области максимума спектра УРАФ).

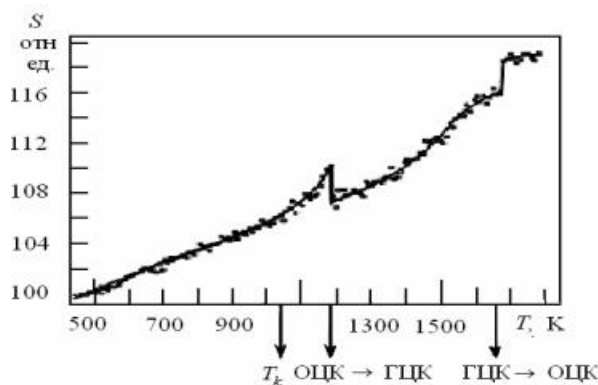


Рисунок 12.12. Температурная зависимость аннигиляционного S-параметра для железа.

При нагреве образца выше  $T = 1000$  К в ОЦК фазе железа S параметр начинает экспоненциально возрастать. Следует отметить, что переход через температуру магнитного превращения из ферромагнитного состояния в парамагнитное не сказывается на зависимости S-параметра. При температуре структурного превращения ОЦК→ГЦК наблюдается резкое уменьшение S-параметра. При дальнейшем нагреве образца S-параметр снова возрастает по экспоненциальному закону до точки превращения ГЦК→ОЦК при  $T = 1663$  К, но с другой скоростью. При ПП ГЦК→ОЦК S-параметр скачком возрастает. Скачки S-параметра объясняют изменением энергии активации образования вакансий:  $E_v$  в  $\gamma$ -Fe (ГЦК) примерно на 0,2 эВ выше, чем в  $\alpha$ -Fe (ОЦК). Таким прямым методом установлено, что  $E_v$  зависит от типа кристаллической решетки. Резкое снижение S-параметра при  $\alpha \rightarrow \gamma$  ПП связано с уменьшением концентрации вакансий при превращении в структуру с большей  $E_v$ . По литературным данным энергии образования вакансий в ОЦК и ГЦК фазах 1,6 и 1,8 эВ соответственно.

Таким образом, метод ЭПА может успешно применяться для изучения электронной и дефектной структуры, поверхности Ферми. Позитроны локализуются в вакансиях и дислокациях, на поверхности раздела. Кроме того метод позволяет проследить качественно эволюцию изменения микроструктуры и определить тип дефектов в наноструктурных интерметаллических материалах, что помогает построению моделей структуры и лучшему пониманию свойств этих материалов. Возможности метода для исследования электронной структуры металлов и сплавов используются при определении типа и концентрации дефектов, определении энергии образования и энтальпии дефектов, определения энергии Ферми.

## 12.8 Метод позитронной аннигиляции в физическом

## материаловедении

Основные процессы перестройки структурно-фазового состояния материалов и дефектов в них, изучаемые методом аннигиляции позитронов, приведены в табл. 12.2. Рассмотрим более подробно отдельные из них.

Таблица 12.2 Возможности применения ЭПА для различных объектов исследования

Объекты исследования	Процессы в твердом теле
Несовершенства кристаллического строения	Вакансии: в тепловом равновесии, энтальпия образования и концентрация в металлах. Эффективная энтальпия образования вакансий в сплавах. Дефекты, вводимые деформацией, концентрация вакансий, плотность дислокаций, отдых и рекристаллизация. Образование скопления вакансий. Дефекты вследствие облучения и закалки: залечивание точечных дефектов, взаимодействие с посторонними элементами, образование скоплений точечных дефектов, поры и пузырьки.
Фазовые переходы	Переход из твердого состояния в жидкое и структура жидких металлов. Структурные фазовые переходы. Образование дефектов при полиморфном мартенситном превращении. Переход порядок – неупорядоченное состояние. Процессы расслоения: образование и растворение зон Гинье–Престона и некогерентных выделений; спинодальный распад, эвтектическое расслоение.
Прочие области	Исследование свойств поверхностей. Абсорбция и адсорбция. Окисление и коррозия. Анализ профиля дефектов при обработке поверхности или имплантации.

**Определение энергии и энтальпии образования дефектов.** Для анализа дефектной структуры материалов при условии проблемности отдельного распознавания параболической и гауссовой компонент спектра, вводится понятие F-фактора, извлекаемый из доплеровских или угловых измерений (например, рис.12.13), где значения S-параметров определяют в среднем степень вклада аннигиляции позитронов со свободными и связанными электронами в спектр:

$$F = \frac{S_1}{S_2 + S_3}, \quad (12.35)$$

Параметр  $F$  определяется как отношение числа счетов (т.е. площади) в центральной области спектра  $S_1$  к сумме счетов (площади) в крыльях  $S_2, S_3$ . Этот параметр достаточно чувствителен к изменениям импульса электронов в зависимости от структурных характеристик материала. Увеличение значения этого параметра указывает на повышение концентрации дефектов, в которых локализованы позитроны.

Абсолютные величины  $S_i$  параметров имеют малую физическую значимость, так как они определяются положением окон, выбранных при калибровке. Относительные изменения этих параметров позволяют получать качественную информацию об участках аннигиляции. Вследствие этого,  $F$  параметр обычно нормируется относительно величины, свойственной бездефектным образцам. Нормированные величины могут быть сравнены для различных образцов и различных экспериментальных установок и часто используются для экспресс-анализа сравнительной дефектности объектов.

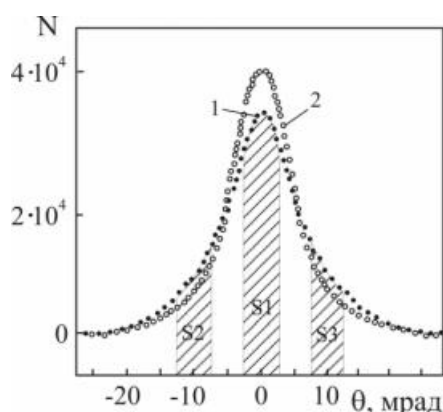


Рисунок 12.13. Спектры УРАФ для бездефектного (1) и дефектного (2) материала

Влияние захвата позитронов дефектами на параметр  $F$  представляется нелинейной функцией (рис. 12.14). Когда концентрация дефектов низкая, захват позитронов фактически незаметен, и аннигиляция позитронов происходит из свободного состояния. При высоких концентрациях дефектов, когда  $F \approx F_d$ , различима аннигиляция позитронов как со свободными электронами, так и из захваченных дефектами состояниях. При высокой концентрации дефектов наступает «насыщение в захвате», т.е. все позитроны, попавшие в образец, аннигилируют из локализованного состояния, что и отражается на форме кривой зависимости аннигиляционного параметра спектра от концентрации дефектов.

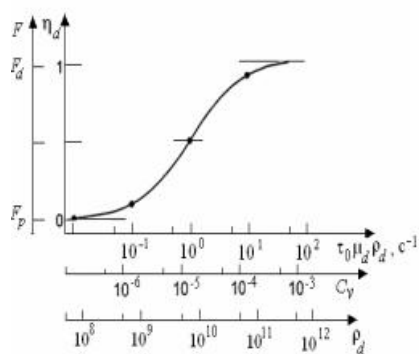


Рисунок 12.14. Зависимость параметра аннигиляционного спектра  $F$  и коэффициента захвата  $\eta$  от концентрации дефектов для типичного металла с  $\tau_0 = 130$  пс в бездефектной области ( $c_v$  – концентрация моновакансий,  $\rho_d$  – концентрация дислокаций).

Удельная скорость захвата позитрона  $\mu_d$  зависит от природы дефекта, например, для моновакансий  $\mu_v = 5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ , а для дислокаций  $\mu_d = 1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ . Значения удельных скоростей захвата позитрона определяют пределы чувствительности метода позитронной сектроскопии к дефектам кристаллического строения. Вакансии методом ЭПА могут наблюдаться при концентрациях  $c_v \geq 10^{-7} - 10^{-6}$ , а при  $c_v > 10^{-4}$  все позитроны оказываются захваченными вакансиями. Дислокации начинают быть заметными при  $\rho_d \geq 10^8 \text{ см}^{-2}$ , а при  $\rho_d \cong 10^{11} \div 10^{12} \text{ см}^{-2}$  наступает насыщение захвата. Максимальная чувствительность метода в отношении изменения концентрации дефектов достигается в точке  $F = (F_p + F_d)/2$ , т.е. при  $C_d = 1/\tau_p \mu_d$ . Это соответствует  $1,5 \cdot 10^{-5}$  вакансий на атом или  $8 \cdot 10^{-9}$  длины.

Концентрация вакансионных дефектов в металлах изменяется с температурой по известному закону Аррениуса:

$$C_v = Const \cdot \exp\left(\frac{S_v}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \quad (12.36)$$

где  $S_v$  и  $E_v$  – энтропия и энергия образования вакансий, соответственно. Для определения энергии образования дефектов  $E_v$  предварительно проводят определение  $F$  параметра в бездефектном кристалле –  $F_p$ , в дефектной области кристалла –  $F_d$ . Далее устанавливают зависимость параметра  $F$  от температуры –  $F(T)$  и определяют  $E_v$  по формуле:

$$\frac{F(T) - F_p}{F_d - F(T)} = \frac{\mu_d}{\lambda_p} \cdot \exp\left(\frac{S_v}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad (12.37)$$

где  $\lambda_p = 1/\tau_p$ ,  $\tau_p$  – время жизни позитронов в бездефектной области кристалла,  $\mu_d$  – удельная скорость захвата дефекта на единичный дефект. Получив экспериментальные точки, строят график в полулогарифмических координатах (рис. 12.15).

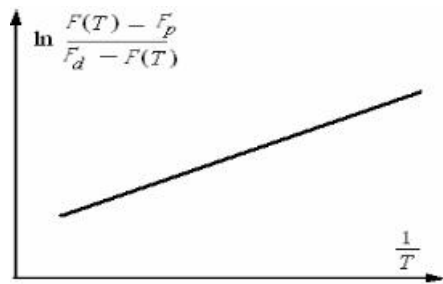


Рисунок 12.15. Логарифмическая зависимость по формуле (12.23)

По углу наклона определяют энергию образования дефектов –  $E_v$ . Экспериментально установлено, что в тех случаях, когда величины значения параметров  $F_d$  и  $F_p$  могут быть определены корректно, метод ЭПА дает возможность определять значение  $E_v$  с точностью до 0,01 эВ. Это большое преимущество, так как другие методы начинают чувствовать вакансии при температурах близких к температуре плавления. По точкам пересечения прямых с осью ординат определяется  $\frac{\mu_d}{\lambda_p} \cdot \exp\left(\frac{S_v}{k}\right)$  для точки  $\frac{1}{T} = 0$ .

Поскольку  $\lambda_p$  обычно известно, получаем произведение  $\mu_d \cdot \exp\left(\frac{S_v}{k}\right)$ . Зная  $\mu_d$ , можно определить энтропию образования вакансий  $S_v$ . С другой стороны, зная  $S_v$ , например, из уравнения  $C_v = \frac{\mu_d}{\lambda_p} \cdot \exp\left(\frac{S_v}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$ , (где  $C_v$  – концентрация дефектов из дифференциальной дилатометрии), можно определить значение  $\mu_d$ . Для ряда тугоплавких металлов была определена энергия образования одиночных вакансий. Это имеет большое значение, так как помогает определять энергию перемещения одиночных вакансий, а по измерениям зависимости скорости захвата позитронов от давления можно определить объем вакансий.

## 12.9 Восстановление исходной структуры материалов

Изложенные в предыдущих разделах результаты исследований структурных нарушений в металлах и его сплавах показали, что физика твердого тела в настоящее время располагает мощным средством изучения электронной и дефектной структуры кристаллов в лице методов электронно-позитронной аннигиляции. Разумеется, как сами вакансии, так и их скопления, имеющие размеры атомных, пока еще не стали видимыми, но полученные на сегодняшний день богатый фактический материал и его экстраполяция свидетельствуют, что они действительно существуют. Но для изучения последних, сначала их следует создать определенным способом, затем сохранить в структуре кристалла. Во многих металлах структурные нарушения, созданные при низких температурах обычно «замораживаются», что и позволяет изучать их спектр путем измерения некоторых макроскопических свойств кристалла при последующем его нагреве. К наиболее применимым из них относятся методы измерения остаточного электросопротивления, накопленного при наклепе внутренней энергии, изменения плотности и твердости, внутреннего трения и упругих характеристик материала, периода

кристаллической решетки, профиля рентгеновских линий и т.д. Многочисленные исследования структурных дефектов, созданных пластической деформацией показали, что они включают в себе сложный ансамбль точечных дефектов в виде вакансии, междоузельных атомов, дислокаций, их скоплений и комплексов.

Вакансии и их скопления уменьшают период кристаллической решетки; междоузельные атомы, их скопление и дислокации, наоборот, приводит к его увеличению, поскольку ближайšie к вакансии атомы релаксируют в сторону вакансии на  $\sim 2\%$ , тогда как соседствующие с междоузельными атомами релаксируют в обратную от них на  $\sim 10\%$ . К сожалению, точное измерение периода - задача не простая даже в современных условиях. Ширина рентгеновских линий очень чувствительны к изменению дислокационной структуры, а точечные дефекты практически не оказывают влияния на этот параметр. В изучении дислокационной структуры хорошо себя зарекомендовали электронно - микроскопические и нейтронографические методы исследования, которые, в пределах своих разрешающих возможностей, позволяют получить достаточно объективную картину о нарушениях идеальности кристалла. Возникновение точечных дефектов приводит к увеличению внутренней энергии кристалла и повышению конфигурационной энтропии и поскольку любая система стремится к минимуму свободной энергии, то она может быть достигнута при данной температуре лишь при определенной концентрации дефектов. В этом направлении положительную роль сыграли эксперименты, связанные с закалкой металлов с высоких температур, близких к температуре плавления, позволившие получить богатый фактически материал о накапливаемой при этом внутренней энергии.

Главной задачей исследования дефектной структуры металлов является разделение эффектов, связанных с присутствием в них ансамбля структурных нарушений. Эти эффекты могут быть более - менее успешно расшифрованы при изучении процессов возврата и рекристаллизации дефектных металлов. И хотя исследования влияния температурных эффектов в металлах проводятся достаточно давно и выполнены на многих металлах и в широком температурном интервале, все же разделение вклада точечных дефектов, дислокаций и других структурных нарушений в изучаемые совокупные характеристики объекта является задачей не из легких, поскольку определенная перестройка конфигурации и изменение концентрации дефектов происходит даже при достаточно низких температурах. Кроме того, различные дефекты по-разному взаимодействуют друг с другом, релаксируют и исчезают в различных температурных интервалах и у каждого из них свои механизмы отжига. Поэтому при интерпретации результата отжига необходимо быть предельно осторожным, ибо любой поверхностный анализ с использованием недостоверных, ограниченных информации приведет к таким заблуждениям, последствия которых могут быть крайне отрицательными, хотя в отдельных случаях в науке отрицательный результат тоже является результатом при условии правильной интерпретации. При этом важнейшими механизмами

отжига структурных несовершенств считаются поглощение точечных дефектов дислокациями, взаимное уничтожение вакансий и междоузельных атомов, распад скоплений точечных дефектов на единичные, изолированные дефекты, взаимодействие и захват вакансионных дефектов с примесями, освобождение точечных дефектов из ловушек и др. В результате действия этих механизмов при нагреве структурные нарушения частично или полностью отжигаются в различных температурных интервалах.

Очевидно, в начальном этапе уходят из кристалла те дефекты, механизм которых требует низкой энергии активации, а затем - процессы, обладающие более высокими энергиями активации. И в этих явлениях дислокации играют решающую роль в качестве стоков или центров захвата точечных дефектов. Повышение температуры отжига приводит к увеличению подвижности дислокации, которые могут перемещаться и перестраиваться переползанием и скольжением. В конце-концов, отжиг может быть прерван с наступлением рекристаллизации, в результате которой происходит полное удаление дефектной структуры и восстановление исходной.

Разумеется, описанная картина восстановления исходной структуры представляется достаточно приближенной, ибо достоверно истинная картина процесса может быть намного сложнее, поскольку в данном температурном интервале может протекать не один, а два и более независимых или взаимодействующих процессов. Тогда общая картина кинетики отжига представляется суперпозицией отдельных, индивидуальных процессов, каждый из которых является ответственным за отдельный механизм возврата. Наложение и взаимодействие нескольких процессов, незначительно отличающихся по энергиям активации, приводят к расширению температурного интервала, в котором протекает возврат. Присутствие атомов примесей и дислокаций иногда резко усложняет кинетику отжига так, что раздельная, детальная интерпретация наблюдаемых явлений становится просто невозможной. Взаимодействие точечных дефектов с другими типами структурных несовершенств еще больше усугубляет процесс интерпретации результатов отжига. В этом случае в наблюдаемых изменениях макроскопических свойств исследуемого материала могут появиться заметная «тонкая» структура, раздельное наблюдение которой обычно представляется не простой задачей, зависящей от разрешающей возможности используемых технических средств и методов исследований.

Среди указанных выше механизмов отжига поглощение точечных дефектов стоками является превалирующим перед другими. Поглощение же может происходить за счет диффузии точечных дефектов к стокам. Если положить концентрацию стоков фиксированной, имеющей неограниченную емкость и не создающей дополнительных полей напряжений, то изменение концентрации точечных дефектов за счет диффузии к стокам в точке с координатами ( $r$ ) за время ( $t$ ) может быть описано классическим уравнением, представляющим вид суммы убывающих экспонент:

$$C(r_1 t) = \sum_{t=0}^{\infty} a_i \varphi_i(r) \exp(-\lambda_i D_i t) \quad (12.38)$$

де  $a_i$ -коэффициенты, определяемые распределением начальной концентрации  $C(r,0)$ ;  $\varphi_i$ -собственные функции областей кристалла, размеры и форма которых характеризуются постоянными  $\lambda_i$ ;  $D_i$  -коэффициенты диффузии точечных дефектов. Видно, что даже в этих условиях кинетика процесса диффузии точечных дефектов к стокам достаточно сложная. Обычно начальные стадии отжига практически не поддаются экспериментальному анализу. Поэтому, исключив из рассмотрения эти области и без учета возможности образования точечными дефектами комплексов, уравнение (12.39) может быть приведено к более упрощенному виду:

$$C(r, t) = a_0 \varphi_0(r) \exp(-\lambda_0 Dt) \quad (12.39)$$

Разумеется, избежать вероятности образования комплексов, подвижность которых может существенно отличаться от подвижности одиночных дефектов, никогда не удастся. В этих условиях скорость установления равновесных концентраций дефектов, соответствующих минимуму внутренней энергии, при постоянном среднем расстоянии между источником дефектов и стоками, зависит от энергии активации миграции  $E_a$  и абсолютной температуры материала. Чем выше температура кристалла, тем быстрее устанавливается равновесная концентрация дефектов. Поэтому кинетику отжига структурных нарушений в металлах при условии присутствия одного типа дефектов удобнее описать уравнением, имеющим более физический смысл:

$$dP/dt = -A_0 P^n(t) \exp[-E_a/kT], \quad (12.40)$$

где  $P(t)$  – изменение некоторого физического свойства материала;  $A_0$  – нормирующий множитель;  $n$  – порядок реакции;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура. Здесь энергия активации миграции  $E_a$  является характерным признаком каждого типа дефектов. Если же в кристалле одновременно присутствуют несколько активируемых процессов, незначительно отличающихся по значениям  $E_a$ , поиск соответствующих значений  $E_a$  усложняется. Одновременно с этим затрудняется также определение физического смысла каждого значения  $E_a$ . Поэтому часто полагают, что в данном узком температурном интервале залечивается только один тип дефекта, т.е. в выбранном температурном интервале действует единственный активируемый процесс. Абсолютное значение энергии активации миграции единичных точечных дефектов может варьироваться в пределах 0.2-1.2 эВ и пропорционально величине абсолютной температуры образца, в котором изучается кинетика отжига. Тем не менее, подробного описания природы происходящих процессов при холодной деформации и отжиге структурных дефектов в кристаллах пока ещё не существует.

Не последнюю роль при изучении отжиговых процессов играет и чистота исследуемого материала. Так, например, при исследовании влияния технологических и специально введенных примесей Sb в количестве от нескольких сотых до десятых долей процента на кинетику отжига структурных дефектов в пластически деформированном никеле было установлено, что параметры позитронной аннигиляции в интервале температур 300 - 400°C



обнаруживают аномальное поведение, выражающееся в сильном уменьшении ширины аннигиляционной линии, увеличении  $S$ -параметра и повышении времени жизни позитронов, тогда как для чистого, без примесей, Ni (99.99 %) подобной аномалии в ходе отжига не наблюдалось (Рис. 12.16).

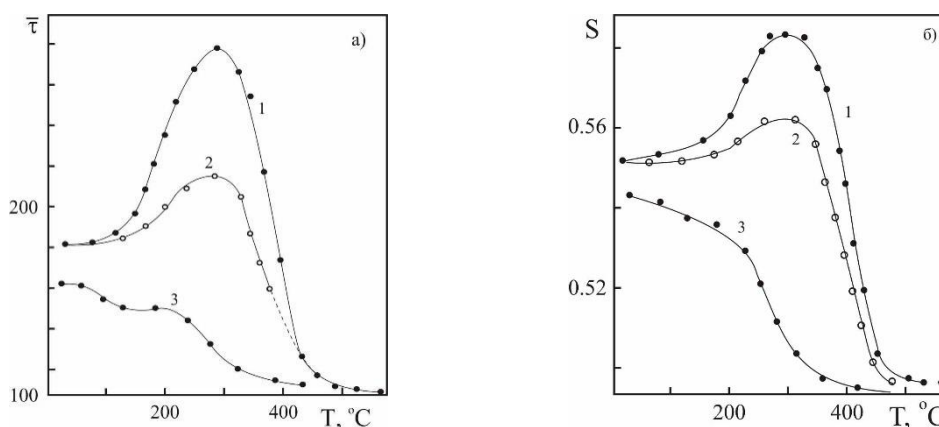


Рисунок 12.16 Кинетика отжига деформированного никеля при различных содержаниях Sb:  
1 – 0.16 ат.% Sb; 2 – 0.03 ат.%; 3 – Ni (99.99%)

Важным показателем кинетики отжига для дефектных материалов является температура начала рекристаллизации. Наименьшую температуру при которой начинается рекристаллизация и происходит разупрочнение металла, называют *температурным порогом рекристаллизации*. Но данной параметр не является физической постоянной, как температура плавления или кипения. Она зависит от типа металла, длительности нагрева, величины зерна до деформации и степени предварительной деформации. По одним данным считается, что температурный порог начала рекристаллизации тем ниже, чем выше степень деформации, больше длительность нагрева и меньше величина зерна до деформации. Учитывая все эти обстоятельства, путем эффективного использования экспериментальных возможностей установки, отжиговые исследования необходимо было провести так, чтобы исключить указанные противоречия и в то же время получить максимум информации при высокой экспрессности. Дело в том, что скорость счета в максимуме спектра УРАФ  $N(0)$  очень чувствительна к присутствию в кристалле структурных дефектов. При возрастании концентрации дефектов в металле, значение  $N(0)$  так же повышается и при достижении ими уровня  $10^{-4}$  ат.% в изменениях параметра  $N(0)$  наступает насыщение. При этом длина свободного пробега позитронов в кристалле не превышает среднего расстояния между точечными дефектами и они полностью оказываются захваченными дефектами. В этих условиях параметры ЭПА в точности описывают особенности электронной структуры дефектной области исследуемого материала. Данное обстоятельство четко просматривается из приведенных на рис. 12.17 спектров УРАФ, полученных при трех значениях температуры изохронного отжига титана и смещенных относительно друг - друга по оси абсцисс для удобства анализа. Видно, что с

увеличением температуры интенсивность спектра в области максимума последовательно снижается.

С учетом сказанного методика выполнения изохронного отжига на установке угловой корреляции аннигиляционного излучения сводится к следующему. В измерительной камере с образцом и источником  $^{22}\text{Na}$  или создавался вакуум  $\sim 10^{-3}$  Па и при этом вакууме проводились все процессы отжига, или после откачки до уровня  $10^{-1}$  Па запускался в камеру под небольшим давлением (выше атмосферного) очищенный инертный газ - аргон.

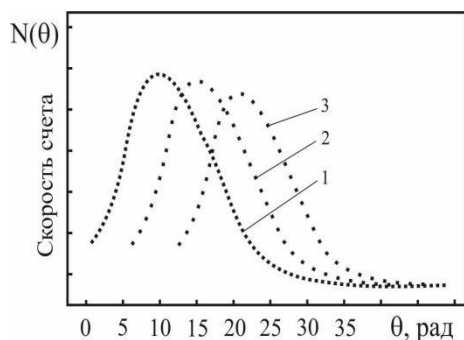


Рисунок 12.17  
Температурная зависимость формы спектра угловой корреляции деформированного титана при: 1 – 20°C; 2 – 200°C; 3 – 300°C.

Затем при комнатной температуре неоднократно измерялась скорость счета в максимуме спектра для дефектного материала и усреднялось за вычетом фона -  $\bar{N}(0)$ . После этого температура образца поднимается до заданной величины и образец выдерживается при этой температуре в течение времени  $\Delta t$ , охлаждается до комнатной температуры с последующим измерением (не менее 5 - 6 раз) скорости счета  $N_i(0)$ , которые снова усреднялись с вычетом фона. Далее нагрев производится до более высокой температуры и вся процедура отжига и измерения  $N_i(0)$  повторяются. В результате этих измерений устанавливается зависимость между интенсивностью счета в максимуме спектра  $N_i(0)$  и температурой отжига. С целью сравнения между собой отдельные кривые отжига, скорости счета, соответствующие состоянию образца после отжига при разных температурах  $N_i(0)$ , нормировались к значению  $N_0(0)$  для начального состояния:

$$N(0) = [N_0(0) - N_i(0)]/N_0(0) \quad (12.41)$$

Таким образом, суть проведения изохронного отжига методом ЭПА основана на возврате кривой УРАФ для дефектного материала до отожженного состояния. Сам процесс отжига преследует цель определения типов дефектов и установления процессов, ответственных за восстановление свойств дефектного материала. При этом процессы, имеющие низкую энергию активации  $E_a$  протекает раньше, а те, которые обладают более высоким значением  $E_a$ , - при повышенных температурах. В результате этого обычно устанавливается стадии отжига дефектов и определяется соответствующая им энергия активации  $E_a$ . Именно эти стадии, при правильной постановке эксперимента, должны были

проявиться в изменениях  $N_i(0)$  от температуры отжига в ходе указанного возврата спектра УРАФ, что и наблюдалось на практике. Благодаря этому резко сократилось время эксперимента, повысилась точность измерения, а установка всегда была готова к переходу от отжиговых измерений к измерению УРАФ без дополнительных перестановок и сложных юстировок. С учетом допущений, согласно которым в заданном интервале температур отжигается только один тип структурных нарушений, энергия активации миграции дефектов отдельно по каждой стадии возврата определялась по формуле:

$$E_a = kT_0 \ln(\nu k / \alpha E_a), \quad (12.42)$$

где  $\nu \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$  – частота Дебая;  $k = 8.62 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/К}$  – постоянная Больцмана;  $T_0$  – средняя температура стадии отжига (К);  $\alpha = \Delta(T^{-1})/\Delta t$ ;  $\Delta(T^{-1}) = T_H^{-1} - T_K^{-1}$ ;  $T_H$  и  $T_K$  – начальная и конечная температуры стадии отжига;  $\Delta t$  – время отжига образца при данной температуре (Т).

Данная формула представляет собой *трансцендентную* функцию, решение которой относительно  $E_a$  осуществляется методом последовательного приближения при заданной погрешности расчета  $\Delta E_a \pm 0.01 \text{ эВ}$ . Результаты выполненных исследований по изучению отжига для деформированного  $\varepsilon = 50\%$  титана и сплава Ti – 2.7 ат.% Zr, имеющего различную степень деформации  $\varepsilon = 0$ ; 10 и 20%, представлены на рис. 12.18 в виде кривых изохронного отжига, которые для наглядности смещены друг относительно друга на постоянную величину по ординате вниз. Изохронный отжиг иодидного Ti показал, что он проходит в две стадии. Первая, низкотемпературная стадия заключена в интервале температур 150-350°C, т.е. температурный порог рекристаллизации для него составляет 150°C. Эта стадия, имеющая энергию активации миграции дефектов  $E_{a1} = 1.35 \text{ эВ}$ , соответствует вакансионным комплексам. Высокотемпературная стадия располагается между 350°C и 650°C с энергией активации  $E_{a2} = 1.9 \text{ эВ}$ . На этой стадии, очевидно, отжигаются дислокационные дефекты, а также дефекты упаковки в виде  $\alpha$ - фаз, инициированные пластической деформацией. В данном случае мы имеем дело тем обстоятельством, когда не выполняется общепринятая трактовка по титану относительно температуры завершения рекристаллизационного отжига и это несоответствие составляет около  $\Delta T = 150^\circ \text{ C}$ , что, вероятно, определяется разной степенью чувствительности использованных методов исследования.

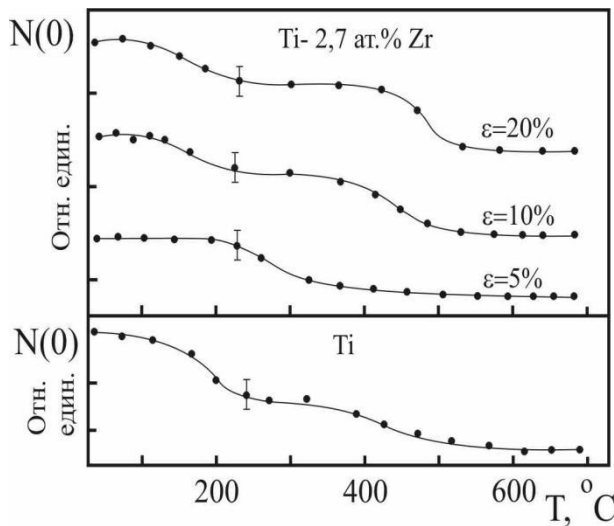


Рисунок. 12.18. Кинетика отжига титана и деформированных сплавов Ti-Zr.

Не менее интересными представляются результаты отжига сплава Ti – 2.7 ат. % Zr, подвергнутого различной степени деформации. Нетрудно заметить, что форма кривых отжига для сплава существенно отличается от таковой для Ti, что свидетельствует о соответствующей роли легирующего элемента Zr. Кроме того, с увеличением степени пластической деформации температурный порог рекристаллизации постепенно перемещается в сторону низких температур с 200°C при  $\varepsilon = 5\%$  до 100°C при  $\varepsilon = 20\%$ .

### Контрольные вопросы

1. Что такое античастицы и чем они отличаются от частиц?
2. Почему невозможна однофотонная  $e^+ - e^-$  -аннигиляция?
3. Что такое позитроний?
4. В чем различие между ортопозитронием и парапозитронием?
5. Нарисуйте диаграмму Фейнмана для двухфотонной и четырехфотонной аннигиляции.
6. На сколько порядков вероятность двухфотонной аннигиляции больше, чем четырехфотонной?
7. Что такое операция зарядового сопряжения?
8. Что такое зарядовая четность?
9. Можно ли характеризовать зарядовой четностью заряженные частицы?
10. Определить зарядовую четность гамма-кванта.
11. Что такое истинно нейтральные частицы?
12. Что такое слабые взаимодействия?
13. Что такое бета-распады?
14. Что такое слабые взаимодействия?
15. Что такое период полураспада?
16. За счет каких процессов регистрируются гамма-кванты в сцинтилляционном детекторе?
17. Для чего нужна схема совпадений?
18. Предложите эксперименты, в которых необходимо использовать схему совпадений.
19. Что такое разрешающая способность детектора?
20. Чему равен период полураспада изотопов  $^{22}\text{Na}$  и  $^{44}\text{Ti}$ ? Как они

распадаются?

21. Что происходит с изотопом после истечения периода полураспада?

22. Почему позитрон захватывается дефектом и почему его среднее время жизни при этом возрастает?

23. Какими свойствами должны обладать источники позитронов, чтобы с их помощью можно было бы определять концентрацию вакансий через среднее время жизни позитронов?

24. Какие эксперименты необходимо провести для определения концентрации вакансий, если нельзя определить среднее время жизни?

25. Как с помощью метода ЭПА определить скорость электрона на уровне Ферми?

26. Каким образом можно с помощью ЭПА определить энергию и энтропию образования вакансий?

27. Чем обусловлены скачки параметров  $D$  при фазовых переходах, вызванных изменением температуры?

### 13. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ЯГР В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

#### 13.1 Сущность явления ЯГР

Ядерным гамма-резонансом (ЯГР) называют явление резонансного поглощения и испускания  $\gamma$ -квантов ядрами атомов. При резонансе наблюдается резкое возрастание вероятности поглощения и рассеяния  $\gamma$ -квантов с энергией соответствующей энергии ядерных переходов. Резонанс на свободных ядрах с использованием  $\gamma$ -квантов, полученных при переходе ядра из возбужденного состояния в основное, невозможен, так как потери энергии на отдачу при поглощении и испускании  $\gamma$ -квантов много больше ширины линии ядерного уровня. Энергия отдачи определяется как:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc_0^2} \quad (13.1)$$

где  $E_\gamma$  – энергия  $\gamma$ -кванта,  $m$  – масса ядра,  $c_0$  – скорость света. Хотя значение потерянной энергии  $E_R$  мало и составляет  $\sim 0,025$  эВ для железа, однако оно на много порядков больше ширины линии испускания ( $\sim 10^{-8}$  эВ). Были выполнены эксперименты, в которых за счет эффекта Доплера компенсировали потери энергии. Скорость перемещения источника определяется исходя из зависимости:

$$v = c_0 \cdot (E_R/E_\gamma) \quad (13.2)$$

Расчеты показывают, что требуются скорости перемещения источника, близкие к скорости звука. В 1958 г. Рудольф Мессбауэр показал, что в твердых телах при небольших энергиях  $\gamma$ -квантов имеется вероятность испускания и поглощения  $\gamma$ -квантов без потери энергии на отдачу. Это связано с тем, что в кристаллах, если энергия отдачи меньше энергии связи атома в решетке, отдача воспринимается всем кристаллом, и

$$E_R = \frac{\left( \begin{matrix} E \\ \gamma \end{matrix} \right)^2}{(2Mc_0)^2}, \quad (13.3)$$

где  $M$  – масса всего кристалла, тогда  $E_R \sim 0$ . Явление испускания и поглощения  $\gamma$ -квантов без потери энергии на отдачу называют эффектом Мессбауэра. В настоящий момент это явление называют и эффектом Мессбауэра, и ядерным  $\gamma$ -резонансом.

### 13.2 Физические принципы эффекта Мессбауэра.

В эффекте Мессбауэра при испускании гамма-кванта, возникающего за счет перехода ядра с возбужденного уровня на основной, часть энергии перехода может быть потеряна на возбуждение фононов, однако в кристаллах есть вероятность испускания фотонов без возбуждения фононов. Вследствие этого стало возможным осуществить резонансное поглощение  $\gamma$ -излучения в твердых телах без компенсации потерь энергии. Для наблюдения резонансного поглощения необходимо было разрушить резонансное поглощение. Это можно было сделать за счет изменения энергии гамма излучения, соответствующего энергии нескольких ширин линий. Для этого требуются скорости перемещения источника всего несколько миллиметров в секунду. Схема эксперимента показана на рис. 13.1

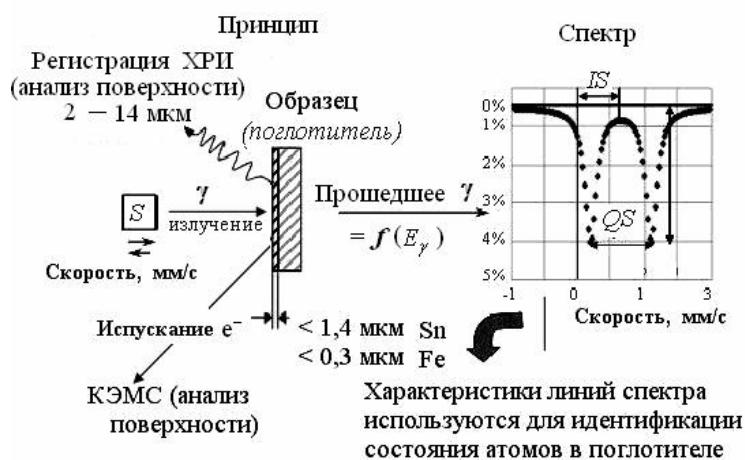


Рисунок 13.1 Схема мессбауэровского эксперимента (S - источник  $\gamma$ -излучения,  $IS$  – изомерный сдвиг,  $QS$  – квадрупольное расщепление).

В эксперименте по наблюдению эффекта Мессбауэра нет необходимости компенсировать потери энергии на отдачу. Как указано выше, вследствие того, что отдача воспринимается всем кристаллом, потери энергии на отдачу равны нулю. Если атомы источника и поглотителя находятся в одинаковых химических состояниях, то энергии испускаемого и поглощаемого фотонов равны, и для наблюдения эффекта необходимо разрушить резонанс путем изменения энергии фотона за счет эффекта Доплера. Для этого перемещают источник относительно поглотителя. При совпадении энергий переходов ядер из возбужденного состояния в основное в источнике и поглотителе происходит резонансное поглощение, а при разнице в энергиях переходов за счет эффекта Доплера резонансное поглощение снижается и исчезает совсем.

При регистрации прошедшего излучения в момент резонанса наблюдается максимальное снижение потока прошедших фотонов, а при несовпадении энергии фотонов с энергией ядерных переходов наблюдается максимальное пропускание фотонов. Так как ширина линии на полувысоте составляет несколько долей миллиметра, то уже при небольших скоростях (несколько

мм/с) резонанс нарушается, и детектор регистрирует постоянный поток фотонов. Ядро после поглощения фотона через некоторое время ( $\sim 10^{-8}$  с) переходит в основное состояние, и этот переход сопровождается испусканием рассеянного вторичного излучения. В рассеянном излучении есть фотоны с энергией ядерного перехода, характеристическое рентгеновское излучение (ХРИ), электроны конверсии и оже-электроны, которые можно регистрировать. При регистрации ХРИ и электронов можно проводить послойный анализ исследуемого образца. Полученный спектр в режиме пропускания в качестве примера также представлен на рис.13.1.

### 13.3 Квантовая природа эффекта Мессбауэра.

При отсутствии резонансного поглощения ослабление узкого моноэнергетического пучка  $\gamma$ -лучей веществом описывается известным выражением  $N = N_0 e^{-\mu x}$ , где  $N_0$ ,  $N$  – число падающих и прошедших фотонов, соответственно,  $[x]$  может выражаться в см, г/см<sup>2</sup>. Основные процессы взаимодействия при низких энергиях: фотоэффект, комптоновское рассеяние, томсоновское рассеяние. Сечения указанных взаимодействий малы. Ядерный  $\gamma$ -резонансный процесс дает существенный вклад в поглощение и рассеяние фотонов, но в очень узкой области энергий:

$$N = N_0 e^{-\mu x} \cdot e^{-\sigma(x,E)} \quad (13.4)$$

где значение  $\sigma$  может быть больше  $\mu$  более чем на два порядка. Для выявления сущности эффекта Мессбауэра рассмотрим формы линий испускания и поглощения. Линии испускания и поглощения  $\gamma$ -излучения имеют лоренцову форму и описываются известной формулой:

$$J(\nu) = \frac{\wp}{2\pi} \cdot \frac{\hbar \nu d\nu}{2\pi(\nu - \nu_0) + \wp^2/4}, \quad (13.5)$$

где  $\wp = \Gamma/\hbar$  – константа затухания,  $\Gamma$  – ширина линии на полувысоте,  $\nu$  – частота (рис.13.2).

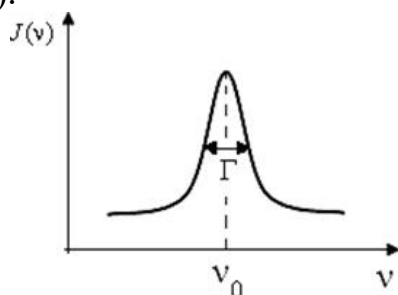


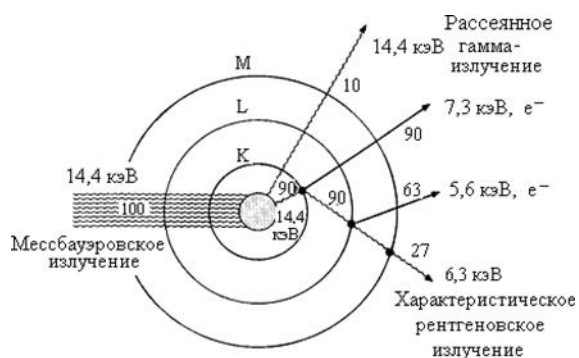
Рисунок 13.2 Форма линии испускания,  $\nu_0$  – наиболее вероятная частота.

Ширина линии  $\Gamma \sim \hbar/\tau$  зависит от времени жизни возбужденного уровня  $\tau$ . Для ядер железа-57 это время  $\tau \sim 10^{-8}$  с, а ширина  $\Gamma \sim 10^{-8}$  эВ, что соответствует скорости 0,097 мм/с.

Резонансные фотоны, вылетевшие из ядра источника и поглощенные ядрами поглотителя, вызывают переход ядер поглотителя в возбужденное состояние. Возникающее возбужденное состояние распадается со временем  $\tau \sim \hbar/\Gamma$  ( $\sim 10^{-8}$ с) в исходное состояние либо испуская  $\gamma$ -квант, либо электрон конверсии. В первом случае имеем резонансное рассеяние, во втором –



поглощение. Схема поглощения фотонов ядрами и перехода в основное состояние с испусканием различных видов частиц показана на рис.13.3. Как видно, только 10% из всех поглощенных фотонов рассеиваются. Рассеивание происходит в 4π геометрию. В 90% случаев переход в основное состояние происходит за счет испускания конверсионных электронов (7,3 кэВ) и электронов Оже (5,6 кэВ). Вылет конверсионных электронов сопровождается испусканием характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), составляющего 27% от числа поглощенных фотонов.



Рисцнок 13.3. Схема процессов взаимодействия мессбауэровского излучения  $^{57}\text{Co}$  с ядрами поглотителя.

Таким образом, при регистрации рассеянного излучения предпочтительнее регистрировать ХРИ, чем рассеянное  $\gamma$ -излучение, так как число фотонов ХРИ больше примерно в три раза, чем рассеянных фотонов  $\gamma$ -излучения. Сечения рассеяния и поглощения описываются формулой Брейта–Вигнера:

$$\sigma(E) = \frac{\Gamma^2}{4} \cdot \frac{\sigma_0}{(E-E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}, \quad (13.6)$$

где  $\sigma_0 = \sigma(E_0)$  – максимальное резонансное сечение при  $E = E_0$ ,  $E_0$  – энергия перехода ядра,  $E$  – энергия  $\gamma$ -излучения, причем в случае рассеяния:

$$(\sigma_0)_s = 2\pi\lambda^2 \cdot \frac{2I_B+1}{2I_0+1} \cdot \frac{\Gamma_\gamma^2}{\Gamma^2} \quad (13.7,a)$$

в случае поглощения:  $(\sigma_0)_a = 2\pi\lambda^2 \cdot \frac{2I_B+1}{2I_0+1} \cdot \frac{\Gamma_\gamma}{\Gamma}$ , (13.7,б)

где  $I_B$ ,  $I_0$  – спины ядер в возбужденном и основном состояниях, соответственно.

### 13.4 Особенности регистрации характеристического рентгеновского излучения и электронов конверсии

Как показано выше, переход возбужденного ядра поглотителя в основное состояние сопровождается характеристическим рентгеновским излучением (ХРИ), испусканием электронов конверсии и оже-электронов. В зависимости от угла регистрации ХРИ  $^{57}\text{Fe}$  (6,3 кэВ) можно получать информацию с толщин от 2 до 10 мкм. Для регистрации ХРИ используют промышленные детекторы типа СИ11Р или проточный детектор, в котором в качестве катода используют сам образец, а в качестве анода – тонкую проволоку (10÷100 мкм). В качестве газа используют смесь чистого аргона с 5% метана. При регистрации электронов конверсии и оже-электронов можно получить информацию с

глубин до 0,3 мкм для  $^{57}\text{Fe}$  и до 1,3 мкм для  $^{119}\text{Sn}$ . Для регистрации конверсионных электронов и ожеэлектронов, как правило, используют пропорциональный проточный детектор, схема которого показана на рис.13.4

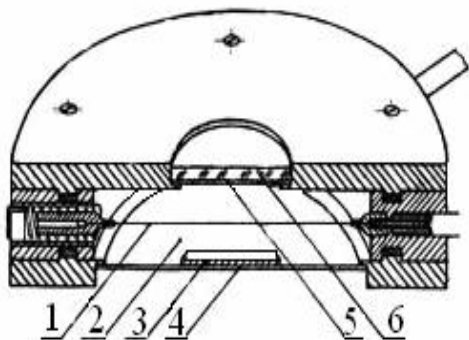


Рис.13.4 Схематический вид газоразрядного пропорционального детектора электронов для КЭМС:

- 1 – анод; 2 – чувствительный объем, заполненный газовой смесью,
- 3 – катод (исследуемый образец);
- 4 – бериллиевая пластина (выходное окно);
- 5 – входное окно;
- 6 – фильтр рентгеновского излучения.

В таком детекторе поглотитель помещается внутрь его камеры и является катодом. Вблизи поглотителя на расстоянии 5 мм в плоскости, параллельной образцу, на изоляторах закрепляется одна или несколько тонких вольфрамовых проволочек – анодов (10–100 мкм). Между катодом и анодом создается разность потенциалов 0,6–1,5 кВ. Камера детектора заполняется рабочим газом при давлении  $\sim 1,0$  атм., представляющим чаще всего смесь инертного газа гелия с гасящей добавкой 4–8% метана. Для замены отработанного газа смесь постоянно обновляется путем протока газа через рабочую камеру.

Вылетевший из поверхности поглотителя электрон теряет энергию на ионизацию и возбуждение молекул рабочего газа, в результате чего создаются электронно-ионные пары, количество которых пропорционально энергии электрона, с которой он начал движение в газе. В неоднородном электрическом поле рабочего объема детектора положительные ионы дрейфуют к катоду, а электроны – к аноду. Вблизи анода из-за резкого увеличения напряженности электрического поля создаются условия для развития процесса лавинообразования, за счет чего осуществляется газовое усиление, т.е. увеличение начального количества пар ионов. При условии, что коэффициент газового усиления постоянен, электрический заряд, собранный на аноде, пропорционален числу первичных пар ионов, образованных в газе электроном, т.е. потерянной им энергии. Таков принцип регистрации электронов или других частиц газоразрядным пропорциональным детектором.

В ряде случаев используются газоразрядные лавинные детекторы электронов. В лавинном детекторе создана некоторая камера. Внутри этой камеры к корпусу крепится исследуемый образец, который является катодом. Внутри камеры на фиксированном расстоянии от поверхности образца с

помощью изолирующих шайб и винтов на изолирующей столике закрепляется пластина из бериллия. Ее поверхность, обращенная к катоду, полирована. На пластинку подается высокое положительное напряжение. Зазор между поверхностью образца и пластиной-анодом является чувствительным объемом детектора. Вакуумная камера через штуцер постоянно соединена с балластным резервуаром объемом 1,5 л с помощью гибкого шланга длиной 0,5 м. Для регистрации электронов камера заполняется рабочим газом. С этой целью камеру и резервуар откачивают форвакуумным насосом до давления  $\leq 10$  Па, после чего резервуар, имеющий вакуумный вентиль, соединяют с сосудом с газовой смесью, содержащей ацетон или метан, и заполняют газом до давления  $4 \cdot 10^3$  Па.

Затем вентиль перекрывают и отсоединяют балластный резервуар. Детектор готов к работе. Его легко можно перенести в ЯГР спектрометр, так как масса всего устройства не превышает 1 кг. Поскольку камера наполнена газом при относительно низком давлении, эффективной регистрации гамма- и рентгеновских квантов не происходит. В то же время низкоэнергетический электрон, вылетевший из поверхности поглотителя, с большой вероятностью произведет первичную ионизацию газа, что в сильном электрическом поле чувствительного объема приведет к образованию электронно-ионной лавины. Вследствие этого в замкнутой цепи детектор-источник напряжения возникает кратковременный импульс тока, а на сопротивлении нагрузки выделится импульс напряжения, соответствующий акту регистрации электрона. Следует отметить, что для уменьшения фона фотоэлектронов, образованных гамма- и характеристическим излучениями в стенках камеры, ее поверхность покрывают оргстеклом, а саму камеру изготавливают из сплава алюминия – дюрала.

В результате первичной ионизации, вызванной электроном, вылетевшим из образца, в чувствительном объеме детектора образуется электронно-ионная лавина. Общее количество электронов в лавине, следовательно, амплитуда импульса на выходе детектора зависят от таких параметров, как напряженность электрического поля, давление и вид газа, толщина чувствительного объема детектора. Причем существует экспоненциальная зависимость между числом электронов в лавине и расстоянием от точки первичной ионизации до анода. По этой причине детектор не имеет энергетического разрешения, т.е. может быть использован только для регистрации интегрального потока электронов.

### **13.5 Ядерно-гамма резонансные спектрометры**

В настоящее время используются разнообразные модификации спектрометров. Наиболее часто используют спектрометры, в которых относительное перемещение источника и поглотителя (рассеивателя) обеспечивается с постоянной скоростью или с постоянным ускорением, перемещается либо источник, либо поглотитель. Как правило, спектрометры выполняют с возможностью использования сразу двух источников излучения.

На рис.13.5 показана функциональная схема одного из спектрометров типа ЯГРС-. Спектрометр может работать в режиме, как постоянной скорости, так и постоянного ускорения. Генератор задающего сигнала вырабатывает опорный сигнал нужной формы (прямоугольный – для постоянной скорости, треугольный – для постоянного ускорения). Опорный сигнал подается на блок привода вибратора, в котором вырабатывается разностный сигнал, управляющий движением вибратора, на котором закреплен источник излучения.

Суть работы спектрометра заключается в создании перемещения источника по определенному закону, который контролируется и корректируется блоком интерферометра и блоком управления. Прошедшие фотоны через образец регистрируются детектором, усиливаются и отбираются по амплитуде дискриминатором, далее через блок управления направляются в память, где накапливаются в строгом соответствии со скоростью перемещения источника. После накопления необходимого числа импульсов (вид накапливаемого спектра виден на осциллографе), спектрометр останавливается и спектр выводится в компьютер. Далее спектр подвергается обработке специальными программами.

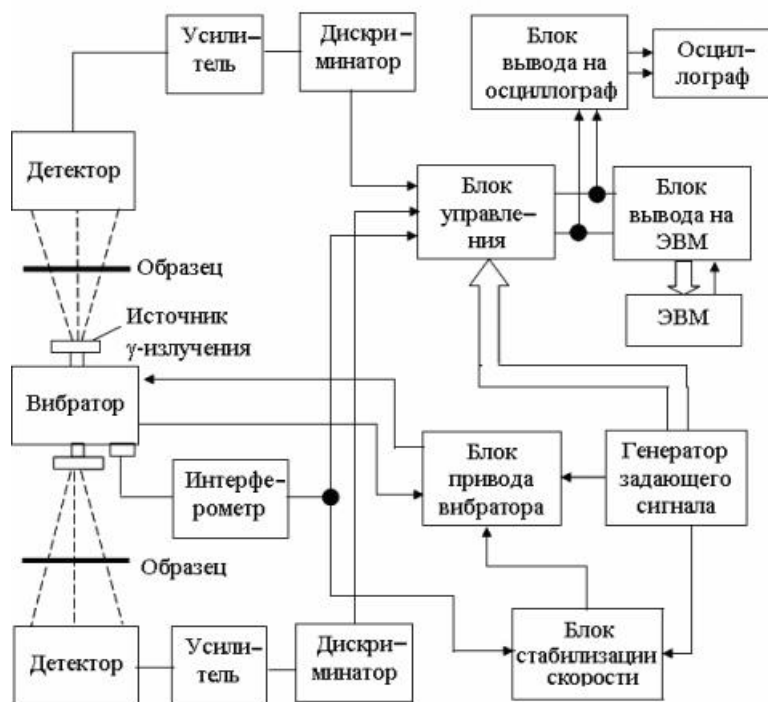


Рисунок 13.5. Схема спектрометра с лазерной стабилизацией скорости

### 13.6 Экспериментально-методическое обеспечение ЯГР – исследований

Ядерно - гамма резонансная спектрометрия, основанная на использовании эффекта Мессбауэра, представляет собой один из уникальных методов ядерно - физического эксперимента, область использования которого простирается от около ядерных и атомных явлений и структур до решения

широкого круга проблем аналитического характера, в том числе связанных с изучением ближнего и дальнего порядка в твердых телах с целью разработки новых материалов специального назначения и новейших технологий. Высокая чувствительность метода к малейшим сдвигам энергетического уровня ядра позволяет найти пути разностороннего применения данного метода для изучения дефектной структуры металлов, когда мессбауэровский атом, излучая и резонансно поглощая  $\gamma$ -кванты, служат в качестве зонда. С помощью специально поставленных экспериментов чувствительность метода к железосодержащим материалам можно довести до  $\sim 10^{-4}$  ат.%. Всестороннему обсуждению основных физических процессов, связанных с эффектом Мессбауэра и различным аспектам его применения в физике, химии и металлургии, посвящено значительное количество специальной литературы. Информация об изучаемом объекте содержится в мессбауэровских спектрах, которых нужно уметь извлекать в виде параметров, характеризующих состояние и окружение резонансных атомов в кристаллической решетке. Важнейшими из них являются *вероятность* (величина) эффекта Мессбауэра и *ширина спектральной линии расщепления*. На практике величина эффекта оценивается по соотношению:

$$\varepsilon = \frac{I - I_0}{I} = \frac{N - N_0}{N_0}, \quad (13.8)$$

где  $I_\infty$  - интенсивность прошедших через поглотитель излучений при скорости движения источника, когда резонансное поглощение практически отсутствует;  $I_0$  - то же при полном перекрытии излучения и поглощения.

В связи с регистрацией  $\gamma$ -квантов в условиях, когда телесный угол детектирования  $\ll 4\pi$ , вместо параметров  $I_\infty$  и  $I_0$  ограничиваются показаниями счетчика, т.е.  $N_\infty$  и  $N_0$ , соответственно.

Обычно положение центра тяжести спектра по оси абсцисс не совпадает с нулевой точкой значения скорости и это смещение может отклониться как в положительную, так и в отрицательную стороны, и получило названия *изомерного сдвига*. Причина этого сдвига заключается в кулоновском взаимодействии ядра с радиусом  $R$  и его электронной оболочки. Степень этого взаимодействия оценивается изменением потенциальной энергии ядра и определяется плотностью электронов  $s$ -уровня:

$$\Delta E = -\frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi(0)|^2 \langle R^2 \rangle, \quad (13.9)$$

где  $Z$  - зарядовое число ядра;  $e$  - заряд электрона;  $\langle R^2 \rangle$  - среднеквадратичный радиус ядра. Но радиус ядра в основном состоянии отличается от радиуса в возбужденном состоянии. Кроме того, плотность  $s$  - электронов у ядра источника и поглотителя может быть разной. С учетом этих факторов для

изомерного сдвига можно написать более приемлемую формулу в единицах скорости:

$$\delta = K \frac{\Delta R}{R} \Delta |\psi(0)|^2 \quad (13.10)$$

где  $K$  – постоянная, определяемая применяемым изотопом;  $\Delta |\psi|$  – разность плотностей электронов  $s$  – уровней источника и поглотителя;  $\Delta R/R$  – относительное изменение радиуса ядра при переходе от возбужденного состояния к основному.

Разность в плотностях  $\Delta |\psi|$  возникает вследствие различия валентности  $s$ -уровня. Следовательно, в изомерном сдвиге содержится информация о химической связи и, поскольку эта величина относительная, необходимо всегда указывать начало отсчета (обычно относительно стандартного поглотителя – *нитропруссид натрия*).

Ввиду малости ширины ядерного перехода, определяемой соотношением и неопределенностей Гейзенберга, пользуются шириной спектра на половине высоты, которая определяется суммой соответствующих параметров линии источника  $r_s$  и поглотителя  $r_a$ . Экспериментальный спектр всегда шире этой суммы. Можно указать несколько причин, вызывающих уширение линии: не идентичность окружения ядер, наличие неоднородностей и включений, конечная толщина источника и поглотителя, сверхтонкое расщепление линий со значениями, меньшими, чем ширина ядерного перехода и др.

На мессбауэровских спектрах можно наблюдать *магнитное и квадрупольное расщепления*. Первое возникает в тех случаях, когда резонансное ядро в основном или возбужденном состоянии обладает магнитным моментом, а у ядра имеется эффективное магнитное поле. Квадрупольное расщепление возникает в результате взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра с градиентом неоднородного электрического момента. В результате этого взаимодействия (например, в возбужденном состоянии) уровень ядра  $^{57}\text{Fe}$  со спином  $I_a = 3/2$  расщепляется на два подуровня, а в основном состоянии, вследствие отсутствия квадрупольного момента, расщепления не происходит. В этих условиях, *вместо одиночной*, в спектре наблюдаются две соседствующие линии, называемые *дублетами*, расстояние между которыми пропорционально *градиенту электрического поля* (ГЭП) и учитывается как соответствующая мера этого показателя. Таким образом, в любых изменениях мессбауэровских параметров всегда существует взаимосвязь между характеристиками ядра и свойствами изучаемого объекта.

В мессбауэровских экспериментах для измерения спектра поглощения используется принцип доплеровского смещения энергии  $\gamma$ -квантов путем периодического движения источника или поглотителя относительно другого. Если в экспериментах на пропускания исследованию подвергается поглотитель, то доплеровское смещение обеспечивается движением источника. Когда в качестве исследуемого объекта служит сам источник, движению повергают

поглотитель, а источник остается неподвижным. В последнем случае геометрия эксперимента называется *эмиссионной*. Чувствительность метода при этом для мессбауэровских атомов оказывается на четыре - пять порядков выше, чем при работе на просвет. Выбор того или иного режима определяется условиями эксперимента. В большинстве мессбауэровских измерениях режим с постоянным ускорением является основным, когда относительная скорость поглотителя и источника изменяется линейно в заданном интервале ( $-V$  +  $V$ ).

Поскольку некоторые изучаемые материалы (напр., Mo) не имеют своего мессбауэровского изотопа, изготовление источника для эмиссионных исследований осуществляется следующим образом. Сначала радиоактивный хлористый раствор кобальта  $^{57}\text{CoCl}$  переносят на поверхность предварительно отожженного материала и выпаривают. При достижении требуемой активности, образцы подвергаются термодиффузионному отжигу в атмосфере водорода при температуре  $500^\circ\text{C}$ , в результате чего хлористый раствор полностью восстанавливается до металлического кобальта. Внедренные в матрицу атомы  $^{57}\text{Co}$  занимают регулярные узлы кристаллической решетки, о чем свидетельствует получение симметричной одиночной резонансной линии для таких материалов и отсутствие градиента электрического поля на ядрах.

Математическая обработка экспериментальных ЯГР - спектров преследует цель получения физических параметров, определяющих форму резонансной линии. Для достаточно тонких образцов спектр с высокой степенью точности может быть описан лоренцианом вида:

$$L(X) = a / [1 + 4/b^2(x - c)^2] \quad (13.11)$$

где  $b$  - полуширина;  $c$  - положение центра тяжести;  $a$  - амплитуда резонансного спектра.

При обработке каждый экспериментальный спектр, состоящий из множества дискретных точек, представляется суперпозицией нескольких таких лоренцианов. Основным средством подгонки при этом был выбран *метод наименьших квадратов*, описывающий достаточно близко форму резонансной линии с оценкой качества подгонки по критерию Хи-квадрат. Учитывая определенные связи, возникающие между параметрами резонанса при снятии вырождения в магнитном, электрическом и т.п. полях, можно разбить компоненты экспериментального спектра на ряд характерных. Так, для изотопа  $^{57}\text{Fe}$  можно ввести три типа компонентов: монопик (вырожденная линия), дублет квадрупольный (снятие вырождения по взаимодействию квадрупольного момента ядра Fe-57 с ГЭП) и секстет, возникающий при расщеплении резонансной линии в магнитном поле.

Для выполнения подгоночных операций была разработана специальная программа ALFA, рассчитанная на использование персонального компьютера средней мощности. Кроме обязательного значения фона  $N_\infty$ , варьируемыми параметрами являются: для монопика - положение центра, ширина линии и

амплитуда; для дублета - положение центра; амплитуда и ширина компонентов попарно 1 и 6; 2 и 5; 3 и 4; положение центра тяжести; квадрупольное и магнитное расщепления. В результате обработки спектра извлекаются параметры линии и компонентов, критерий Хи-квадрат, сумма отклонений теоретических значений  $N_T(\nu)$  от экспериментальных  $N_i(\nu)$ , доверительный интервал полученной подгонки и некоторые другие в зависимости от необходимости.

### 13.7 Применение метода ЯГР в физическом материаловедении

В физическом материаловедении можно использовать практически все элементы, имеющие мессбауэровские изотопы. К таким элементам относятся Mn, Fe, Ni, Ru, Sn, Sb, Te, Ta, W, Ir, Au, Eu, Cd, Er, Tm, Yb и другие. Но наиболее широко используемыми изотопами являются  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ . Это обусловлено их широким распространением в природе, доступностью, наличием долгоживущих и доступных источников мессбауэровского излучения, возможностью проведения экспериментов в интервале температур от 4К до температуры плавления.

**Фазовый анализ соединений и сплавов.** Для проведения фазового анализа исследуемого материала необходимы знания о связи измеряемых параметров мессбауэровских спектров с характеристиками твердого тела. В табл. 13.1 обобщены параметры мессбауэровских спектров и указаны их связи с параметрами металлов и сплавов.

Таблица 13.1. Параметры измеряемых величин и их взаимосвязь с параметрами твердого тела

Измеряемая величина	Параметры и процессы в твердом теле
Изомерный сдвиг	Плотность электронов; валентность; состояние химической связи
Квадрупольное расщепление	Градиент электрического поля; симметрия окружающего пространства; состояние химической связи; качественный фазовый анализ (кубическая или не кубическая решетка)
Магнитное расщепление	Магнитные моменты; магнитный порядок; качественный фазовый анализ
Интенсивность и линии	Множитель вероятности испускания $f_i$ ; Дебая–Валера; резонансного поглощения $f_a$ ; качественный фазовый анализ
Уширение и деформация линий	Явления неоднородности релаксации;

Анализ табл. 13.1 показывает, что для идентификации фазы можно использовать до пяти параметров мессбауэровских спектров. Практически



любая фаза или соединение железа и олова обладают собственными значениями  $IS$ ,  $QS$ ,  $H$ ,  $f'$ , а также температурными зависимостями этих параметров. Интенсивность линий или площади под линиями спектров позволяют определять содержание фазы.

**Применения эффекта Мессбауэра для исследования фазового состава сплавов.** Учитывая, что фазу можно характеризовать пятью параметрами спектра, мессбауэровская спектроскопия является удобным инструментом для идентификации фаз и соединений. В качестве примера можно привести данные по идентификации соединений в циркониевых сплавах с железом. В системе цирконий–железо в циркониевом углу было надежно установлено только соединение  $ZrFe_2$ . Спектр этого соединения представляет собой наложение линий сверхтонкого магнитного расщепления. Анализ спектров при концентрациях железа от 0,1 до 30 мас.%, показал, что при концентрациях железа ниже 24 мас.% спектр представляет собой линии сверхтонкого квадрупольного расщепления парамагнитной фазы с изомерным сдвигом  $\delta = -$

0,32 мм/с и квадрупольным расщеплением  $\Delta E = 0,6-0,9$  мм/с, а выше 24 мас.% – наложение линий квадрупольного расщепления парамагнитной фазы и линий магнитного расщепления ферромагнитной фазы  $ZrFe_2$ .

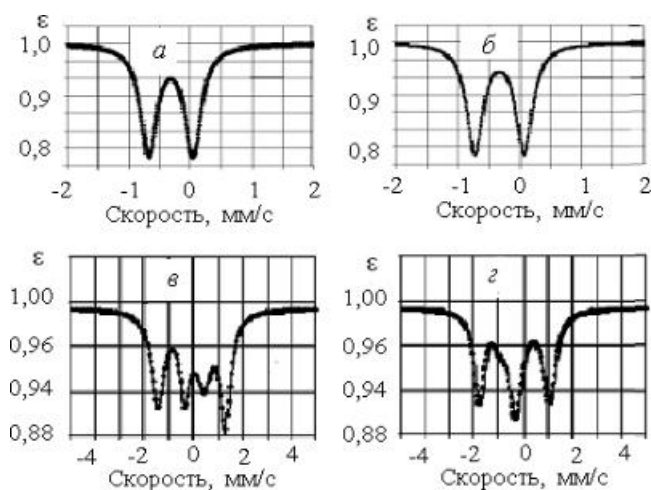


Рисунок 13.6. Спектры  $^{57}Fe$  в соединениях при отсутствии (а,б) и при наложении (в,г) магнитного поля:

- а –  $Zr_2Fe$  ( $\Delta E = 0,72$  мм/с,  $\sigma = -0,32$  мм/с);
- б –  $Zr_3Fe$  ( $\Delta E = 0,80$  мм/с,  $\sigma = -0,32$  мм/с);
- в –  $Zr_2Fe$  ( $\Delta E = -0,72$  мм/с,  $\sigma = 0,32$  мм/с,  $\eta = 0$ );
- г –  $Zr_3Fe$  ( $\Delta E = +0,80$  мм/с,  $\sigma = -0,32$  мм/с,  $\eta = 0,6$ ),

где  $\eta$  – параметр асимметрии

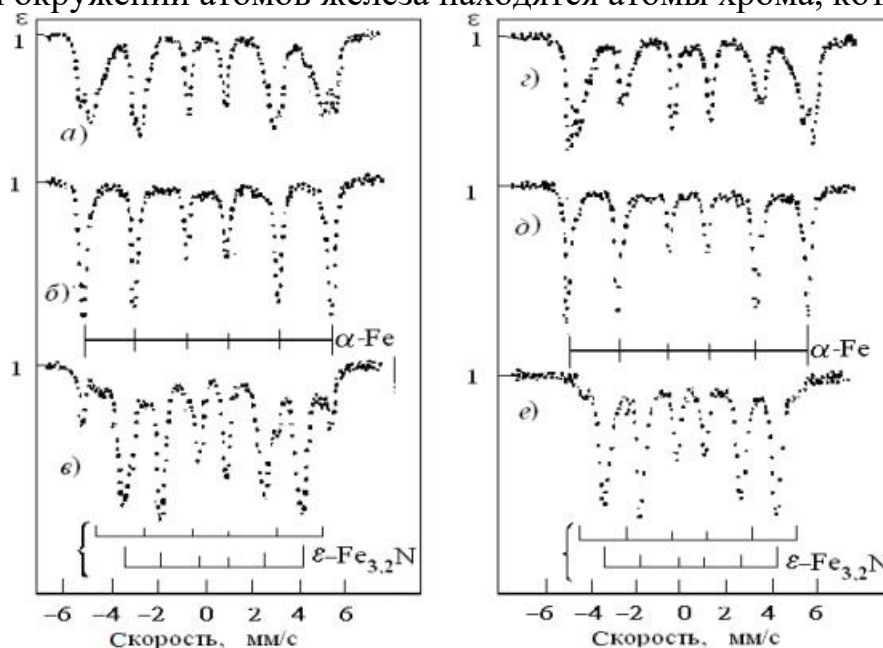
Парамагнитная фаза была идентифицирована как соединение  $Zr_2Fe$ . Особенностью этой фазы было то, что при отжиге квадрупольное расщепление изменялось от 0,6 до 0,9 мм/с. В последствии были получены спектры образцов с разными значениями квадрупольных расщеплений при комнатной температуре без магнитных полей (рис. 13.6, а, б) и в магнитных полях (рис. 13.6, в, г). Анализ спектров позволил установить, что знак градиента электрического поля парамагнитной фазы с  $\Delta E = 0,6-0,7$  мм/с имеет отрицательное значение, т.е. противоположен знаку градиента поля парамагнитной фазы с  $\Delta E = 0,75-0,90$  мм/с.

Эти данные позволили констатировать, что в циркониевом угле могут присутствовать выделения интерметаллических частиц  $Zr_2Fe$  и  $Zr_3Fe$ , имеющие вышеуказанные значения квадрупольных расщеплений, но одинаковый изомерный сдвиг. При длительном отжиге в сплаве фиксируются только частицы  $Zr_3Fe$ . Таким образом, в настоящее время уже на диаграмме состояния системы железо–цирконий, кроме ранее установленной фазы  $ZrFe_2$ , указаны эти две фазы.

### 13.8 Выделения и диффузионные процессы

Процессы упорядочения хорошо просматриваются, если спектр имеет магнитную структуру. От характера соседних атомов сильно зависят значения напряженностей магнитного поля  $H$  и градиента электрического поля  $\Delta E$ . Атом примеси может изменить магнитное поле ядра соседнего атома. Эти возможности мессбауэровской спектроскопии позволяют исследовать реакции между атомами внедрения и атомами замещения в решетке сплавов железа. С помощью мессбауэровской спектроскопии можно оптимизировать азотирование, нитроцементацию и борирование. Для примера рассмотрим процессы диффузии и образования новых фаз при азотировании сплавов железа с хромом и углеродом. Рассмотрим два сплава: сплав №1: Fe + 8,0 ат. % Cr и сплав №2: Fe + 8,0 ат. % Cr + 0,4 ат. % C. Образцы сплавов в виде фольги толщиной 20 мкм азотировали в течение 40, 60, 90 и 120 мин. при температуре 520 °С, затем получали спектры при комнатной температуре (рис. 13.7).

На рис. 13.7,*а* и *г* видно, что спектры исходных образцов отличаются от спектров  $\alpha$ -Fe (рис. 13.7,*б*). Первые и шестые линии раздвоены (рис. 13.7,*а*, *г*). Крайние пики соответствуют  $\alpha$ -Fe, внутренние пики соответствуют тому, что в ближайшем окружении атомов железа находятся атомы хрома, которые



*а* – 0; *б* – 60; *в* – 120; *г* – 0; *д* – 40; *е* – 120

Рисунок 13.7. Мессбауэровские спектры азотированного железа с 8 ат. % Cr (а–в) и сплава железа с 8 ат. % Cr и 4 ат. % С (г–е) при длительностях азотирования (мин)

заместили атомы железа. Замещение одного атомов железа одним немагнитным атомом снижает значение магнитного поля примерно на 3Тл. Интенсивность пиков свидетельствует о количестве атомов железа в этих состояниях.

Таким образом, по интенсивности пика можно сделать вывод о содержании хрома в сплаве. Сравнивая спектры *a* и *г* на рис. 13.7 можно отметить, что внутренние пики 1 и 6 линий для сплава № 2 меньше, чем для сплава № 1, хотя в обоих сплавах концентрация атомов хрома одинаковая. Это свидетельствует о том, что часть атомов хрома во втором сплаве выведена из решетки железа, например, в карбид хрома. После азотирования в течение 60 минут для сплава без углерода и 40 минут для сплава с углеродом образуется *a*-Fe (рис. 13.7,б,д). Это означает, что в матрице сплава уже нет растворенного хрома. Следовательно, что с ростом длительности азотирования матрица обедняется хромом. Сначала образуются нитриды хрома, что свидетельствует о большом сродстве хрома к азоту. Только после того как весь хром свяжется с азотом, начинается образование нитридов железа при длительности 120 минут. На этих спектрах наряду со спектром *a*-Fe возникает шестилинейка соединения *s*-Fe<sub>3</sub>N (рис.13.7,в, е). По результатам анализа спектров можно сделать предположение о том, что при азотировании диффундирующий в образец азот сначала образует тонкодисперсные выделения нитрида хрома. Затем от края образца во внутрь растет компактный слой Fe<sub>3</sub>Ni, причем он прорастает в образовавшиеся нитриды хрома и окружает их, образуя переходную зону. Таким образом, мессбауэровские исследования показали, что растворенный в матрице хром играет существенную роль в диффузии азота.

### 13.9 Эксклюзивные применения эффекта Мессбауэра

**Температурный сдвиг резонансной линии в эффекте Мессбауэра.** Экспериментально установлено, что разница температур источника и поглотителя вызывает смещение линии поглощения. Этот результат объяснен тем, что смещение является следствием релятивистского сокращения времени, обусловленного тепловыми колебаниями ядер в кристаллической решетке. Экспериментальное значение коэффициента относительного изменения частоты  $\gamma$  - кванта совпало с теоретическим значением, определяемым по формуле

$$\Delta\nu/\nu_0 = (-2,09 \pm 0,24) \cdot 10^{-13} \Delta T, \quad (13.12)$$

где  $\Delta T = T_s - T_a$ ,  $\Delta \nu = \nu_s - \nu_a$ ,  $\nu_0$  – частота испускаемого  $\gamma$ -кванта,  $T_s$ ,  $T_a$  – температуры источника и поглотителя, а  $\nu_s$  и  $\nu_a$  – частота  $\gamma$ - кванта в источнике и поглотителе, соответственно. Таким образом, если температура источника выше, чем температура поглотителя, то величина  $\Delta \nu$  отрицательна, т.е. резонансная частота источника меньше резонансной частоты поглотителя.

Тогда для осуществления резонанса необходимо сообщить небольшую скорость источнику в направлении поглотителя.

**Определение изменения массы фотона в поле гравитации.** Экспериментальная проверка предсказанной Эйнштейном изменения массы фотона в поле гравитации сопряжена с большими трудностями. Проверку осуществляли несколько раз при солнечных затмениях, по искривлению линии движения светового луча вблизи Солнца. Экспериментальные значения имели определенные погрешности и вызывали большие дискуссии. Проверка этого явления с помощью эффекта Мессбауэра полностью подтвердила положение об изменении массы фотона из общей теории относительности. Суть эксперимента заключалась в том, что регистрировали спектр поглощения, когда источник находится наверху, и фотоны падают вниз на поглотитель, потом наоборот. Скорость движения источника выбирали такой, чтобы регистрировать импульсы на спаде линии спектра. В этом случае небольшие изменения энергии фотона приводят к большим изменениям регистрируемой интенсивности. Изменение скорости счета имеет разные направления при изменении взаимного расположения источника и поглотителя. Эксперименты показали, что предсказанное Эйнштейном изменение частоты фотонов в поле гравитации совпадает с экспериментальными данными с точностью до 10%. Эффект Мессбауэра успешно применяется и в биологии, и в медицине. Так, с его помощью, анализируя кровь, можно определить, какой формой малярии болел человек 30 лет назад.

В заключение отметим, что метод мессбауэровской спектроскопии может успешно применяться в физическом материаловедении. С его помощью можно изучать процессы образования и распада фаз и соединений, коррозионные процессы, явления, происходящие в тонких слоях (несколько нм) на поверхности образцов. Этот метод позволяет определять качественно и количественно фазы, содержание которых в образце может составлять сотые доли процента.

### **Контрольные вопросы.**

1. При каких условиях можно наблюдать резонансное поглощение и испускание гамма-излучения?
2. Какие параметры образцов можно определить с помощью значений изомерного сдвига и квадрупольного расщепления и почему?
3. Какие необходимо провести эксперименты, чтобы методом мессбауэровской спектроскопии определить содержание какого-либо соединения в образце?
4. Каким образом методом мессбауэровской спектроскопии можно оценить распределение фаз в приповерхностных слоях оксидных пленок?
5. Какие мессбауэровские эксперименты необходимо провести, чтобы идентифицировать фазы и соединения, имеющие близкие значения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений?
6. До каких глубин можно исследовать образец методом мессбауэровской

спектроскопии с использованием регистрации ХРИ?

7. До каких глубин можно исследовать образец методом мессбауэровской спектроскопии с использованием регистрации электронов конверсии?

8. Как осуществить послойный анализ распределения фаз в мессбауэровской спектроскопии?

## 14. ЯВЛЕНИЕ ЯДЕРНО - МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

### 14.1 Физическая сущность явления

**Введение.** До недавнего времени основой наших представлений о структуре атомов и молекул служили исследования методами оптической спектроскопии. В связи с усовершенствованием спектральных методов, продвинувших область спектроскопических измерений в диапазон сверхвысоких (примерно,  $10^3 - 10^6$  МГц; микрорадиоволны) и высоких частот (примерно,  $10^{-2} - 10^2$  МГц; радиоволны), появились новые источники информации о структуре вещества. При поглощении и испускании излучения в этой области частот происходит тот же основной процесс, что и в других диапазонах электромагнитного спектра, а именно при переходе с одного энергетического уровня на другой система поглощает или испускает квант энергии. Разность энергий уровней и энергия квантов, участвующих в этих процессах, составляют около  $10^{-7}$  эВ для области радиочастот и около  $10^{-4}$  эВ - для сверхвысоких частот. В двух видах радиоспектроскопии, а именно в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), разница энергий уровней связана с различной ориентацией соответственно магнитных дипольных моментов ядер в приложенном магнитном поле и электрических квадрупольных моментов ядер в молекулярных электрических полях, если последние не являются сферически симметричными.

Существование ядерных моментов впервые было обнаружено при изучении сверхтонкой структуры электронных спектров некоторых атомов с помощью оптических спектрометров с высокой разрешающей способностью. Под влиянием внешнего магнитного поля магнитные моменты ядер ориентируются определенным образом и появляется возможность наблюдать переходы между ядерными энергетическими уровнями, связанными с этими разными ориентациями: переходы, происходящие под действием излучения определенной частоты. Квантование энергетических уровней ядра является прямым следствием квантовой природы углового момента ядра, принимающего  $2I + 1$  значений. Спиновое квантовое число (спин)  $I$  может принимать любое значение, кратное  $1/2$ ; наиболее высоким из известных значений  $I$  ( $>7$ ) обладает  $^{176}_{71}Lu$ . Наибольшее измеримое значение углового момента (наибольшее значение проекции момента на выделенное направление) равно  $i\hbar$ , где  $\hbar = h/2\pi$ , а  $h$  – постоянная Планка.

Значения  $I$  для конкретных ядер предсказать нельзя, однако было

замечено, что изотопы, у которых и массовое число, и атомный номер четные, имеют  $I = 0$ , а изотопы с нечетными массовыми числами имеют полуцелые значения спина. Такое положение, когда числа протонов и нейтронов в ядре четные и равны ( $I = 0$ ), можно рассматривать как состояние с «полным спариванием», аналогичным полному спариванию электронов в диамагнитной молекуле.

В основе явления ядерного магнитного резонанса лежат магнитные свойства атомных ядер с ненулевым спином (собственным вращательным моментом). Все ядра несут электрический заряд. В большинстве разновидностей ядер этот заряд «вращается» относительно оси ядра, и это вращение ядерного заряда генерирует магнитный дипольный момент, который способен взаимодействовать с внешним магнитным полем. Среди всех ядер лишь ядра, содержащие одновременно чётное число нейтронов и чётное число протонов (чётно-чётные ядра), в основном состоянии не обладают вращательным моментом, следовательно, и дипольным магнитным моментом. Остальные ядра обладают в основном состоянии ненулевым вращательным моментом  $J = \hbar I$ , связанным с магнитным моментом  $\mu$  соотношением  $\mu = \gamma \hbar I$ , где  $\hbar$  - приведенная постоянная Больцмана:  $I$  - спиновое квантовое число:  $\gamma$  - гиромагнитное отношение.

Для ядер водорода (протонов) в постоянном магнитном поле напряжённостью  $10^4$  эрстед резонанс наступает при частоте радиоволн 42.58 МГц. Для других ядер в магнитных полях  $10^3$ – $10^4$  эрстед ЯМР наблюдается в диапазоне частот 1–10 МГц. Ядро водорода - это протон, имеющий определённое значение собственного механического момента количества движения (спина). В соответствии с квантовой механикой вектор спина протона может иметь только два взаимно противоположных направления в пространстве, условно обозначаемых словами «вверх» и «вниз». Протон имеет также и магнитный момент, направление вектора которого жёстко привязано к направлению вектора спина. Поэтому и вектор магнитного момента протона может быть направлен либо «вверх», либо «вниз». Таким образом, протон можно представить как микроскопический магнетик с двойкой возможной ориентацией в пространстве.

Если поместить протон во внешнее постоянное магнитное поле, то энергия протона в этом поле будет зависеть от того, куда направлен его магнитный момент. Энергия протона будет больше в том случае, если его магнитный момент (и спин) направлен в сторону, противоположную полю. Эту энергию обозначим  $E_{\uparrow\downarrow}$ . Если магнитный момент (спин) протона направлен в ту же сторону, что и поле, то энергия протона, обозначаемая  $E_{\uparrow\uparrow}$ , будет меньше ( $E_{\uparrow\uparrow} < E_{\uparrow\downarrow}$ ). Пусть протон оказался именно в этом последнем состоянии. Если теперь протону добавить энергию  $\Delta E = E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow\uparrow}$ , то он сможет скачком перейти в состояние с большей энергией, в котором его спин будет направлен против поля. Добавить энергию протону можно, «облучая» его квантами электромагнитных волн с частотой  $\omega$ , определяемой соотношением (рис.14.1):

$$\Delta E = \hbar\omega.$$

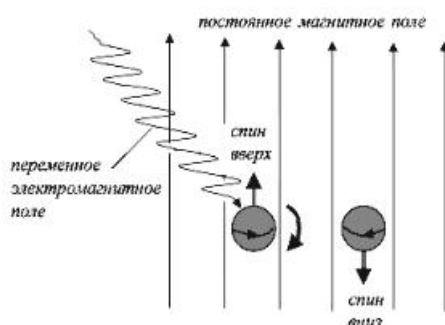


Рисунок 14.1 Иллюстрация воздействия переменного электромагнитного поля на протон, находящийся в постоянном магнитном поле

Облучение образца электромагнитными волнами с частотой

$$\omega = (E \uparrow\downarrow - E \uparrow\uparrow) / \hbar,$$

вызовет «массовый» переворот спинов (магнитных моментов) протонов, в результате которого все протоны образца окажутся в состоянии со спинами, направленными против поля. Такое массовое изменение ориентации протонов будет сопровождаться резким (*резонансным*) поглощением квантов (и энергии) облучающего электромагнитного поля. Это и есть ядерный магнитный резонанс - ЯМР. Следовательно, ЯМР можно наблюдать лишь в образцах с большим числом ядер ( $10^{16}$ ), используя специальные методы и высокочувствительные приборы, в сильном постоянном магнитном поле  $\mathbf{B}_0$ , на которое накладывається слабое радиочастотное магнитное поле  $\mathbf{B} \perp \mathbf{B}_0$ .

## 14.2 Явление ядерного магнитного резонанса

*Ядерный магнитный резонанс* (ЯМР) есть резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. ЯМР представляет один из методов радиоспектроскопии.

История ЯМР состоит из череды интереснейших открытий. В 1937 году Исаак Раби зарегистрировал ЯМР на атомных пучках, за что ему была присуждена в 1942 г. Нобелевская премия. В 1952 году Нобелевскую премию разделили Феликс Блох и Эдвард Перселл, которые независимо друг от друга зарегистрировали ЯМР в конденсированных средах (1946). Блох наблюдал резонансное поглощение на протонах в воде, а Парселл добился успеха в обнаружении ядерного резонанса на протонах в парафине. В 1950 г. Эрвин Хан открыл и объяснил эффект спинового эха в ЯМР, что положило начало открытию подобных явлений во многих отраслях физики. В конце 20-го, начале 21 века Пол Каллаган, Стефан Аппельт и другие стимулировали

развитие методов ЯМР в магнитном поле Земли. Они показали, что ЯМР-спектры в земном поле имеют высокое разрешение и, несмотря на отсутствие химических сдвигов, несут информацию о косвенных диполь-дипольных взаимодействиях. ЯМР применяется в науке и технике очень широко. Кроме основных применений в исследовании молекулярной структуры веществ в различных агрегатных состояниях можно отметить: качественный и количественный анализ, магнитно-резонансную томографию (МРТ), вариометрическую службу на станциях, следящих за магнитным полем Земли, каротаж нефтяных скважин, поиск и изучение грунтовых вод, получение распределения размеров капель воды в эмульсиях, размеров пор в материалах и многое другое. ЯМР применяется для изучения движения атомов и молекул в твердых телах, жидкостях и газах, для определения параметров электронного строения металлов и сплавов. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – вид спектроскопии, которая регистрирует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, вызываемые радиочастотным излучением. Только ядра со спиновым квантовым числом  $I$ , отличным от «0», могут вызывать сигнал ЯМР, или быть активными в ЯМР.

Спиновое квантовое число  $I$  ядра определяется числом протонов и нейтронов в ядре. Существует эмпирическое правило:

- $I$  равно «0» для ядер с четным числом протонов и нейтронов;
- $I$  равно целым числам (1, 2, 3...) для ядер с нечетными числами протонов, и нейтронов;
- $I$  равно полуцелым числам (1/2, 3/2, 5/2 и т.д.) для ядер с четными числами протонов и нечетными числами нейтронов и наоборот.

В приложенном магнитном поле с напряженностью  $H_0$  ядро со спиновым числом  $I$  может принимать  $2I + 1$  ориентаций (или занимать  $2I + 1$  энергетических уровней). Количество энергии, на которое отличаются эти уровни (разность энергий уровней), возрастает с возрастанием  $H_0$ . Однако при данном значении  $H_0$  разность энергий между двумя соседними уровнями есть величина постоянная. Разность энергий двух соседних уровней  $\Delta E$  определяется выражением:

$$\Delta E = H_0 \gamma \hbar / 2\pi, \quad (14.2)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное (магнитогирическое) отношение, постоянное для данного изотопа. В сущности, эксперимент ЯМР состоит в том, чтобы сообщить энергию ядру и перевести его с одного энергетического уровня на другой, более высокий уровень. Поскольку точное значение  $\Delta E$  зависит от молекулярного окружения возбуждаемого ядра, имеется возможность связать величину  $\Delta E$  со строением молекулы и в конечном итоге определить структуру всей молекулы. К сказанному следует добавить следующее: *сигналы в спектрах ЯМР могут давать только ядра атомов, обладающих нечетным спиновым числом.*

Таким образом, наиболее распространенные изотопы углерода  $^{12}\text{C}$ ,



кислорода  $^{16}\text{O}$  и многие другие, например, дейтерий, являясь немагнитными, не регистрируются в ЯМР-спектрах. Из ядер атомов, наиболее часто встречающихся в органических соединениях, магнитным моментом обладают изотопы  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ .

Спектроскопия ЯМР используется для регистрации сигналов данных ядер. Наибольшее распространение в исследовании органических веществ имеет спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР, ЯМР  $^1\text{H}$ ) и ЯМР на ядрах изотопа  $^{13}\text{C}$  (ЯМР  $^{13}\text{C}$ ). В данном пособии основное внимание будет уделено именно на эти виды спектроскопии. Поскольку теория ядерного магнитного резонанса детально обсуждена в многочисленных руководствах и монографиях, приведенных в списке литературы, остановимся на основных моментах, имеющих практическое значение.

### 14.3 Протонный магнитный резонанс (ПМР) или ЯМР $^1\text{H}$

Для исследования с помощью ЯМР спектроскопии, как правило, вещество растворяют в подходящем растворителе (однако ЯМР-анализ можно проводить и в твердой фазе). Для анализа необходимо  $\sim 10\text{-}20$  мг образца. Приготовленный раствор помещают в ампулу объемом  $\sim 0.5$  мл и диаметром 5 мм. Выбор растворителя определяется растворимостью анализируемого вещества и наиболее полным разделением сигналов резонанса вещества и растворителя, если последний содержит ядра, по которым проводится регистрация спектра ЯМР. Для проведения анализа удобно использовать дейтерированные растворители, поскольку дейтерий не дает сигнала в спектре ПМР. Однако эти растворители содержат остаточные количества протонов, которые дают сигналы небольшой интенсивности. В таблице 14.1 приведены данные о химических сдвигах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  наиболее часто используемых растворителей.

Таблица 14.1. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  наиболее часто

Растворитель	используемых растворителей	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
уксусная кислота- $\text{d}_4$	11.53; 2.03	178.4
ацетон- $\text{d}_6$	2.04	206.0; 29.8
ацетонитрил- $\text{d}_3$	1.93	118.2; 1.3
бензол- $\text{d}_6$	7.15	128.0
четырёххлористый углерод	—	96.0
хлороформ- $\text{d}$	7.24	77.0

Ампулу с образцом помещают между полюсами сильного магнита. В магнитном поле протоны мгновенно ориентируются в направлении поля  $H_0$  (подобно маленьким стержневым магнитам). В первый момент после внесения

образца число ядер, ориентированных вдоль поля и против поля, одинаково (50% на 50%) (рис. 14.2). Вследствие обмена энергией между системами ядер («спинов») и их окружением («решеткой») число ядер на нижнем энергетическом уровне достаточно быстро возрастает до величины, чуть большей 50%. Протоны, ориентированные вдоль поля, находятся в более низком энергетическом состоянии, чем протоны, ориентированные против магнитного поля.

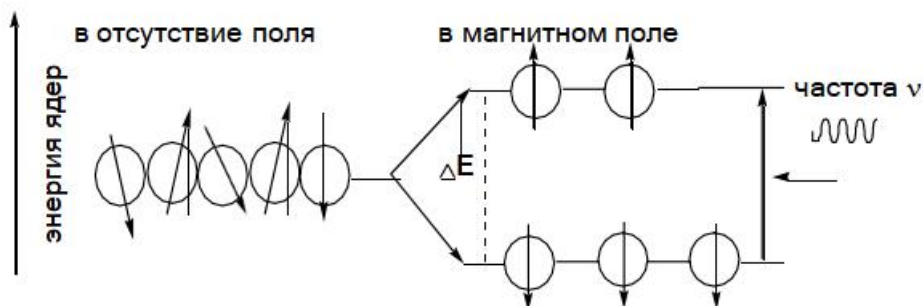


Рис. 14.2 Ориентация протонов под действием внешнего магнитного поля  $H_0$

Мы помним, что в конечном итоге  $\Delta E = h\nu$ ; это означает, что должна существовать такая частота электромагнитного излучения, которая окажется равной разности энергий между более высоким энергетическим состоянием ядра (ориентация против  $H_0$ ) и более низким его состоянием (ориентация вдоль  $H_0$ ). Если на ядро воздействовать именно этой частотой, оно будет взаимодействовать с излучением и изменит свое энергетическое состояние. Те ядра, которые находились в более высоком энергетическом состоянии, перейдут на нижний уровень, и наоборот. Однако, поскольку на нижнем энергетическом уровне существует некоторый избыток ядер, в более высокое энергетическое состояние перейдет большее число ядер, и в результате взаимодействия ядер с излучением данной частоты произойдет поглощение электромагнитного излучения. Именно это поглощение и вызывает сигнал ЯМР.

*Точное значение частоты, которая вызывает переходы между энергетическими уровнями данного ядра, называется резонансной частотой этого ядра.*

Резонанса можно достичь и другим путем: оставляя частоту постоянной, менять напряженность магнитного поля. Для этого во многих спектрометрах ЯМР используют генератор фиксированной частоты 200, 300, 400, 500 и даже 800 МГц.

Для существования различия в заселенности энергетических уровней необходим перенос энергии молекулярного движения на спины ядер. Различие в заселенности возникает только в том случае, если после наложения магнитного поля, т.е. с того момента, когда ядра окажутся в магнитном поле,

проходит некоторое время. Это время называется *временем спин-решеточной релаксации*.

Величина времени спин-решеточной релаксации имеет важное значение. Если время релаксации мало (у ядер быстрый перенос энергии), то сигнал ЯМР уширенный. Большое время релаксации, например, у ядер  $^{13}\text{C}$ , также затрудняет наблюдение сигналов поглощения: столь важное для резонанса различие в заселенности уровней при наложении относительно сильного переменного поля выравнивается быстрее, чем его удастся обнаружить (сигнал как таковой исчезает). Последнее обстоятельство является одной из причин более низкой чувствительности метода ЯМР  $^{13}\text{C}$  по сравнению с ЯМР  $^1\text{H}$ . Основными характеристиками спектров ЯМР являются:

- химический сдвиг;
- мультиплетность;
- константа спин - спинового взаимодействия;

Эти характеристики зависят от химического окружения данного ядра или группы ядер, от числа соседних ядер, обладающих магнитным моментом, от их относительного расположения, а также от числа анализируемых ядер в различных структурных фрагментах молекулы.

**Химический сдвиг.** *Разность положения сигнала данного протона и положение сигнала стандарта называется химическим сдвигом данного протона.* В качестве стандарта чаще всего используют тетраметилсилан (ТМС)  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . Запись ЯМР-спектра проводят таким образом, чтобы  $H_0$  возрастало слева направо. При этом химический сдвиг сигнала ТМС принимают за ноль, и регистрируется в наиболее сильном поле (правая часть спектра). В практике ЯМР-анализа химический сдвиг выражают в *миллионных долях (м.д.)* и обозначают символом « $\delta$ ». Химические сдвиги не зависят от рабочей частоты спектрометра:

$$\delta = \Delta\nu \cdot 10^6 / \text{рабочая частота прибора, (Гц)}$$

Оказалось, что химические сдвиги протонов органических соединений различных классов лежат в разных областях и, таким образом, по положению сигнала ЯМР можно определить строение вещества.

*От каких факторов зависит положение сигнала (величина химического сдвига) протона?* Для ответа на этот вопрос необходимо сделать некоторые уточнения. Дело в том, что магнитное поле, в котором находится данный протон, входящий в состав молекулы, редко бывает точно равно  $H_0$ . Вместо него на протон действует эффективное поле  $H_{\text{эфф}}$ , несколько отличающееся от  $H_0$ . Приложенное поле  $H_0$  заставляет электроны электронных оболочек циркулировать вокруг ядра, индуцируя тем самым магнитное поле, направленное против  $H_0$ . В результате ядро оказывается экранированным от полной напряженности приложенного магнитного поля. Таким образом, степень экранирования ядра индуцированным магнитным полем при уменьшении электронной плотности на ядре должна уменьшаться. Отсюда можно сделать важный вывод: *степень экранирования ядра атома водорода (протона) зависит от электронного эффекта других групп, присоединенных*

к тому же атому углерода. Однако на величину химического сдвига действуют и другие факторы. Так, сигнал *пара*-протонов в монозамещенных бензолах сдвигается в слабые поля под действием электроноакцепторных заместителей и - в сильные поля под действием электронодоноров. Положение сигналов *орто*- и *мета*-протонов зависит не только от электронной плотности на соседнем атоме углерода и меняется не столь закономерным образом.

В реальных условиях резонирующие ядра, сигналы ЯМР которых детектируются, являются составной частью атомов или молекул. При помещении исследуемых веществ в магнитное поле ( $H_0$ ) возникает диамагнитный момент атомов (молекул), обусловленный орбитальным движением электронов. Это движение электронов образует эффективные токи и, следовательно, создает вторичное магнитное поле, пропорциональное в соответствии с законом Ленца полю  $H_0$  и противоположно направленное. Данное вторичное поле действует на ядро. Таким образом, локальное поле в том месте, где находится резонирующее ядро

$H = H_0(1 - \sigma)$ , где  $\sigma$  – безразмерная постоянная, называемая *постоянной экранирования* и не зависящая от  $H_0$ , но сильно зависящая от химического (электронного) окружения; она характеризует уменьшение  $H_{\text{лок}}$  по сравнению с  $H_0$ . Величина  $\sigma$  меняется от значения порядка  $10^{-5}$  для протона до значений порядка  $10^{-2}$  для тяжелых ядер. С учетом выражения для  $H_{\text{лок}}$  имеем:

$$\nu = \frac{\gamma H_0(1 - \sigma)}{2\pi} \quad (14.5)$$

**Мультиплетность** – это величина, характеризующая спин атома или молекулы. Мультиплетность рассчитывается по формуле:  $M = 2 \sum_{n=1}^N (s + 1)$ , где  $N$  — число электронов в атоме,  $s$  — спиновое квантовое число каждого электрона. Так как большинство электронов в атоме спарено, то для большинства веществ в основном состоянии характерен нулевой суммарный спин, то есть *синглетное* состояние (исключением является, например, кислород, у которого основное состояние триплетное). При возбуждении атома один из электронов переходит в возбужденное состояние, иными словами, на более высокий энергетический уровень. При этом мультиплетность может либо не меняться, если не меняется взаимная ориентация спинов, либо меняется, когда взаимная ориентация спинов изменяется. Скажем, из основного синглетного состояния молекула может перейти в возбужденное синглетное или *триплетное* ( $M=3$ ) состояние.

**Интенсивность сигнала.** В эксперименте ЯМР можно определить относительное количество эквивалентных по химическому сдвигу протонов. Другими словами, методом ЯМР можно определить, сколько протонов «ответственны» за данный сигнал. *Интенсивность сигнала пропорциональна количеству протонов каждого типа и измеряется площадью пика.*

Однако высота ступеньки не дает точного числа протонов, отвечающих сигналу, а только пропорциональна этому числу. Сравнивая высоты ступенек,

соответствующих различным сигналам в спектре, определяют относительные числа протонов, отвечающих этим сигналам. Например, если на интегральной кривой имеются две ступеньки с интенсивностями 2 и 3, это означает, что протоны, отвечающие этим сигналам, присутствуют в отношении 2 : 3 соответственно. Но их может быть 6 одного типа и 9 – другого! На ЯМР-спектре могут не распечатываться интегральные кривые, в этом случае интегральные интенсивности сигналов визуализируются в цифровом формате. *Площадь мультиплета отражает число протонов, вызывающих данный сигнал, а мультиплетность сигнала – число протонов, взаимодействующих с рассматриваемым протоном (или протонами).*

Таким образом, из спектра ЯМР получаем три главные параметра, позволяющие определять строение молекулы – химический сдвиг сигнала, его мультиплетность и интегральную интенсивность. Измерение интегральных интенсивностей сигналов позволяет использовать спектроскопию ПМР также и для количественного определения состава смесей органических веществ.

#### 14.4 Зеемановское расщепление уровней и явление ЯМР

Сущность явления ЯМР можно проиллюстрировать следующим образом. Если ядро, обладающее магнитным моментом, помещено в однородное поле  $H_0$ , направленное по оси  $Z$ , то его энергия (по отношению к энергии при отсутствии поля) равна  $-\mu_z H_0$ , где  $\mu_z$  – проекция ядерного магнитного момента на направление поля. Ядро может находиться в  $2I + 1$  состояниях. При отсутствии внешнего поля  $H_0$  все эти состояния имеют одинаковую энергию. Если обозначить наибольшее измеримое значение компоненты магнитного момента через  $\mu$ , то все измеримые значения компоненты магнитного момента (в данном случае -  $\mu_z$ ) выражаются в виде  $m\mu$ , где  $m$  – квантовое число, которое может принимать, как известно, значения

$$m = I, I - 1, I - 2, \dots, -(I - 1), -I.$$

Так как расстояние между уровнями энергии, соответствующими каждому из  $2I + 1$  состояний, равно  $(mH_0)/I$ , то ядро со спином  $I$  имеет дискретные уровни энергии

$$-\mu H_0, \frac{I - 1}{I} \cdot \mu H_0, \dots, \frac{I - 1}{I} \cdot \mu H_0, \mu H_0$$

Расщепление уровней энергии в магнитном поле можно назвать *ядерным зеемановским расщеплением*, так как оно аналогично расщеплению электронных уровней в магнитном поле (эффект Зеемана). Зеемановское расщепление проиллюстрировано на рис. 14.3 для системы с  $I = 1$  (с тремя уровнями энергии).

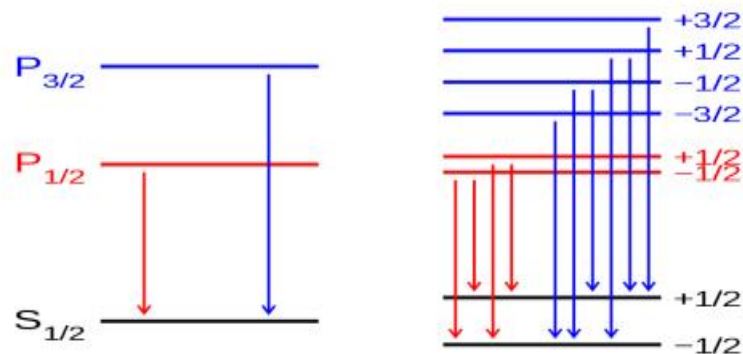


Рисунок 14.3 Зеемановское расщепление уровней энергии ядра в магнитном поле для перехода между дублетными  $S$ - и  $P$ -. Слева — невозмущённые уровни. Справа — уровни, расщеплённые под воздействием магнитного поля. Стрелками показаны дипольно-разрешённые переходы

Частота  $\nu$  электромагнитного поля, вызывающего переходы между соседними уровнями, определяется формулой:

$$\hbar\nu = \frac{\mu H_0}{I} \quad \text{или} \quad \nu = \frac{\mu H_0}{I\hbar} \quad (14.3)$$

Так как векторы момента количества движения (углового момента) и магнитного момента параллельны, то часто удобно характеризовать магнитные свойства ядер величиной  $\gamma$ , определяемой соотношением

$$\mu = \gamma I\hbar \quad (14.4)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, имеющее размерность  $\text{радиан} \cdot \text{эрстед}^{-1} \cdot \text{секунда}^{-1}$  ( $\text{рад} \cdot \text{Э}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ). С учетом этого найдем  $\nu = \gamma H_0 / 2\pi$ . Таким образом, частота пропорциональна приложенному полю. Если в качестве типичного примера взять значение  $\gamma$  для протона, равное  $\gamma = 2,6753 \cdot 10^4$  рад/(Э · с), и  $H_0 = 10^4$  Э, то резонансная частота  $\nu = 42,577$  МГц. Такая частота может быть генерирована обычными радиотехническими методами. Спектроскопия ЯМР характеризуется рядом особенностей, выделяющих ее среди других аналитических методов. Около половины ( $\sim 150$ ) ядер известных изотопов имеют магнитные моменты, однако только меньшая часть их систематически используется. До появления спектрометров, работающих в импульсном режиме, большинство исследований выполнялось с использованием явления ЯМР на ядрах водорода (протонах)  $^1\text{H}$  (протонный магнитный резонанс — ПМР) и фтора  $^{19}\text{F}$ . Эти ядра обладают идеальными для спектроскопии ЯМР свойствами, в том числе:

- высокое естественное содержание «магнитного» изотопа ( $^1\text{H}$  - 99,98%,

$^{19}\text{F}$  - 100%); для сравнения можно упомянуть, что естественное содержание «магнитного» изотопа углерода  $^{13}\text{C}$  составляет 1,1%);

- большой магнитный момент;
- спин  $I = 1/2$ .

Все это обуславливает прежде всего высокую чувствительность метода при детектировании сигналов от указанных выше ядер. Кроме того, существует теоретически строго обоснованное правило, согласно которому только ядра со спином, равным или большим единицы, обладают электрическим квадрупольным моментом. Следовательно, эксперименты по ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  не осложняются взаимодействием ядерного квадрупольного момента ядра с электрическим окружением. Большое количество работ было посвящено резонансу на других (помимо  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ ) ядрах, таких, как  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{17}\text{O}$  в жидкой фазе (так же, как и на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ ).

Внедрение импульсных спектрометров ЯМР в повседневную практику существенно расширило экспериментальные возможности этого вида спектроскопии. В частности, запись спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов – важнейшего для химии изотопа – теперь является фактически привычной процедурой. Обычным явлением стало также детектирование сигналов от ядер, интенсивность сигналов ЯМР которых во много раз меньше интенсивности для сигналов от  $^1\text{H}$ , в том числе и в твердой фазе. Спектры ЯМР высокого разрешения обычно состоят из узких, хорошо разрешенных линий (сигналов), соответствующих магнитным ядрам в различном химическом окружении. Интенсивности (площади) сигналов при записи спектров пропорциональны числу магнитных ядер в каждой группировке, что дает возможность проводить количественный анализ по спектрам ЯМР без предварительной калибровки.

Еще одна особенность ЯМР – влияние обменных процессов, в которых участвуют резонирующие ядра, на положение и ширину резонансных сигналов. Таким образом, по спектрам ЯМР можно изучать природу таких процессов. Линии ЯМР в спектрах жидкостей обычно имеют ширину 0,1 – 1 Гц (ЯМР *высокого разрешения*), в то время как те же самые ядра, исследуемые в твердой фазе, будут обуславливать появление линий шириной порядка  $10^4$  Гц (отсюда понятие ЯМР *широких линий*). В спектроскопии ЯМР высокого разрешения главным источником информации о строении и динамике молекул служат *спин-спиновое взаимодействие* и *константы спин-спинового взаимодействия*.

**Спин-спиновое взаимодействие.** Сигналы протона (группы протонов) в спектре могут быть представлены в виде одиночной линии (такой сигнал называется «*синглет*») или в виде групп линий. Если сигнал представлен в виде двух линий определенной интенсивности (рис. 14.4) – сигнал называется «*дублет*»; в виде трех линий – «*триплет*», в виде четырех линий – «*квадруплет*», или «*квартет*». Сигнал может быть представлен группой из шести и более линий, в этом случае говорят о *мультиплете*. Каждая линия любого мультиплета будет отстоять от соседних линий того же мультиплета на одно и то же число герц. Интенсивность линий каждого мультиплета можно получить из таблицы, называемой *треугольником Паскаля*. Сразу же отметим,

каким образом определяется положение сигналов (химический сдвиг) в спектре. В случае синглета это не вызывает затруднений – указывается то значение м.д., при котором наблюдается сигнал (например, 7.27 м.д. - миллионных долях).

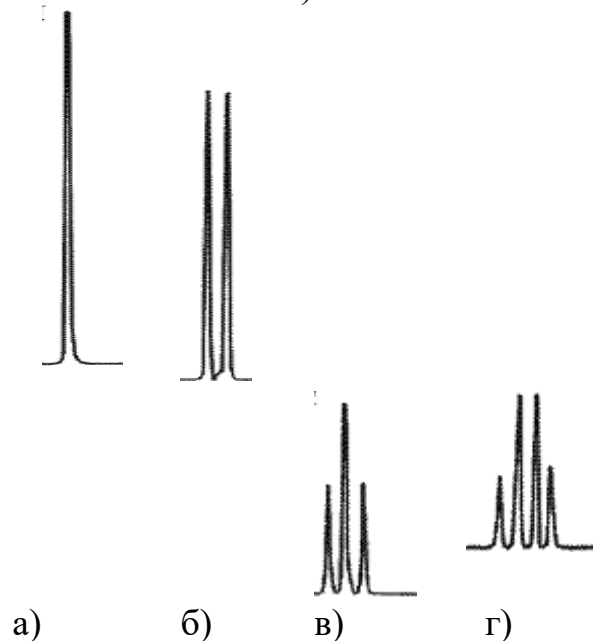


Рисунок 14.4. Сигналы ЯМР протона  $^1\text{H}$ : а – синглет (обозначается *c.*, *s*); б – дублет (*d.*, *d.*); в – триплет (*t.*, *t.*), г – квадруплет (*q.*, *q.*)

Химический сдвиг дублета определяется следующим образом. Находится «центр тяжести» дублета и берется соответствующее значение в м.д.(миллионных долях). Химический сдвиг триплета, квадруплета и других мультиплетов указывается двумя значениями: левое значение – положение крайнего левого компонента мультиплета, правое значение – положение крайнего правого компонента мультиплета. Химические сдвиги обычно приводят с двумя знаками после запятой.

Расщепление сигнала протона на компоненты происходит благодаря *спин-спиновым взаимодействиям* – *взаимодействие спинов протонов через электронные связи*.

Согласно принципу Паули, электроны, связывающие два ядра, спарены, т.е. их спины антипараллельны. В магнитном поле имеется определенная тенденция для каждого из ядер спаривать свой спин со спином одного из связывающих электронов таким образом, чтобы большинство из них было антипараллельными (соответствует устойчивому состоянию).

Обычно спин-спиновое взаимодействие распространяется очень слабо, не далее трех связей, если только это не напряженные циклы, мостиковые системы, делокализованные системы (в ароматических или ненасыщенных структурах).

Спин-спиновое взаимодействие через две связи называется *геминальным*.

Спин-спиновое взаимодействие через три связи называется *вицинальным*.



*Возможно ли заранее предсказать вид сигнала (мультиплетность)?*

Да, возможно. Для этого используют следующее правило:

*Если  $n$  протонов одной группы (обозначим «А») взаимодействуют с  $n'$  протонами другой группы (обозначим «В»), то сигнал протонов группы «А» будет состоять из  $n'+1$  линий, а сигнал протонов «В» – из  $n+1$  линий (общее правило  $2nI+1$ , т.к. для протона  $I = 1/2$ , то мультиплетность равна  $n+1$ ). Таким образом, то или иное расщепление сигнала в спектре ПМР позволяет определять структуру вещества.*

В 1951–53 годах при записи спектров ЯМР ряда жидкостей обнаружилось, что в спектрах некоторых веществ больше линий, чем это следует из простой оценки числа неэквивалентных ядер. Один из первых примеров – это резонанс на фторе в молекуле  $\text{POCl}_2\text{F}$ . Спектр  $^{19}\text{F}$  состоит из двух линий равной интенсивности, хотя в молекуле есть только один атом фтора (рис. 14.5)

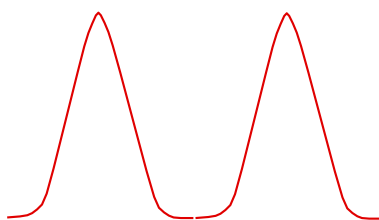


Рисунок 14.5. Дублет в спектре резонанса на ядрах фтора в молекуле  $\text{POCl}_2\text{F}$

Молекулы других соединений давали симметричные мультиплетные сигналы (триплеты, квартеты и т.д.). Другим важным фактором, обнаруженным в таких спектрах, было то, что расстояние между линиями, измеренное в частотной шкале, не зависит от приложенного поля  $H_0$ , вместо того чтобы быть ему пропорциональным, как должно быть в случае, если бы мультиплетность возникла из-за различия в константах экранирования.

Рэмзи и Парселл в 1952 году первыми объяснили это взаимодействие, показав, что оно обусловлено механизмом косвенной связи через электронное окружение. Ядерный спин стремится ориентировать спины электронов, окружающих данное ядро. Те, в свою очередь, ориентируют спины других электронов и через них – спины других ядер. Энергия спин-спинового взаимодействия обычно выражается в герцах (то есть постоянную Планка принимают за единицу энергии, исходя из того, что  $E = h\nu$ ). Ясно, что нет необходимости (в отличие от химического сдвига) выражать ее в относительных единицах, так как обсуждаемое взаимодействие, как отмечалось выше, не зависит от напряженности внешнего поля. Величину взаимодействия можно определить измеряя расстояние между компонентами соответствующего мультиплета. Простейшим примером расщепления из-за спин-спиновой связи, с которым можно встретиться, является резонансный спектр молекулы, содержащей два сорта магнитных ядер А и Х. Ядра А и Х могут представлять собой как различные ядра, так и ядра одного изотопа (например,  $^1\text{H}$ ) в том

случае, когда химические сдвиги между их резонансными сигналами велики (рис. 14.6).

Возникновение дублетов обусловлено тем, что каждое ядро расщепляет резонансные линии соседнего ядра на  $2I + 1$  компонент. Разности энергий между различными спиновыми состояниями так малы, что при тепловом равновесии вероятности этих состояний в соответствии с больцмановским распределением оказываются почти равными. Следовательно, интенсивности всех линий мультиплета, получающегося от взаимодействия с одним ядром, будут равны. В случае, когда имеется  $n$  эквивалентных ядер (то есть одинаково экранированных, поэтому их сигналы имеют одинаковый химический сдвиг), резонансный сигнал соседнего ядра расщепляется на  $2nI + 1$  линий.

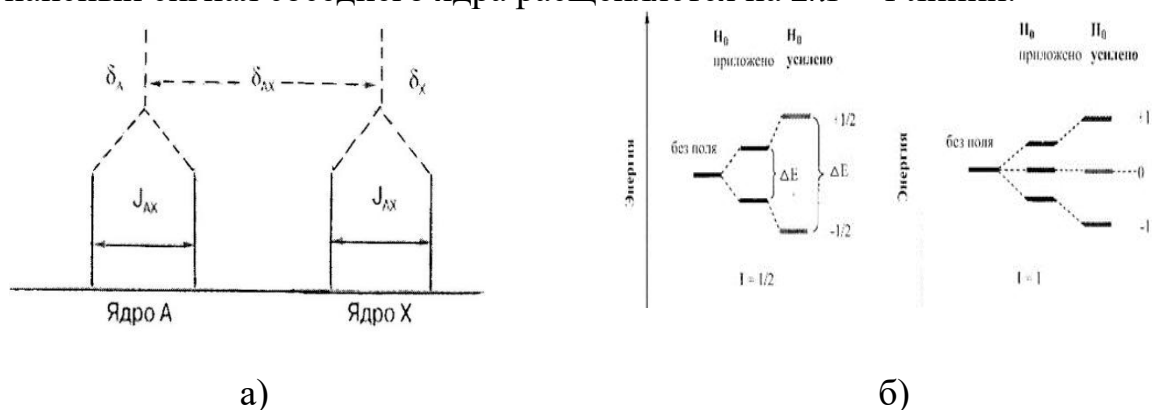


Рисунок 14.6 Спектр ЯМР системы, состоящей из магнитных ядер А и Х со спином  $I = 1/2$  при выполнении условия  $\delta_{Ax} \gg J_{ax}$  (а) и расщепление резонансного сигнала (б) в магнитном поле

**Константа спин-спинового взаимодействия.** Выше было отмечено, что если сигнал представлен в виде мультиплета (дублет, триплет, квадруплет и т.д.), линия любого мультиплета будет отстоять от соседних линий того же мультиплета на одно и то же число герц. Численное значение этого расстояния называется константой спин-спинового взаимодействия и обозначается « $J$ » (рис.14.7).

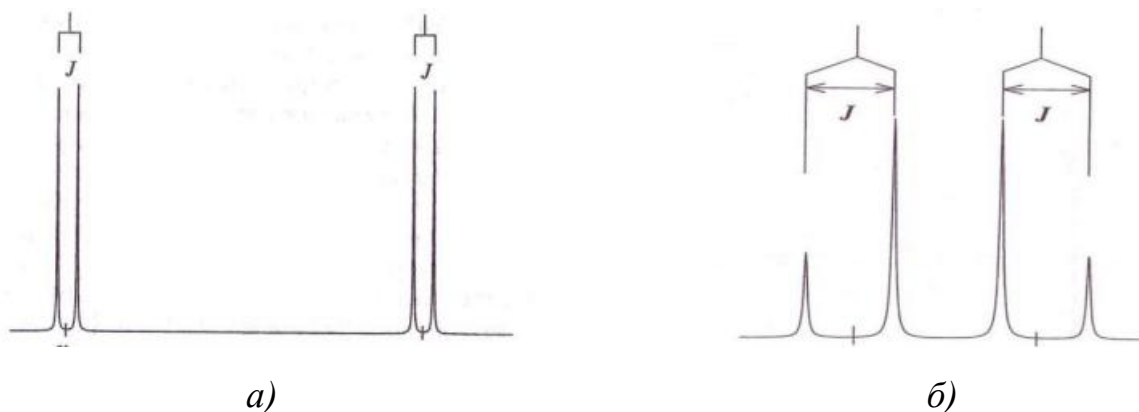


Рисунок 14.7 Константа спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) в случае расщепления сигнала: а) в дублет; б) в квадруплет

При описании спектра приводятся значения констант спин - спинового взаимодействия всех присутствующих в спектре дублетов и триплетов.

Как рассчитывается константа спин-спинового взаимодействия на основе экспериментальных данных? Прежде всего, для этих целей необходимо знать рабочую частоту прибора, на котором снят обрабатываемый спектр. Обычно это информация печатается прямо на спектре. Следующий этап – определение разницы химических сдвигов между компонентами рассматриваемого мультиплета в м.д. После того, как эта величина определена, ее умножают на величину рабочей частоты прибора.

*Пример. Рассчитать константу спин-спинового взаимодействия дублета, (спектр снят на частоте 300 МГц).*

$$J = (7.776 - 7.768) \times 300 = 0.008 \times 300 = 2.4 \text{ Гц.}$$

Константа спин-спинового взаимодействия характеризует степень взаимодействия между ядрами и не зависит от  $H_0$ . Это очень важно, поскольку позволяет отличить, например, два синглета от дублета, записав спектр при двух различных радиочастотах. Если интервал в герцах между двумя линиями не изменился, то сигнал представляет собой дублет. Величина  $J$  зависит от нескольких факторов, среди которых следует назвать относительное расположение взаимодействующих ядер и число разделяющих их связей. Спин-спиновое взаимодействие обычно не наблюдается между протонами, разделенными более чем тремя простыми связями. При наличии «на пути взаимодействия» кратных связей общее число связей, через которые может наблюдаться спин-спиновое взаимодействие, возрастает.

Константа спин-спинового взаимодействия зависит и от геометрических факторов. Так, ЯМР  $^1\text{H}$  на сегодняшний день является наиболее информативным методом для идентификации *цис*- и *транс*-изомерных алкенов: константы спин-спинового *транс*-взаимодействия, всегда больше, чем соответствующие *цис*-константы. В справочной

литературе по ЯМР-спектроскопии обязательно приводятся константы спин-спинового взаимодействия для различных протонов.

**Эффект экранирования** заключается в уменьшении расстояния между уровнями ядерной магнитной энергии или, другими словами, приводит к сближению зеемановских уровней (рис.14.8). При этом кванты энергии, вызывающие переходы между уровнями, становятся меньше и, следовательно, резонанс наступает при меньших частотах. Если проводить эксперимент, изменяя поле  $H_0$  до тех пор, пока не наступит резонанс, то напряженность приложенного поля должна иметь большую величину по сравнению со случаем, когда ядро не экранировано.

В подавляющем большинстве спектрометров ЯМР запись спектров осуществляется при изменении поля слева направо, поэтому сигналы (пики) наиболее экранированных ядер должны находиться в правой части спектра. Смещение сигнала в зависимости от химического окружения, обусловленное различием в константах экранирования, называется *химическим сдвигом*. Впервые сообщения об открытии химического сдвига появились в нескольких публикациях 1950 – 1951 годов. Среди них необходимо выделить работу Арнольда с соавторами (1951 год), получивших первый спектр с отдельными линиями, соответствующими химически различным положениям одинаковых ядер  $^1\text{H}$  в одной молекуле. Речь идет об этиловом спирте  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , типичный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  которого при низком разрешении показан на рис. 14.8.

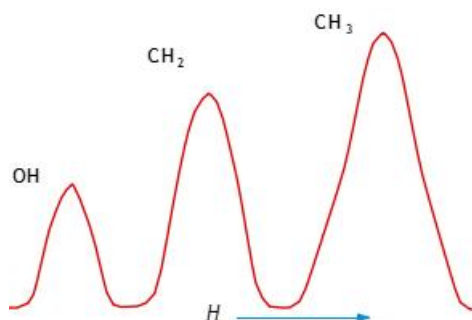


Рисунок 14.8 Спектр протонного резонанса жидкого этилового спирта, снятый при низком разрешении

В этой молекуле три типа протонов: три протона метильной группы  $\text{CH}_3$ –, два протона метиленовой группы  $-\text{CH}_2-$  и один протон гидроксильной группы –  $\text{OH}$ . Видно, что три отдельных сигнала соответствуют трем типам протонов. Так как интенсивность сигналов находится в соотношении 3 : 2 : 1, то расшифровка спектра (отнесение сигналов) не представляет труда. Поскольку химические сдвиги нельзя измерять в абсолютной шкале, то есть относительно ядра, лишенного всех его электронов, то в качестве условного нуля используется сигнал эталонного соединения. Обычно значения химического сдвига для любых ядер приводятся в виде безразмерного параметра  $\delta$ , определяемого следующим образом:

$$\delta = \frac{H - H_{\text{эт}}}{H_{\text{эт}}} \cdot 10^6 \quad (14.6)$$

где  $H - H_{\text{эт}}$  есть разность химических сдвигов для исследуемого образца и эталона,  $H_{\text{эт}}$  – абсолютное положение сигнала эталона при приложенном поле  $H_0$ . В реальных условиях эксперимента более точно можно измерить частоту, а не поле, поэтому  $\delta$  обычно находят из выражения

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{эт}}}{\nu_0} \cdot 10^6, \quad (14.7)$$

где  $\nu - \nu_{\text{эт}}$  есть разность химических сдвигов для образца и эталона, выраженная в единицах частоты (Гц); в этих единицах обычно производится калибровка спектров ЯМР. Строго говоря, следовало бы пользоваться не  $\nu_0$  – рабочей частотой спектрометра (она обычно фиксирована), а частотой  $\nu_{\text{эт}}$ , то есть абсолютной частотой, на которой наблюдается резонансный сигнал эталона. Однако вносимая при такой замене ошибка очень мала, так как  $\nu_0$  и  $\nu_{\text{эт}}$  почти равны (отличие составляет  $10^{-5}$ , то есть на величину  $\sigma$  для протона). Поскольку разные спектрометры ЯМР работают на разных частотах  $\nu_0$  (и, следовательно, при различных полях  $H_0$ ), очевидна необходимость выражения  $\delta$  в безразмерных единицах.

За единицу химического сдвига принимается *одна миллионная доля* (м.д.) напряженности поля или резонансной частоты. В зарубежной литературе этому сокращению соответствует *ppm* (parts per million). Для большинства ядер, входящих в состав диамагнитных соединений, диапазон химических сдвигов их сигналов составляет сотни и тысячи м.д., достигая 20000 м.д. в случае ЯМР  $^{59}\text{Co}$  (кобальта). В спектрах  $^1\text{H}$  сигналы протонов подавляющего числа соединений лежат в интервале 0 – 10 м.д.

### 14.5 Экспериментальные методы наблюдения ЯМР

**Спектрометры ЯМР, основанные на изменении магнитного поля на образце.** Для получения ЯМР необходимо воздействовать на магнитные диполи магнитным полем  $\mathbf{B}_0$ , вызывающим зеемановское расщепление энергетических уровней, и радиочастотным полем  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$ , вызывающим переходы между уровнями энергии. В результате воздействия на вещество полей  $\mathbf{B}_0$  и  $\mathbf{B}_1$  резонирующая ядерная система (система частиц) будет обмениваться энергией с радиочастотным полем (при совпадении частоты поля  $\omega_1$  с частотой энергии переходов  $\omega_0$ ). Следовательно, для наблюдения ЯМР необходимы:

- источники постоянного  $\mathbf{B}_0$  и переменного  $\mathbf{B}_1$  магнитных полей;
- устройство, преобразующее энергию квантовых переходов в макроскопические радиочастотные сигналы;
- усилитель и регистратор этих сигналов.

В качестве источников постоянного поля  $\mathbf{B}_0$  используют постоянные или электрические магниты, соленоиды, катушки Гельмгольца, магнитное поле Земли. Структурная схема экспериментальной установки ЯМР представлена на рис. 14.9,а, где  $M$  – магнит, создающий постоянное поле  $B_0$ ;  $L_M$  – модуляционная катушка, которая создает дополнительное магнитное поле,

параллельное полю  $B_0$  для осуществления прохождения через резонансные условия.

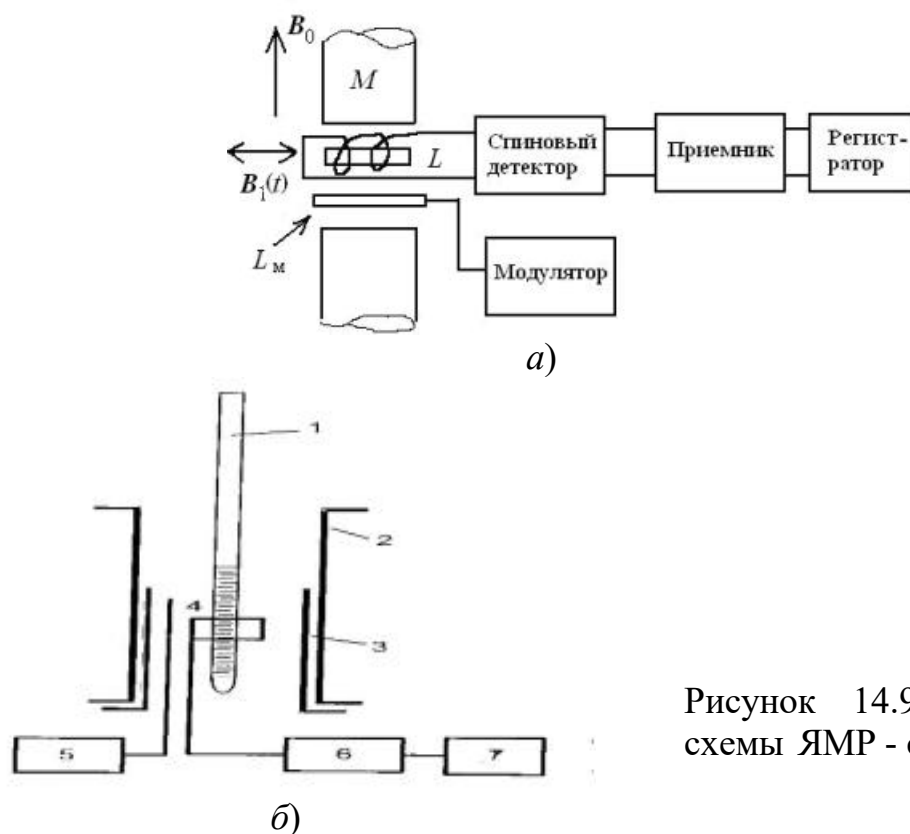


Рисунок 14.9. Структурные схемы ЯМР - спектрометров

Радиочастотное поле  $B_1$  создается катушкой  $L$ , через которую пропускают переменный ток. Катушка  $L$  с исследуемым образцом помещается в зазор магнита и ориентируется таким образом, чтобы ее ось, а значит, и поле  $B_1$  были перпендикулярны направлению поля  $B_0$ .

Главной частью радиочастотной приемной системы устройства для наблюдения ЯМР является *спиновый детектор*, в котором происходит преобразование энергии квантовых переходов между уровнями энергии в макроскопические радиочастотные сигналы. В качестве детекторов используют колебательный контур, радиочастотный мост, генератор слабых колебаний, супергенератор и др. Выделенные в спиновом детекторе радиочастотные сигналы передаются в приемник, где они усиливаются и преобразуются к виду, удобному для визуального наблюдения на осциллографе и передачи на регистратор (самописец или компьютер).

**Модифицированный спектрометр для наблюдения ЯМР.** Функциональная схема прибора для наблюдения ЯМР представлена на рис.14.10. Вывод о существовании прецессии вектора ядерной намагниченности  $\mathbf{M}$  подсказывает схему устройства для регистрации явления ядерного магнитного резонанса. Очевидно, что если образец, помещенный в постоянное магнитное поле, охватить катушкой индуктивности, ось которой перпендикулярна вектору поля  $\mathbf{B}_0$ , то прецессирующая намагниченность наведет э.д.с. на концах катушки. Источниками магнитного поля могут быть:

постоянный магнит, электромагнит, сверхпроводящий соленоид и даже магнитное поле Земли. Для увеличения сигнала ЯМР на входе приемного устройства (усилителя) катушку индуктивности включают в состав радиочастотного контура, настроенного на частоту резонанса.

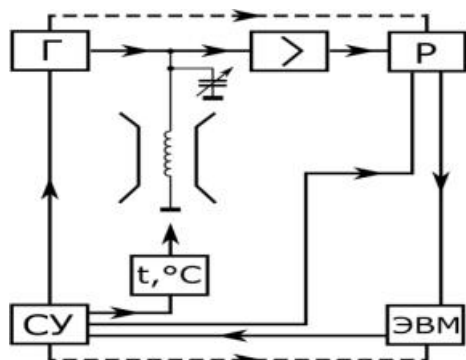


Рисунок 14.10.  
Модифицированная схема  
прибора для наблюдения ЯМР

Кроме упомянутых элементов и источника магнитного поля прибор должен включать какое-то устройство для выведения вектора  $\mathbf{M}$  из равновесного состояния вдоль вектора поля  $\mathbf{V}_0$ . Обычно эту функцию выполняет радиочастотный генератор (Г), работающий на частоте резонанса в стационарном или импульсном режиме. Выход приемника соединяется с регистратором (Р), которым может быть осциллограф, самопишущий потенциометр, аналого-цифровой преобразователь и т.д. Специальное устройство (СУ) управляет режимом генератора, регистрирующими цепями и другими блоками прибора, а также может иметь обратную связь с ЭВМ (пунктир). При синхронном детектировании сигналов ЯМР используется опорный сигнал от генератора (пунктир).

Исторически наиболее ранний способ получения спектров ЯМР состоял в непрерывном медленном изменении частоты возбуждающего генератора или величины магнитного поля. В настоящее время преобладают импульсные способы регистрации ЯМР.

**Прохождение через резонансные условия.** Для записи формы одиночной линии или целого спектра ЯМР необходимо осуществить изменения в некоторых пределах частоты переменного поля  $\mathbf{V}_1$  при постоянном значении постоянного поля  $\mathbf{V}_0$ , или наоборот, осуществить изменение  $\mathbf{V}_0$  при  $\mathbf{V}_1 = \text{const}$ . В обоих случаях происходит изменение расстройки частоты  $\pm \omega - \omega_0$  во времени  $t$ . Это необходимо для прохождения через резонансные условия в случае регистрации сигналов стационарными методами.

Удобнее изменять значение магнитного поля  $B(t)$ , а частоту поддерживать постоянной, используя кварцевые генераторы. Такую развертку поля  $B(t)$  создают при помощи специальных катушек (например,  $L_M$  на рис.14.9,б), закрепленных непосредственно на полюсных наконечниках, через которые пропускают электрический ток от генератора развертки. Применяемые развертки: синусоидальная, пилообразная, треугольная, непрерывная, однократная (для одноразовой записи на ленте прибора). Амплитуда и ширина развертки должны выбираться из условия, чтобы время  $\tau$

прохождения через резонансную линию было много больше времени релаксации

$$T_2 (\tau \gg T_2).$$

В лабораторной системе координат компоненты  $M'_x = u$  и  $M'_y = v$  ( $M'_x$  и  $M'_y$ -компоненты магнитного момента в ВСК) будут вращаться вокруг оси  $Z'$  с угловой частотой  $\omega$ . Если установить приемную катушку в плоскости  $x$ - $y$ , то в ней будет наводиться ЭДС. При этом в зависимости от сдвига фаз между переменным полем  $V_1$  и ЭДС, наводимой в катушке, можно наблюдать сигнал поглощения, пропорциональный  $M'_y$  или дисперсии, пропорциональный  $M'_x$ . Линия характеризуется шириной, высотой и наличием дополнительных резонансов.

**Измерения времен ядерной магнитной релаксации.** При установлении ядерной намагниченности к стационарному состоянию продольная и поперечные компоненты изменяются по закону:

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \quad (14.8,a)$$

$$M_z(t) = M_0 - [M_0 - M(0)] \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (14.8,b)$$

Спин-решеточная релаксация связана со структурой вещества и молекулярным движением. Хаотические тепловые движения молекул создают флуктуирующее электромагнитное поле, содержащее в своем спектре частоты  $\omega_0$ ,  $2\omega_0$ . Эта компонента вызывает квантовые переходы между магнитными подуровнями, в результате чего происходит обмен энергией между ядерной системой и решеткой и устанавливается больцмановское равновесие. Обмен энергией происходит в результате вращательного и трансляционного движения молекул, квадрупольного взаимодействия и анизотропии электронного экранирования ядер. Использование формы и ширины линии поглощения. Было показано, что неискаженный сигнал ЯМР поглощения в жидкости имеет лоренцову форму, а его ширина на полувысоте определяется временем спин-спиновой релаксации  $\Gamma = 2 \Delta \omega_{1/2} = 2/T_2$ . Так как  $\Gamma = f(1/T_1 \text{ и } 1/T_2)$ , то все факторы, влияющие на  $T_1$  и  $T_2$ , должны изменять значение ширины  $\Gamma$ , и по изменению ширины линии можно изучать образование комплексов и квадрупольного взаимодействия.

Использование вращения образца под магическим углом (ВМУ) было использовано для сужения линий в твердом теле за счет усреднения диполь-дипольного взаимодействия. Макроскопическое вращение образца осуществляется под магическим углом  $\theta' = 54^\circ 44' 8''$  между осью вращения образца и магнитным полем  $B_0$ , соответствующим условию

$$(3\cos 2\theta' - 1) = 0. \quad (14.9)$$



Если закрутить твердый образец с очень большой скоростью вокруг оси, наклоненной под магическим углом к  $B_0$ , то в твердом теле можно получить спектры высокого разрешения с почти столь же узкими линиями, как в жидкости.

**Квадрупольные эффекты.** В твердых телах для ядер со спином  $I > 1/2$  возникают дополнительные уровни энергии. Если  $e^2Qq < 1$  МГц, где  $eQ$  – электрический квадрупольный момент ядра,  $eq$  – градиент напряженности электрического поля (ГЭП) на ядре, то для монокристалла наблюдается  $2I - 1$  линий, расстояния между которыми закономерно меняются при изменении ориентации кристалла в поле  $B_0$ . Из этих зависимостей находят положения главных осей тензора ГЭП, значения параметра его асимметрии  $\eta$  и  $e^2Qq$ . Выявляется химическая и кристаллографическая неэквивалентность. Это полезно при исследовании фазовых переходов и динамики решетки. Примеси, вакансии, дислокации, любые напряжения решетки создают на квадрупольных ядрах разброс ГЭП, размывая линии ЯМР.

#### 14.6 Импульсный метод наблюдения ЯМР.

**Спиновое эхо.** Если радиочастотный (*rf*) импульс короткий (это означает, что его длительность  $t_{имп}$  много меньше, чем  $T_1$ ,  $T_2$  или  $T_2^*$ ), то, пренебрегая релаксационными членами, можно получить, что *rf*-импульс поворачивает ядерную макроскопическую намагниченность на угол  $\theta$  в соответствии с формулой:

$$\theta = \gamma B_1 t_{имп} \tag{14.10}$$

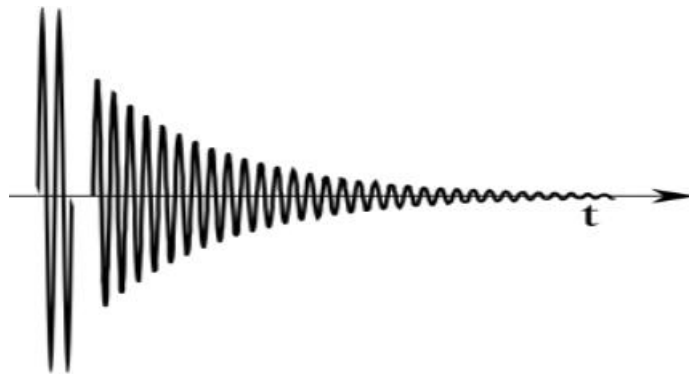


Рисунок 14.11. Радиочастотный импульс и следующий за ним сигнал свободной прецессии

Поскольку все наблюдаемые эффекты в ЯМР связаны с прецессирующей компонентой  $M$ , то для получения максимального сигнала желателен поворот на  $\pi/2$  (такой импульс называется *90-градусным*). После выключения радиоимпульса наблюдается *сигнал свободной прецессии ядер* (ССП). Иногда этот отклик называют *сигналом свободной индукции* (ССИ). Решение

уравнений (14.8) при

$B_1 = 0$  даёт выражение для поперечной (относительно  $B_0$ ) компоненты  $M$  (рис. 14.11):

$$M_{\perp} = M_{\perp}(0)e^{-\frac{t}{T_2}}\cos\omega_0 t \quad (14.11)$$

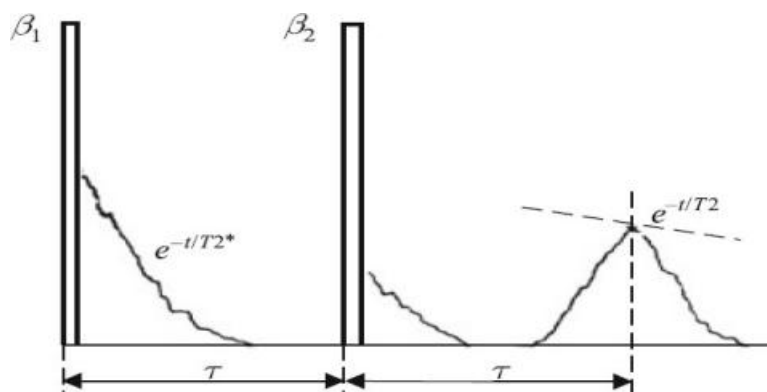


Рисунок 14.12 Последовательность из двух импульсов и сигналы ССП и спинового эха.

Изображены огибающие сигналов (после детектирования), углы поворота намагниченности после действия импульсов —  $\beta_1$  (близкий к  $\pi/2$ ) и  $\beta_2$  (близкий к  $\pi$ )

Если в пределах исследуемого образца поле  $B_0$  неоднородно, то спектральная линия ЯМР уширится, что должно привести к уменьшению времени поперечной релаксации, то есть  $T_2 \rightarrow T_2^*$ . Однако, оказывается, что воздействием дополнительного  $rf$ -импульса расфазировку прецессии из-за неоднородности  $\Delta B_0$  можно нейтрализовать. При этом, если интервал между импульсами равен  $\tau$ , то спустя  $\tau$  после второго импульса возникает сигнал, который называется *спиновым эхо* (Рис.14.12). Амплитуда сигнала спинового эха подчиняется закону (14.11), и это позволяет определять истинное значение  $T_2$ .

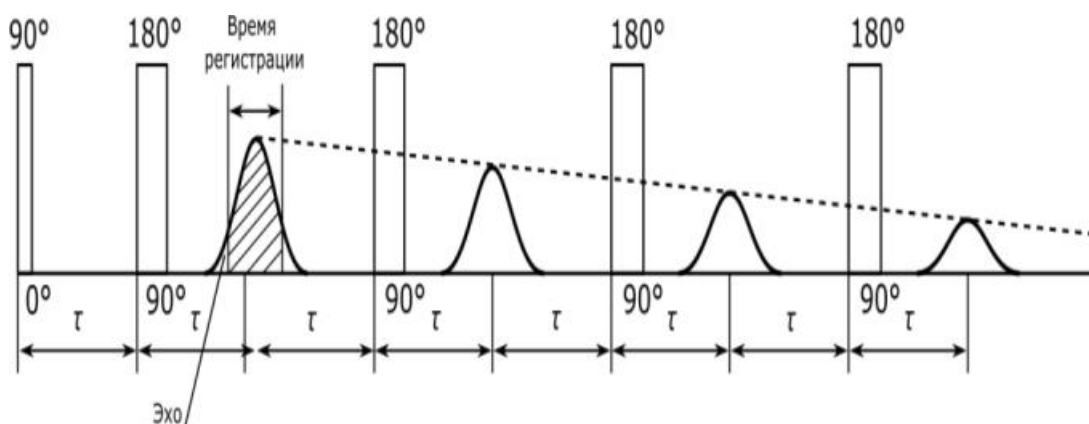


Рисунок 14.13 Импульсная последовательность Карра—Перселла и сигналы спинового эха

Если первый импульс сделать 90-градусным, а после него приложить серию 180-градусных импульсов, то между 180-градусными импульсами возникнет серия спиновых эхо (метод Карра—Перселла). Схема эксперимента показана на рис. 14.13) Поскольку с прецессирующей намагниченностью связан переменный магнитный поток, то сигналы ЯМР можно зарегистрировать с помощью катушки индуктивности, которая для увеличения сигнала включается в радиотехнический контур, настроенный на частоту резонанса. Известно, что в этом случае амплитуда сигнала на катушке  $u_{s0}$  даётся формулой:

$$u_{s0} = \left| nQ \frac{d\Phi}{dt} \right| = 4\pi S n \omega_0 Q \eta \quad (14.12)$$

где  $n$  и  $S$  — число и площадь витков приёмной катушки;  $Q$  — добротность приёмного контура;  $\eta$  — так называемый коэффициент заполнения, который учитывает степень заполнения катушки образцом и, следовательно, может изменяться в пределах  $0 < \eta < 1$ ; остальные параметры введены ранее. Амплитуда сигнала ЯМР по формуле (14.12) является мерой концентрации вещества ( $N_0$ ). Коэффициент пропорциональности между  $u_{s0}$  и  $N_0$  обычно определяется с помощью эталонных образцов.

#### 14.7 Применение ЯМР для изучения твердых тел

**Адсорбированные вещества.** Скорости движения молекул в жидкостях много больше ларморовой частоты, в твердых телах много меньше. Молекулы, адсорбированные на твердых веществах, с этой точки зрения занимают промежуточное положение между жидкостями и кристаллами. Принято различать *физическую* и *химическую* адсорбции. При физической адсорбции силы связи между поверхностью и адсорбатом слабы, поэтому свойства адсорбата приближаются к свойствам жидкости, и для исследования таких систем применяются стандартные ЯМР-методики, пригодные для жидких образцов. При химической адсорбции силы связи адсорбата с поверхностью велики и сравнимы с силами химических связей. В этом случае молекулы адсорбата локализованы в определенных местах на поверхности. Спектры ЯМР таких систем подобны спектрам твердых тел, поэтому для их регистрации применяют методы, применимые для твердых тел. Были изучены подвижность и положение молекул воды, адсорбированных цеолитами, и показано, что при комнатной температуре молекулы воды жестко связаны с решеткой. Однако при нагревании до температур 120÷140 °С появляется диффузия молекул воды вдоль каналов структуры. При дальнейшем повышении температуры появляется диффузия также и по поперечным каналам, имеющимся в структуре цеолита. Определены энергии активации для двух видов движения молекул воды 56,4 и 63 кДж, соответственно. Были изучены химическая адсорбция и свойства поверхностей при использовании ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ .

Удалось выяснить механизмы каталитических процессов и воздействие на эти процессы различных факторов.

На рис. 14.14,а в качестве примера приведен спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  пропилена, адсорбированного на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На рисунке видны три узкие линии, позволяющие точно измерить химический сдвиг адсорбированного вещества. Наличие трёх чётко разделённых пиков на спектре свидетельствует о трех состояниях атомов углерода на поверхности, локализованных в разных местах решётки на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

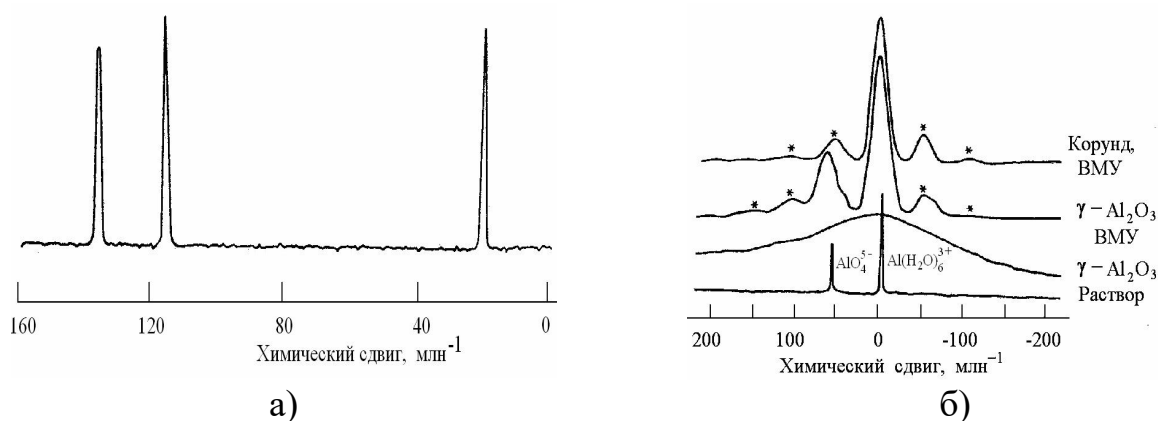
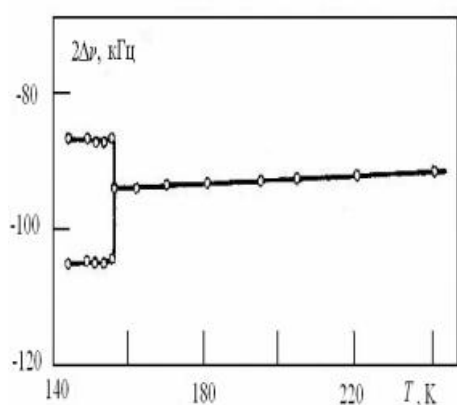


Рисунок. 14.14. Спектры ЯМР: а)  $^{13}\text{C}$  пропилена, адсорбированного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; б)  $^{27}\text{Al}$  оксидов Al(III). (Звездочками отмечены сателлиты, возникающие при вращении образца).

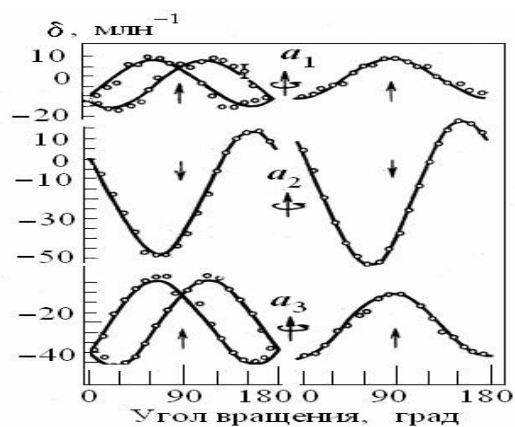
С помощью ЯМР можно изучать структуры гетерогенных катализаторов. На спектре  $^{27}\text{Al}$ , показанном на рис. 14.14,б демонстрируется возможность изучения структуры катализаторов с использованием *вращения под магическим углом* (ВМУ). Сравнение двух линий с химическими сдвигами Al в растворах позволяет отнести линию в сильном поле к иону Al(III) в октаэдрической, а линию в слабом поле – к Al(III) в тетраэдрической координации. Такое отнесение линий подтверждается положением единственной линии в спектре корунда, в котором ионы Al(III) находятся в октаэдрической координации. Наличие хорошо разрешенных линий в спектрах образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет, в принципе, определить для них относительную долю ионов Al в различной координации.

**Структура кристаллов.** По сути сведения о реориентации молекул в кристаллах и градиенты электрических полей, и тензоры химического сдвига также несут в себе определенную структурную информацию. С помощью метода моментов при анализе спектров ЯМР была уточнена структура кристалла *датолита*, имеющего в элементарной ячейке четыре формульные

единицы ( $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ ). Сравнение с нейтронно-графическими исследованиями показали, что ЯМР дал более точное расположение атомов в кристаллической структуре. Заслуживает упоминания история уточнения структуры  $\text{UF}_6$ . Первоначально было найдено, что это – молекулярная структура, образованная правильными октаэдрами  $\text{UF}_6$ . Затем из анализа спектров ЯМР порошковых образцов, записанных в полях 1,4 Тл, нашли искажение формы линии, которое было объяснено как тетрагональное искажение молекул  $\text{UF}_6$ . В первом нейтронно-графическом исследовании этот вывод был подтвержден, но затем были найдены ошибки расшифровки, приведшие к неверному заключению о наличии искажения. Исследования в больших полях 5 Тл показали, что искажения вызваны не структурными дефектами, а наличием примесей, неизбежно загрязняющих образец. Таким образом, ЯМР приносит ценную информацию о геометрической структуре молекул, их упаковке в кристаллической решётке, межатомных взаимодействиях в ионных кристаллах и другие фазовые переходы в твёрдых телах. Поскольку ширина спектра (и его второй момент) зависят от взаимного расположения ядер, то смещение ядер при фазовом переходе может привести к изменению спектра. Другая возможность связана с наблюдением резонанса на ядрах, имеющих квадрупольный момент. Поскольку тензор ГЭП на ядре определяется положением ядра в кристалле и симметрией его окружения, то изменения ГЭП при фазовом переходе существенно влияют на спектр ЯМР. При фазовом переходе скачком могут измениться константа квадрупольной связи, параметр асимметрии и число компонент в спектре. Пример такого изменения приведен на рис. 14.15,а.



а)



б)

Рисунок 14.15,а) Фазовый переход в  $\text{KD}_2\text{AsO}_4$ , регистрируемый по квадрупольным спутникам ЯМР  $^2\text{H}$ ; б) Химические сдвиги компонент спектра ЯМР  $^{77}\text{Se}$  при вращении монокристалла триглицинселита –  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3\text{H}_2\text{SeO}_4$  вокруг различных осей (слева – температура ниже точки Кюри  $22^\circ\text{C}$ , справа – выше  $22^\circ\text{C}$ )

Стрелками показаны положения, когда угол между выделенным направлением и углом вращения равен  $90^\circ$ . На рисунке отчетливо видно, что

при вращении под магическим углом ниже температуры Кюри, происходит расщепление линий спектра для направлений  $a_1$ ,  $a_3$ , а для направления  $a_2$  расщепления нет. При повышении температуры выше  $22^\circ\text{C}$  изменяется и химический сдвиг, и тензор тензора магнитного экранирования – исчезает расщепление линий. Анализ рис. 14.15,б явно показывает, что наибольшее расщепление линий наблюдается при вращении под магическим углом, а при совпадении направлений вращения и магнитного поля  $0^\circ$ ,  $180^\circ$  расщепления не наблюдаются. Таким образом, метод ЯМР позволяет следить за изменением фазовых переходов и изменением электронной конфигурации при фазовых переходах.

#### **Химические сдвиги ЯМР и электронная структура кристаллов.**

Исследование химических сдвигов и получение сведений об электронной структуре и природе химических связей в кристаллах представляется перспективным для физики твердого состояния, неорганической химии и др. Исследования химических сдвигов фтора в бинарных фторидах в зависимости от электроотрицательности показали, что химические сдвиги, построенные как функции электроотрицательности элемента, группируются по принадлежности элемента к группе. Пропорциональность между химическим сдвигом и электроотрицательностью существует только для элементов 3-ей группы. Для других групп элементов, электроотрицательность не является тем фактором, который определяет химический сдвиг. Например, для ванадия, хрома и урана изменения химических сдвигов вызваны влиянием низколежащих возбужденных состояний, приводящих к размораживанию орбитального момента и возникновение сильных химических сдвигов в сторону слабых полей.

С помощью ЯМР можно изучать процессы упорядочения в твердых телах. При изучении одного из видов свинцовых стекол в аморфном и кристаллическом состоянии было замечено, что при низких температурах структуры стекол сильно разупорядочены, однако при термообработке можно заставить стекло эволюционировать к почти упорядоченной форме. Также отмечено, что структура стекла после термообработки почти идентична структуре минерала аламомозита и ЯМР спектры обоих веществ очень похожи.

**Особенности ЯМР в металлах, сдвиг Найта.** В простых металлах Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Au нет частично заполненных  $d$ -оболочек и связь между электронами проводимости и ядерными спинами осуществляется через контактное взаимодействие Ферми. Это взаимодействие приводит к сдвигу резонансной частоты

$$\omega_0 = \gamma_n B_0 (1 + k_H), \quad (14.13)$$

где  $k_H$  – сдвиг Найта, который положителен, не зависит от  $B_0$  и температуры и растет с увеличением номера элемента. Сдвиг Найта определяется тремя парамагнитными слагаемыми в выражении магнитной восприимчивости, а именно вкладом полей от контактного взаимодействия с  $s$ -

электронами, со спинами  $d$ -электронов (за счет поляризации ионных остовов) и орбитальным сверхтонким полем. Таким образом, сдвиг Найта позволяет определить вклады отдельных составляющих в магнитное поле создаваемое на ядрах в магнитных веществах. В заключение отметим, что выходной резонансный сигнал может быть также введен в тот или иной технологический процесс для управления этим процессом или циклом.

Обычно, если речь идет об исследовании в стационарных условиях мономерных соединений на ядрах водорода с молекулярной массой несколько сотен единиц (а таких веществ при исследовании большинство), масса исследуемого образца должна быть от нескольких до ста миллиграммов. Образец обычно растворяют в том или ином растворителе, причем объем раствора  $0,7 \div 1$  мм<sup>3</sup>. При детектировании сигналов ЯМР от других (помимо Н<sup>1</sup>) ядер масса образца может достигать двух граммов. Если исследуемое вещество – жидкость, то, естественно, готовить раствор в этом случае не обязательно – все зависит от целей эксперимента.

С помощью спектрометров, работающих в импульсном режиме, можно детектировать сигналы ЯМР от любого сколь угодно малого количества вещества. Конечно, в этом случае требуется просто больше времени, чтобы получить достаточно надежные экспериментальные результаты. Многие вещества, как известно, не растворяются или растворяются ограниченно. В этом случае сигнал ЯМР можно зарегистрировать от твердой фазы. Требуемая навеска исследуемого образца – до трех граммов.

Следует отметить, что в процессе эксперимента образец не разрушается и может быть использован впоследствии для других целей. Высокая специфичность и оперативность метода ЯМР, отсутствие химического воздействия на образец, возможность непрерывного измерения параметров открывают многообразные пути его применения в промышленности. К основным достоинствам метода ЯМР относятся:

- высокая разрешающая способность – на десять порядков больше, чем у оптической спектроскопии;
- возможность вести количественный учет (подсчет) резонирующих ядер, что открывает возможности для количественного анализа вещества;
- спектры ЯМР зависят от характера процессов, протекающих в исследуемом веществе.

Поэтому эти процессы можно изучать указанным методом. Причем доступной оказывается временная шкала в очень широких пределах – от многих часов до малых долей секунды. Современная радиоэлектронная аппаратура и ЭВМ позволяют получать параметры, характеризующие явление, в удобной для исследователей и потребителей метода ЯМР форме. Данное обстоятельство особенно важно, когда речь идет о практическом использовании экспериментальных данных.

Таким образом, вскоре после открытия явления ЯМР в конденсированных средах стало ясно, что ЯМР будет основой нового мощного метода исследования строения вещества и его свойств. Действительно, исследуя

спектры ЯМР, мы используем в качестве резонирующей систему ядер, чрезвычайно чувствительных к магнитному окружению. Локальные же магнитные поля вблизи резонирующего ядра зависят от внутри- и межмолекулярных эффектов, что и определяет ценность этого вида спектроскопии для исследования строения и поведения многоэлектронных (молекулярных) систем.

В настоящее время трудно указать такую область естественных наук, где бы в той или иной степени не использовался ЯМР. Методы спектроскопии ЯМР широко применяются в химии, молекулярной физике, биологии, агрономии, медицине, при изучении природных образований (слюд, янтаря, полудрагоценных камней, горючих минералов и другого минерального сырья), то есть в таких научных направлениях, в которых исследуются строение вещества, его молекулярная структура, характер химических связей, межмолекулярные взаимодействия и различные формы внутреннего движения.

Методы ЯМР находят все более широкое применение для изучения технологических процессов в заводских лабораториях, а также для контроля и регулирования хода этих процессов в различных технологических коммуникациях непосредственно на производстве. Исследования последних пятидесяти лет показали, что магнитно-резонансные методы позволяют обнаруживать нарушения протекания биологических процессов на самой ранней стадии. Разработаны и выпускаются установки для исследования всего тела человека методами магнитного резонанса с разрешением 0.5–1 мм (методами ЯМР-томографии).

Диапазон задач, решаемых с помощью простых приборов ЯМР охватывает, кроме описанных выше, такие отрасли, как химическая, пищевая, полимерная, парфюмерная, медицинская и фармацевтическая и др. Методы экспресс-анализа (во многих случаях анализ занимает несколько минут) на основе импульсного ЯМР позволяют повысить качество контроля сырья и продуктов нефтехимических и биотехнологических процессов, дают потенциальную возможность проводить анализ в потоке, во взрывоопасных и токсических зонах. Уникальными возможностями для количественного анализа обладает ЯМР в магнитном поле Земли. С точки зрения ЯМР магнитное поле Земли имеет две особенности: 1) малую величину ( $\approx 0,5$  Гс), что определяет низкую резонансную частоту ( $\approx 2$  кГц), а это, в свою очередь, даёт возможность регистрировать сигналы ЯМР даже от жидкостей, заключённых в широко применяемых в пищевой промышленности алюминиевых (толщиной 0,1–0,2 мм) банках (скин-слой проникновения электромагнитных волн на этой частоте составляет примерно 2 мм); 2) высокую однородность, что позволяет исследовать вещество в закупоренных больших контейнерах (бутылки и канистры в заводской упаковке); 3) при условии компенсации флуктуаций земного поля возможно получать КССВ ЯМР-спектры высокого разрешения с линиями взаимодействия протонов с углеродом  $^{13}\text{C}$ , то есть идентифицировать органические жидкости.



### **Контрольные вопросы.**

1. Будут ли отличаться энергии перехода с одного уровня на другой в ЯМР при одинаковых полях  $B_0$ , но разных спинах ядер ( $I = 1$  и  $I = 1/2$ )?
2. За счет какого взаимодействия возникает разность населенностей уровней при расщеплении уровней ядра постоянным магнитным полем  $B$ ?
3. Почему спадает сигнал «эхо» при наблюдении ЯМР в импульсном режиме?
4. Каким образом можно определить времена релаксаций  $T_1$  и  $T_2$ , а также концентрацию ядер в образце?
5. Какие параметры спектров ЯМР можно использовать для определения количества анализируемых резонансных ядер?
6. Можно ли с помощью импульсного метода определять концентрацию вещества?
7. Каким образом можно определить время спин-решеточной релаксации?
8. Каким образом можно определить время спин-спиновой релаксации?

## **МОДУЛЬ 4**

### **15. РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

#### **15.1 Научная и техническая значимость новых материалов в современных условиях**

Материалы, обеспечивающие эффективную работу ядерных и теплоэнергетических установок обладают широким спектром функциональных свойств, которые не должны ухудшаться в условиях разного рода внешних воздействий. Применительно к ядерной энергетике к числу таких воздействий относятся не только термические, механические, химические воздействия, а также их комбинации, но и радиационные воздействия. В связи с этим среди других разделов современной науки и инженерии подготовка студентов-физиков и (или) инженеров-технологов, специализирующихся в области материаловедения, вызывает необходимость давать им глубокие знания в области технологии получения, функционирования и диагностики материалов со специальными свойствами (механическими, тепловыми, прочностными, коррозионными, электрическими, магнитными, радиационными и др.). Без таких знаний невозможно проектировать, создавать и обеспечивать эффективную эксплуатацию ядерных, тепловых и электрических контуров атомных электростанций (АЭС): ядерных энергетических установок (ЯЭУ), теплоэнергетических агрегатов (котлов, паропроводов, парогенераторов, турбин и т.д.) и многих других узлов, устройств и систем современных АЭС, включая системы передачи тепловой и электрической энергии, хранения ядерных отходов, радиационной защиты и др.

Значительная часть узлов и агрегатов в ЯЭУ и тепловом контуре АЭС функционирует в условиях интенсивных термических и механических воздействий, на которые накладывается влияние радиационных полей. Все это может приводить к существенной интенсификации в них процессов тепло- и

массопереноса и, как следствие, к интенсивному образованию (либо значительной перестройке) дефектов кристаллической структуры, изменению зеренной структуры и фазового состояния материала. Последнее, в свою очередь, может вызвать радикальные изменения физико-химических свойств материала, включая их полную деградацию и выход отдельных деталей и узлов из строя.

В данной части учебного пособия демонстрируется глубокая взаимосвязь между структурой и свойствами материалов, которые используются собственно в энергетике (включая ядерную, тепло- и электроэнергетику), возобновляемой энергетике, а также способствуют повышению энергоэффективности применяемых технологий и энергосбережению (включая материалы, используемые в датчиках, преобразователях и сенсорах систем контроля). Изучение указанной взаимосвязи базируется на представлениях об атомно-электронной структуре, а также механизмах фазовых превращений в материалах, которые были изложены в предыдущих разделах.

Потребность в новых материалах обусловлена целым рядом постоянно действующих факторов, к числу которых отнесем объективно наблюдаемое усложнение создаваемой техники, например, для эксплуатации при высоких температурах (стационарных и циклических), механических нагрузках (постоянных и переменных), в агрессивных средах (газах, жидкостях, жидких металлах), в различных физических полях (радиационных, электрических, магнитных). Важными являются стремления получить более высокие параметры и КПД техники, повысить ее надежность и безопасность, снизить материалоемкость изделий, улучшить дизайн и потребительские свойства продукции, расширить области применения техники и устройств. Все это связано с потребностями в новых материалах. Разработка новых и совершенствование существующих материалов представляют собой сложный процесс, целью или основной задачей которого является направленное формирование элементного состава, фазового состояния и структуры в объеме материала и (или) в приповерхностных слоях, т.е. формирование заданного *структурно-фазового состояния* (СФС).

Не менее важной задачей является обеспечение стабильности этого состояния в условиях эксплуатации материала (изделия). Хорошо известно, что наличие необходимых материалов определяет возможность создания новой техники. Поэтому материалы как направление научно-технического прогресса занимают важное место в перечне критических технологий развитых стран мира. *Критическими* называют такие технологии, которые определяют развитие цивилизованного общества. Поэтому критериями выбора критических технологий являются: национальные потребности и интересы (конкурентоспособность предприятий, безопасность нации, энергетическая независимость, качество жизни и др.), значимость страны в мире, емкость и разнообразие рынка.

В перечне критических технологий ключевые позиции занимают материалы для микро- и нанoeлектроники, композиты, керамики и

нанокерамики, металлы и сплавы с особыми свойствами, сверхтвердые материалы, биосовместимые материалы, катализаторы, мембраны и материалы с заданными свойствами, так как материалы определяют возможности реализации научно-технических идей. Разработка материалов с заданными свойствами, умение наиболее рационально выбирать материал для конкретных целей требует хорошего понимания того, от каких факторов зависят свойства материалов, в какой мере и какими технологическими способами можно ими управлять. Поэтому разработка конструкционных материалов базируется на анализе условий работы материала в создаваемой конструкции, знании достижений в соответствующей области материаловедения, на требованиях к основным и вспомогательным свойствам разрабатываемого материала.

Сложность вопроса связана с тем, что свойства материалов, особенно структурно чувствительные, зависят от большого числа факторов, включая химический состав, тип межатомной связи, фазовое состояние, тип, концентрацию и распределение дефектов структуры. Хорошо известно, что большинство используемых материалов находится в термодинамически неравновесном состоянии, которое возникает при переделах материала, при использовании различных технологий обработки материалов. Это открывает значительные резервы улучшения свойств материалов путем применения новых технологий воздействия на них. Поэтому основной задачей материаловедения как науки, изучающей закономерности и механизмы образования фаз в равновесных и неравновесных условиях, является выявление зависимости свойств материалов от их структурнофазового состояния и структурных дефектов, определение принципиально новых путей создания материалов с заданным комплексом свойств. Здесь будут рассмотрены основные этапы процесса разработки новых материалов, выбор материалов с учетом будущих условий эксплуатации материала в тех или иных изделиях. Значительное внимание будет уделено достижениям физико-химического анализа и физики твердого тела в области выбора состава материалов.

## **15.2 Основные этапы выбора и создания материалов**

Процессы разработки новой техники и создания новых материалов – независимые направления научно-технической деятельности. Создаются новые материалы, а затем анализируются области их эффективного использования. Однако чаще всего разработка новой техники ведется с ориентацией на существующие материалы или на перспективные разработки материаловедов. При проектировании сверхновой техники может быть поставлена задача по улучшению существующих материалов и (или) разработке новых. Необходимыми этапами создания или выбора материала являются: анализ параметров и режимов работы конструктивных элементов (КЭ) или изделия; анализ конструкции (устройства) и совместного действия узлов; анализ возможной технологии изготовления изделия (или КЭ); изучение существующих или применяемых материалов в данной области техники;

формулирование требований к материалу и его свойствам; собственно, выбор материала.

**Анализ условий работы изделия.** Любой КЭ создаваемой техники должен быть изготовлен из такого материала, структурно-фазовое состояние и, следовательно, свойства которого, как и размеры (форма) этого КЭ, будут сохраняться в течение срока эксплуатации. В этой связи при рассмотрении режимов работы КЭ необходимо анализировать, прежде всего, те параметры режима, которые могут повлиять на структурно-физическое свойство (СФС) материала. Вся совокупность воздействия эксплуатационных факторов сводится к анализу воздействия физических полей (теплового, радиационного, силового, электромагнитного, акустического и др.) и химически активной среды во времени. Например, действие полей и среды может быть стационарным, циклическим, импульсно-периодическим и т.п. Для оценки воздействия того или иного физического поля на состояние материала КЭ целесообразно использовать факторы интенсивности поля (давление, плотность тока, поток энергии или мощность и др.) и время экспозиции (воздействия) для определения флюенса, т.е. интегрального потока поля. Анализ воздействия сводится к задаче оценки путем расчетов (или экспериментов) нарушений кристаллической структуры (концентрации дефектов), температуры и напряженного состояния и их влияния на структурно-фазовое состояние материала.

Химическая активность среды, включая контактирующее твердое тело, по отношению к выбираемому материалу определяется *склонностью* (средством) контактирующих атомов к взаимодействию, т.е. к обмену электронами с образованием соединений, растворов или смесей. Из термодинамики известно, что мерой сродства служит *изменение свободной энергии Гиббса*: чем больше это изменение, тем сильнее взаимодействие. Кинетика взаимодействия материала зависит от агрегатного состояния среды (газообразного или жидкого), температуры, наличия внешних физических полей и структурно-физических свойств поверхностных слоев конструкционного материала. Анализ воздействия среды сводится к оценке скорости и выхода химических или электрохимических реакций.

Рассмотрим несколько примеров анализа параметров и режимов работы конкретных, наиболее нагруженных КЭ современной техники. Интерес представляет анализ условий работы, например, оболочки твэла ядерного энергетического реактора или первой стенки термоядерных (плазменных) установок. Общим для этих КЭ является наличие радиационного воздействия ( $\Phi_i$ ), тепловых потоков ( $q_s$ ), механических нагрузок ( $P_i$ ) и контакта с агрессивной средой ( $G_i$ ), а также характер работы ( $\tau$ ) – циклический (или импульсный). В то же время в условиях эксплуатации тепловыделяющих элементов (ТВЭ) и первой стенки реактора имеются и существенные отличия, на которых остановимся по ходу изложения текста.

**Радиационное воздействие.** Все объекты на Земле испытывают естественное радиационное воздействие в виде  $\gamma$ -квантов и частиц ( $p^+$ ) из

космоса (что существенно, например, для космической техники), а также  $\gamma$ -квантов и нейтронов ( $^1_0n$ ) из Земли. Обычно на поверхности земли естественное радиационное воздействие определяет так называемый *радиационный фон*, который не представляет особого интереса с точки зрения последствий воздействия на конструкционные материалы.

Искусственное радиационное воздействие в виде фотонов ( $\gamma$ -квантов), электронов, заряженных частиц и нейтронов генерируют ядерные реакторы, ускорители, плазменные установки, радиационные (изотопные) источники и специальные устройства (например, лазеры). Мощные потоки частиц и излучения генерируют ядерные реакторы, наиболее напряженными конструктивными элементами которых являются твэлы и их сборки – *тепловыделяющие сборки* (ТВС). ТВЭ-лы представляет собой трубку из конструкционного материала (сплав циркония в реакторах на тепловых нейтронах и коррозионно-стойкие стали в реакторах на быстрых нейтронах), заглушенную с обоих концов. Трубка заполнена ядерным топливом (таблетки из  $UO_2$ ) и инертным газом (например, гелием) для лучшей теплопередачи от топлива к оболочке. Под действием тепловых нейтронов (энергия менее 1 эВ) подвержены делению ядра с нечетным числом нуклонов:  $^{235}U$ ,  $^{233}U$ ,  $^{239}Pu$ . Реакцию деления  $^{235}U$  можно написать в виде:



Видно, что в результате захвата теплового нейтрона ядро урана делится на два осколка (новые ядра)  $X^1$  и  $X^2$ . При этом образуется  $a$  новых нейтронов ( $^1_0n$ ). Суммарная кинетическая энергия осколков и нейтронов равна 200 МэВ. В результате последующих ядерных превращений осколков и захвата нейтронов ядрами возникает вторичная радиация в виде  $\gamma$ -излучения, электронов ( $\beta$ ), протонов ( $p^+$ ) и  $\alpha$ -частиц. Таким образом, ядерное топливо и материал оболочки твэла подвергаются интенсивным потокам нейтронов,  $\gamma$ -излучения и частиц. Для оценки результатов радиационного воздействия необходимо знать энергию (точнее – распределение по энергии), сечение взаимодействия с ядрами материала, *удельный поток* (флакс) и *интегральный поток* (флюенс) каждой составляющей радиационного поля.

Радиационное воздействие приводит к существенным изменениям структурно-физическое свойство (СФС) исходных материалов. Благодаря высокой проникающей способности нейтронов в материал, они за счет упругого и неупругого соударения с ядрами создают большое число смещенных (*первично-выбитых*) атомов в объеме твердых тел, в том числе в виде каскадов повреждений. Смещение атомов сопровождается накоплением в материале дефектов: межузельных атомов и вакансий. Вследствие разной подвижности этих дефектов, взаимодействия их между собой (рекомбинация) и с элементами структуры (стоки) конструкционные материалы *распухают*, испытывают радиационно-ускоренную *ползучесть*, *упрочнение*, *охрупчивание* и *структурно-фазовые превращения*. Все это может привести к искажению

форм и размеров КЭ и, что особенно важно, серьезно изменить свойства и эксплуатационные характеристики облученных материалов. Кроме этого, накопление радиоактивных изотопов и их распад вызывают остаточное энерговыделение. Источниками тепла в основном являются изотопы, испытывающие  $\gamma$  - и  $\beta$  -распады, причем значительное энерговыделение наблюдается в первые 50–100 суток после остановки реактора, что может привести к серьезным последствиям в случае отказа системы охлаждения облученных материалов. Особенность радиационного воздействия заряженных частиц и других компонентов плазмы состоит в том, что они имеют много меньший пробег в материалах по сравнению с нейтронами и, следовательно, создают радиационные повреждения и изменения состояния материала в приповерхностных слоях. Взаимодействие плазмы с поверхностью приводит к *эрозии* (и утонению стенки) вследствие распыления, испарения, шелушения и скалывания.

**Тепловое воздействие.** Тепловое воздействие на материалы можно условно разделить на два вида: поверхностное, в виде теплового потока ( $q_s$ ) от внешнего источника тепла к поверхности, и объемное энерговыделение от внутреннего источника тепла ( $q_v$ ) по объему материала. Любой из этих потоков вызывает повышение температуры материала, возникновение градиентов температуры по сечению КЭ. В результате теплового воздействия изменяются размеры (и объем) и возникают внутренние термические напряжения в материале, а при значительных изменениях температуры, и состояние материала. При наличии  $q_s$  и  $q_v$  термические напряжения в бесконечном цилиндре с толщиной стенки  $t$  можно оценить по формуле:

$$G_{TT} = \frac{\alpha E}{2(1-\nu)\lambda} \cdot \left\{ q_s t + \frac{q_v t^2}{2} \right\}, \quad (15.2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент термического расширения;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $\nu$  – коэффициент Пуассона материала. Как видно из формулы (15.1), при ненулевой толщине  $t$  всегда возникает градиент температур, а при градиенте температур всегда возникают термические напряжения. Термические напряжения могут возникнуть при нагревании материала и в случае, если КЭ жестко закреплен так, что сдерживает термическое расширение. В этом случае термические напряжения будут пропорциональны коэффициенту термического расширения  $\alpha$ , исходной длине  $l_0$  и величине  $\Delta T$  нагревания КЭ, т.е.  $\sigma_{TT} = \alpha l_0 \Delta T$ . Следовательно, для оценки теплового воздействия на материалы необходимо знать величины плотности мощности тепловых потоков и мощность объемного энерговыделения. В итоге, результат теплового воздействия на материалы будет определяться их теплофизическими свойствами, в частности, через коэффициенты  $\alpha$  и  $\lambda$ .

**Электромагнитное воздействие.** Электромагнитные поля и электрические токи могут оказать заметное влияние на СФС материалов тех конструктивных элементов устройств, в которых используются высокие мощности электромагнитных потоков. Прежде чем рассматривать параметры

электромагнитного воздействия, вспомним основные сведения о природе электромагнитных полей и электрических и магнитных свойствах материалов.

*Электрический ток* – это направленное движение зарядов в веществе и вакууме. Носителем заряда в металлах являются свободные (валентные) электроны – электроны проводимости. Силой, создающей упорядоченное (направленное) движение электронов в проводнике, является электрическое поле внутри проводника, зависящее от напряжения на его концах. Электрический ток измеряют силой и плотностью тока, причем плотность есть сила тока, деленная на сечение проводника ( $A/m^2$ ). Плотность тока в металлических проводниках может достигать высоких значений. В мощных линиях передачи электричества (ЛЭП) транспортируется ток порядка  $10^4$  А, что соответствует плотности  $10^7$   $A/m^2$ . Кстати, такие же плотности тока наблюдаются в молниях. Критическая (максимально допустимая) плотность тока в классических сверхпроводниках (например,  $Nb_3Sn$ ) при отсутствии внешнего магнитного поля и при температуре 4,2 К находится в пределах  $10^9$  –  $10^{10}$   $A/m^2$ .

Протекая по проводнику, электрический ток нагревает металл (согласно закону Джоуля–Ленца выделяется тепло  $Q = I^2R$ , где  $I$  – сила тока,  $R$  – сопротивление току) и создает вокруг проводника магнитное поле. На расстоянии  $r$  от оси прямолинейного проводника с током напряженность магнитного поля равна  $H = I/2r$ . Магнитное поле в среде характеризуется магнитной индукцией, связанной с напряженностью соотношением  $B = \mu H$ , где  $\mu$  – магнитная проницаемость среды. Известно, что изменение магнитного поля, т.е. магнитной индукции поля вызывает в проводнике (проводящей среде) электрический ток. Одним словом, электрическое и магнитное поля взаимосвязаны, т.е. являются неотъемлемыми компонентами электромагнитного поля. Однако отметим, что постоянное магнитное поле может рассматриваться и независимо от электрического.

Предметами практического использования являются электромагнитные явления, электрический ток и магнитные поля. Диапазон получаемых полей охватывает значения напряженности (индукции)  $10^{-5}$  –  $10^9$  А/м. Средние поля электромагнитов с сердечниками порядка  $(1-5) \cdot 10^6$  А/м, сверхпроводящих магнитов до  $12 \cdot 10^6$  А/м, сверхпроводящих криогенных магнитов до  $40 \cdot 10^6$  А/м. Более сильные поля можно получить в короткоимпульсных режимах за время импульса в пределах ( $10^{-3}$  –  $10^{-6}$ ) с. Учитывая, что плотность энергии магнитного поля пропорциональна квадрату напряженности, в сильных и сверхсильных полях концентрируются очень большие плотности энергии, и поэтому проводники в таких полях испытывают действие высоких температур и давлений. Например, при напряженности  $32 \cdot 10^6$  А/м давление магнитного поля превышает предел текучести большинства металлов.

Действие магнитных полей зависит от природы материалов, т.е. того, являются ли они диамагнетиками, парамагнетиками или ферромагнетиками. Хорошо известно, что ферромагнитные сплавы способны многократно усиливать магнитное поле. При намагничивании ферромагнитных металлов и

сплавов возникает явление магнитоупругости – обратимого изменения линейных размеров. Под действием внешнего магнитного поля изменяется электросопротивление (как правило, увеличивается), теплофизические свойства (теплопроводность снижается). Импульсное магнитное поле напряженностью более  $5 \cdot 10^7$  А/м приводит к значительному повышению предела прочности некоторых коррозионноустойчивых сталей. Значительные изменения свойств вызывают электрические токи. Напомним, что при пропускании тока по проводнику вокруг него возникает магнитное поле, силовые линии которого лежат в плоскости, перпендикулярной оси проводника. Магнитное поле оказывает давление на поверхность проводника (стержня), величину которого можно оценить по формуле:

$$p_p = 0,5 \mu\text{H}^2 \quad (15.3)$$

Анализ опубликованных данных свидетельствует о том, что пропускание тока (подчеркнем, что эффект джоулевого нагрева и теплового воздействия исключается тем или иным способом охлаждения проводника) сопровождается рядом изменений в металлических материалах. При пропускании постоянного тока уменьшается модуль упругости (Ag, Cu, Au, Fe) на величины до 15%, увеличивается предел выносливости материалов, изменяется скорость ползучести, прочность и твердость. С понижением температуры ниже комнатной эффект электромагнитного воздействия на свойства, зависящие от состояния электронной подсистемы металлов, усиливается.

Из-за разности магнитных полей, наведенных током, текущим по стержню, в центре и вблизи поверхности ток будет оттесняться к поверхности образца. Это – так называемый *скин-эффект*. Толщина скин-слоя  $\delta$  ( $\delta$  – это расстояние от поверхности проводника, на котором амплитуда плотности тока падает в  $e = 2,72$  раза) пропорциональна удельному электросопротивлению  $\rho^{1/2}$  и коэффициенту теплопроводности  $\lambda^{-1/2}$ . Неравномерное распределение электрического тока может вызвать неравномерность температурного поля по сечению стержня, т.е. можно говорить о термическом скин-слое, в результате которого может возникнуть градиент термических напряжений. Этот градиент будет тем больше, чем сильнее скин-эффект (меньше толщины скин-слоя  $\delta$ ).

Влияние импульсного магнитного поля на поведение металлического стержня обусловлено *диссипацией* (рассеянием) энергии поля, проникшего в материал. Эта диссипированная энергия магнитного поля проявляется в двух эффектах: *пондеромоторном* (магнитное давление) и *термическом* (нагревание). Степень проявления этих эффектов зависит от амплитуды напряженности и глубины проникновения магнитного поля. Давление  $p(r,t)$  импульсного магнитного поля напряженностью  $H$  на глубине  $r$  равно

$$p(r,t) = p_p - 0,5 \mu\text{H}^2(r,t) \quad (15.4)$$



Видно, что пондеромоторный эффект зависит от степени затухания волны магнитного поля  $H(r,t)$ . Более того, магнитное давление действует на глубинах, равных  $(0,78-0,37)\delta$ , где  $\delta$  – толщина скин-слоя. В случае сильного скин-эффекта возможно появление градиента напряжений по сечению стержня в результате неравномерного температурного поля.

Из сказанного выше очевидно, что электромагнитное воздействие может вызывать деформацию металлов и сплавов. Воздействуя на электронную подсистему металла, электромагнитное поле создает по меньшей степени два канала влияния на механические свойства: во-первых, нагрев материала со всеми вытекающими отсюда последствиями; во-вторых, возбужденная электронная подсистема может оказывать влияние на дислокации, ускоряя их движение. Это возможно в случае, когда скорость движения электронов превышает скорость перемещения дислокаций.

**Силовое воздействие.** На конструктивные элементы в реальных конструкциях могут действовать различные силы, создающие в материале напряженное состояние. Источниками напряжений могут быть механические нагрузки (контактное давление, давление среды или теплоносителя, вес конструкции, вибрационные колебания и др.), тепловые потоки (температурное расширение КЭ, градиенты температуры в толстых КЭ), изменения электромагнитных полей (пондеромоторные силы) и радиационное формоизменение (распухание, радиационный рост) КЭ. В качестве справки приведем данные о достижимых величинах силового давления на твердое тело. Механическое нагружение позволяет достигать давлений до  $10^9$  Па, взрыв химических веществ – до  $10^{12}$  Па, давление лазерного луча – до  $10^{13}$  Па, а в режиме абляции вещества (интенсивного испарения–выброса) при имплозии (т.е. всестороннем воздействии) – до  $10^{18}$  Па. Это необходимо иметь в виду при анализе параметров силового воздействия на КЭ и оценке величин напряжений, возникающих в материале КЭ. Важную роль играет степень равномерности (по площади) приложения нагрузки и характер нагружения (во времени): *постоянный, переменный, периодический* и т.д.

**Воздействие окружающей среды.** Конструктивные элементы любой техники постоянно находятся в контакте с окружающей средой. Среда оказывает влияние на СФС поверхностного слоя, а при длительном контакте и на СФС в объеме материала. При анализе воздействия среды необходимо установить основной механизм взаимодействия атомов материала с компонентами среды. Это может быть химическое, электрохимическое или металлургическое взаимодействие (растворение, образование соединений) или их комбинация. Поэтому важно оценить физико-химическую активность среды. Результатом взаимодействия среды с материалами является их коррозия, разновидности которой рассматриваются в специальной литературе. В потоках движущейся жидкости или воздуха возможны явления эрозии материала или кавитационного износа. При трении важно оценить степень возможного износа КЭ. Необходимо учитывать и то, что в результате воздействия окружающей среды могут измениться как геометрические размеры, так и свойства

материала. Наиболее важными параметрами воздействия среды, по-видимому, являются температура, давление, время контакта и временной режим (стационарность, периодичность и др.).

### 15.3 Классификация существующих материалов

В каждой технической области (отрасли) накоплен колоссальный опыт применения различных материалов. Поэтому на стадии выбора материалов для вновь разрабатываемого устройства необходимо знать основные материалы данной области техники, иметь представление о наличии, стоимости, свойствах и, что особенно важно, опыте применения данных материалов. Важно знать потенциальные заменители основных материалов, например, из числа более дорогих композитов, пластиков, керамик и др. Только после этого можно ставить вопрос о разработке новых материалов. Классификация любых объектов есть процедура субъективная. При классификации материалов важны три направления: *межатомная связь, структура и назначение*. В рамках такого взгляда на проблему при необходимости можно рассмотреть и некоторые другие свойства материалов.

**Межатомная связь.** Современные представления о природе сил связи в твердых телах основаны на квантово-механическом рассмотрении взаимодействия между электронами и ядрами атомов вещества. В целом характер межатомного взаимодействия определяется строением внешних электронных оболочек атомов. Это взаимодействие носит характер непрерывного обмена электронами между атомами, в результате которого атомы занимают наиболее энергетически выгодные позиции, как правило, соответствующие наиболее плотной упаковке атомов в твердом теле и минимуму свободной энергии Гиббса. В физике твердого тела известны несколько вариантов взаимодействия электронов с атомами, определяющих межатомную связь: *молекулярная, ионная, ковалентная и металлическая*. В подавляющем большинстве материалов важными являются три вида межатомной связи: ионная, ковалентная и металлическая. Полная и достаточная развернутая информация об этих видах межатомной связи в этом пособии были приведены в ранних главах. Поэтому при необходимости можно обратиться к ним.

**Структура материалов.** По порядку расположения атомов материалы можно классифицировать на *кристаллические, аморфные и мезоморфические*. В кристаллах расположение атомов организовано в определенном порядке, который периодически повторяется в трех измерениях. В аморфных веществах расположение атомов лишено порядка в каком-либо измерении на больших расстояниях, хотя и наблюдается ближний порядок. Углерод и некоторые другие вещества могут находиться в «*полукристаллических*» состояниях, характеризующихся периодичностью в одном или двух направлениях. Такое состояние называют *мезоморфическим*. В эту группу относят вещества со структурой в виде длинных цепочек (например, жидкие кристаллы) или различные двухмерные структуры (например, некоторые разновидности

слюды). Кристаллические материалы при рассмотрении дисперсности (измельчения) их структурных элементов (зерен) могут классифицироваться как монокристаллические, поликристаллические, микрокристаллические (с размером зерен доли микрометров) и нанокристаллические или ультрадисперсные (с размером зерен от долей микрометра до нескольких нанометров). Фазовое состояние кристаллических материалов, как известно из металловедения, формируется из твердых растворов, промежуточных соединений и смеси фаз. Аморфные материалы или стекла делятся на два класса: металлы и неметаллы. Металлические аморфные материалы получают быстрым охлаждением расплава, и поэтому их фазовое состояние – это пересыщенные твердые растворы. Аморфные неметаллы – это широкий круг материалов в виде керамики (керметы, глины, цементы, бетоны и др.), высокополимеры (пластики, термопластики, синтетика, краски и др.), стекла и эластомеры (резины и др.).

**Назначение материалов.** Многие материалы современной техники, по сути, являются многофункциональными. Однако чисто субъективно всю совокупность материалов по назначению можно весьма условно разбить на две группы: *конструкционные* и *функциональные*.

*Конструкционными* называют материалы, обеспечивающие целостность и несущую способность конструкции тех или иных изделий. Для таких материалов важными, как правило, являются физико-механические свойства: *предел прочности, предел текучести, предел длительной прочности (ползучести), предел выносливости (усталости), относительное удлинение, модули сдвига и упругости и другие свойства*. В ряде случаев конструкционные материалы одновременно выполняют и другие функции. Например, материал оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) ядерного реактора, прежде всего, обеспечивает целостность и работоспособность твэла и является конструкционным материалом. Одновременно оболочка твэла изолирует ядерное топливо от контакта с теплоносителем и, по сути, выполняет функции защитной оболочки и является защитным материалом.

Конструкционные материалы отличаются между собой следующими характеристиками.

- **Материалы с повышенной и высокой прочностью.** В машиностроении в эту группу материалов входят в основном стали, которые по уровню легирования делятся на углеродистые ( $\sigma_{0,2} \cong 500$  МПа), малолегированные ( $\sigma_{0,2} \cong 1600$  МПа), среднелегированные ( $\sigma_{0,2} < 1750$  МПа) и высоколегированные ( $\sigma_{0,2} < 3400$  МПа).
- **Материалы с повышенными технологическими свойствами,** включая чугуны, латуни (Cu–Zn+Al, Fe, Mn, Sn, Pb), бронзы (Cu–Sn+Al, Ni, Mn, Fe, Mg, Be, Si, Pb, P, Cr, Zr) и медно-никелевые сплавы (например, мельхиор).
- **Материалы триботехнического назначения,** включая износостойкие твердые (алмаз, керметы и керамики) и мягкие (например, баббиты: Sn+12Sb+6Cu).
- **Материалы с высокими упругими свойствами,** включая углеродистые стали ( $\sigma_{в} \cong 2000$  МПа), специальные коррозионностойкие стали (с содержанием

Cr > 13 %), бериллиевые бронзы (Cu–Sn–Be), аморфные сплавы на основе титана и никеля.

- Материалы с малой плотностью и высокой удельной прочностью, включая алюминиевые, магниевые, титановые и бериллиевые сплавы, полимерные материалы, дисперсно-упрочненные и эвтектические композиты, волокнистые композиционные материалы с неметаллической (полимерной, углеродной) матрицей.
- Материалы, устойчивые к воздействию температуры и внешней рабочей среды, включая коррозионно-стойкие материалы (и специальные покрытия), тепло- и жаростойкие сплавы, радиационно-стойкие сплавы, сплавы с малым газовыделением (газоотделением), материалы криогенной техники и другие.
- Материалы с особыми физическими свойствами, включая: - электрические свойства: *проводники* – сплавы Ag, Cu, Au, Al, Fe; *сверхпроводники* – Nb<sub>3</sub>Sn, NbTi; *высокотемпературные сверхпроводники* (ВТСП) – керамики 4-х типов; полупроводники – Si, Ge, GaAs, CdS, CuInSe, SiC, алмаз, Si+B+P+Ta<sub>m</sub>O<sub>n</sub>, аморфный Si для электроники, инфракрасной техники, оптоэлектроники и волоконной оптики, фотоэлектронных преобразователей, детекторов и сенсоров; изоляторы – керамики, стекло, полимеры, соединения.
- *Магнитные свойства*: магнитомягкие материалы для электротехнических устройств (трансформаторов, преобразователей и др.), основным из которых является сплав Fe–Si и быстрозакаленные сплавы на основе железа; магнитотвердые материалы для постоянных магнитов на основе сплавов Nd–Fe–B, РЗМ–Fe–B+(Cu, Co, Zr), углепластики;
- *Ядерные свойства*: способность к делению тяжелых ядер – ядерное топливо с использованием изотопов U-235, Pu-239, U-233 на основе металлического урана и его сплавов (например, U–Mo, U–Zr и др.), на основе керамик UO<sub>2</sub>, UC, UN и др. замедлители нейтронов, т.е. материалы с малой массой ядра – D<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, графит, Be, BeO и гидриды металлов; поглотители ядерного излучения, создаваемые для поглощения избытка нейтронов (B, B<sub>4</sub>C, Gd, Sm, Eu, Hf, Cd и их соединения), нейтронов и γ-излучения (Pb, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в металлах, специальный бетон); выгорающие поглотители (Cr<sub>10</sub>B<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd–Zr–Nb, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); размножители нейтронов на реакциях (n, 2n), (n, 3n) – это сплавы на основе U, Be, Mo, Nb и др. металлов;
- Оптические свойства – ключевые для волоконно-оптических материалов, включая стеклообразующие оксиды (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + GeO<sub>2</sub> + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>+GeO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+NaO+As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), монокристаллы (CsBr, CsI), поликристаллы (AgCl, AgBr+AgCl, ZnSe) и др.
- Материалы с особыми физико-химическими свойствами, включая аккумуляторы энергии (накопители энергии в виде твердых электролитов: PbAg, Ag/PbAg/C; материалы для накачки лазеров: InGaP/GaAs/InGaAs; аккумуляторы: Li–SO<sub>2</sub> и др.; накопители водорода: интерметаллиды La, Ni, Ti);
- Материалы с «интеллектом», включая различные сенсоры, т.е. преобразователи внешнего воздействия в изменение свойств и размеров, в

частности электрохимические, газочувствительные, сцинтилляционные (BiGe, BaF, CaF+Eu), термочувствительные (GeAs, MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>), фотоэлектрические (Si(B,P), SiC, PbS и др.), пьезоэлектрические (ZnO на GaAs), барочувствительные (GeAlAs) и другие, сплавы с эффектом памяти формы на основе никелида титана, меди и др. металлов.

*Функциональными* называют материалы, характеризующиеся ярко выраженным свойством и предназначенные для создания специализированных изделий и устройств. Это могут быть материалы с особыми физическими свойствами, например, электрическими (проводники, сверхпроводники, полупроводники, изоляторы), магнитными (магнитомягкие, магнитотвердые), тепловыми (теплоносители, теплопроводники, теплоизоляторы, термоэлектрики, материалы с аномальным формоизменением при нагреве, термохромные и др.), ядерными (ядерное топливо, замедлители и поглотители нейтронов и других видов излучения, выгорающие поглотители, размножители нейтронов и др.), оптическими, физикохимическими и другими свойствами. К функциональным материалам относятся аккумуляторы энергии, накопители водорода, катализаторы, сенсорные материалы – преобразователи того или иного внешнего воздействия в электрические сигналы или изменяющие свои размеры (электрохимические, газо-чувствительные, сцинтилляционные, термо(пиро)чувствительные, барочувствительные, фотоэлектрические, пьезоэлектрические и др.), материалы с эффектом памяти формы, припой, краски, мастики и другие материалы.

Т.о., многообразие функциональных материалов настолько велико, что ни один учебник не в состоянии разместить о них полную информацию. Тем не менее, в дальнейшем функциональным материалам будет посвящена отдельная глава, а в настоящей главе будут рассмотрены в основном металлические материалы или их соединения и материалы с особыми ядерно-физическими свойствами.

#### **15.4 Требования к свойствам материалов**

**Характеристика материала.** Проведя анализы параметров и режимов работы КЭ (изделия), конструкции (устройства) и совместного действия узлов, возможной технологии изготовления изделия (КЭ), и изучив существующие (или применяемые) материалы в данной области техники, можем приступить к формулированию требований к тем свойствам, которыми должен обладать материал каждого КЭ. Однако целесообразно выделить те основные факторы, которые в условиях эксплуатации будут определять работоспособность и ресурс КЭ. При этом заданное обработкой исходное СФС материала не должно претерпевать изменения в течение всего срока эксплуатации. Такими основными факторами являются: рабочая температура, напряжения, окружающая среда и физические поля.

Для конкретного КЭ обычно можно выделить один основной фактор, например, температуру, и несколько дополнительных, которые могут в наибольшей степени влиять на изменение СФС. Задача – создать (выбрать)

материал, СФС которого не чувствительно (слабо чувствительно) к этим факторам. Если это так, то материал должен иметь некую основную характеристику, подчеркивающую стабильность его СФС в условиях эксплуатации. Такие эксплуатационные характеристики (часто называют «эксплуатационные свойства») имеет большинство материалов. Эти характеристики использовались, как показано выше, для классификации конструкционных материалов: жаропрочные, высокопрочные, коррозионностойкие и т.д. Поэтому, прежде чем формулировать требования к свойствам материалов, необходимо определить характеристику будущего материала и фактически определить его тип или, точнее, класс.

Основой эксплуатационных характеристик, указывающих на главное назначение конструкционных материалов, может быть степень сопротивления: разрушению (прочность, длительная прочность, выносливость, трещиностойкость), трению и износу (износостойкость), эрозии и коррозии (коррозионная, эрозионная стойкость), накоплению радиационных повреждений (радиационная стойкость) и др. Соответственно, материал, обладающий высокой степенью сопротивления, будет прочным, высокопрочным, жаропрочным, термостойким, выносливым, износостойким, коррозионно-стойким, эрозионно-стойким, радиационно-стойким и т.д.

На стадии выбора (разработки) материала необходимо дать и технико-экономическую характеристику, отразив в ней технологическую и стоимостную составляющие. Например, очевидно, что материал должен быть технологичен (и это следует конкретизировать с учетом технологии изготовления КЭ) и иметь минимальную (оптимальную) стоимость. В ряде случаев в характеристике нужно указать физические или физико-химические особенности. Например, конструкционный материал для оболочки твэла реакторов на тепловых нейтронах должен быть жаропрочным, радиационностойким, коррозионно-стойким и иметь минимальный захват тепловых нейтронов. Конструкционный материал рабочей камеры термоядерного реактора тоже должен быть жаропрочным, радиационно-стойким, коррозионно-стойким и иметь минимальное газовыделение для поддержания глубокого вакуума в камере. Таким образом, анализ условий работы завершают характеристикой выбираемого (разрабатываемого) материала, на основании которой формируют требование к свойствам материала, необходимым для обеспечения каждой эксплуатационной характеристики.

**Расширенное уточнение понятия о свойствах.** Понятие «свойство» – это философская категория, выражающая такую сторону рассматриваемого предмета, которая обуславливает его различие или общность с другим предметом (или предметами) и обнаруживается в его отношении с ним (с ними). Следовательно, свойство есть присущая данному материалу характеристика, определяемая в результате определенного тестирования (испытания, измерения) материала. Вся совокупность свойств материала в зависимости от природы (типа межатомной связи) и структуры делится на

группы. Применительно к физическому материаловедению выделим наиболее значимые группы, а именно: *физические, механические (физико-механические), физико-химические (термодинамические) и технико-экономические.*

Совокупность физических, механических и физико-химических свойств материалов можно условно разбить на две группы: *структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные свойства.* Физические и физико-химические свойства материалов определяются в основном их природой, т.е. электронным строением атомов и их взаимодействием, и практически слабо зависят или вовсе не зависят от микроструктуры. Исключение составляют ферромагнетики, доменная структура которых связана с микроструктурой. В этой связи для изменения физических и физико-химических свойств необходимо провести действие на уровне электронных состояний материала. Это можно осуществить, например, путем легирования, причем наиболее чувствительными к изменению электронного состояния являются полупроводники и изоляторы и менее чувствительны – металлы.

Механические свойства, за исключением упругих констант, являются структурно-чувствительными и, следовательно, изменение микроструктуры сопровождается изменением всего комплекса механических свойств. Поэтому при создании нового материала важным (наряду с выбором заданного состава) является формирование оптимального (необходимого) СФС материала.

**Физические свойства.** Физические свойства проявляются при тестировании как результат процессов, протекающих в электронной подсистеме, и ее взаимодействия с атомами (ионами) и зависят от строения атома (числа электронов в атоме) вещества. Существует определенное классифицирование физических свойств веществ на тепловые (теплофизические), электрические, магнитные, ядерные, оптические и другие, причем необходимо подчеркнуть тесную взаимосвязь тепловых и термодинамических свойств.

**Тепловые свойства.** Наиболее важными тепловыми (и термодинамическими) свойствами материалов являются теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность, термическое расширение, теплоты (энтальпия) и температуры фазовых превращений, внутренняя энергия, энтропия, энергии активации тех или иных процессов переноса и др. Напомним, что удельная теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г вещества на 1 К. Для каждого вещества существуют две характерные величины удельной теплоемкости –  $C_p$  и  $C_v$ , т.е. теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме, причем  $C_p > C_v$ . Обычно используют  $C_p$  (Дж/кг·К). По сути, теплоемкость характеризует отношение количества теплоты, сообщенного телу, к соответствующему повышению температуры. Физический параметр, характеризующий способность вещества проводить теплоту от нагретой части к холодной, называют *коэффициентом теплопроводности*  $\lambda$  (Вт/м К), который численно равен количеству тепла, прошедшему через единицу площади в единицу времени при единичном градиенте температуры. Параметр, характеризующий способность тела

изменять линейные размеры при нагревании на 1 градус, называют температурным коэффициентом линейного расширения (средним в интервале температуры)  $\alpha$  (1/К). Температуропроводность есть параметр  $a$ , связывающий теплоемкость, теплопроводность и плотность материала  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>) следующим выражением:

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (15.5)$$

Если рассматривать твердое тело как термодинамическую систему, то его состояние можно описать функциями (параметрами) состояния, т.е. такими физическими характеристиками системы, изменение которых при переходе системы из одного термодинамического состояния в другое целиком определяется значениями параметров начального и конечного состояний и не зависит от вида процесса этого перехода. Напомним, что к числу функций состояния относят внутреннюю энергию  $U$ , энтропию  $S$ , энтальпию  $H$ , свободную энергию Гельмгольца  $F$ , свободную энергию Гиббса  $G$ . Абсолютные значения внутренней энергии и других функций состояния определить нельзя, и поэтому используют только величину разности количества внутренней энергии (энтальпии, свободной энергии и др.) двух состояний системы –  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$  (Дж/кг или Дж/моль).

В связи с этим не будет лишним еще раз напомнить в лаконичной форме определения этих важнейших понятий:

*Внутренняя энергия* (изохорно-изоэнтروпийный потенциал) – это энергия, заключенная в твердом теле и имеющая своей причиной движение молекул, атомов и их составных частей; она равна полной энергии тела за вычетом кинетической и потенциальной энергий системы (тела) как целого и зависит от объема тела  $V$ , давления  $p$  и температуры  $T$ . *Энтальпия* (изобарно-изоэнтропийный потенциал) – это теплота процесса, протекающего при постоянном давлении, равная сумме

$H = U + pV$ . *Энтропия* – это функция состояния системы, полный дифференциал которой определяется как отношение бесконечно малого количества теплоты, сообщенной системе, к температуре системы, т.е.  $dS = \delta Q/T$  (Дж/К). Свободная энергия *Гельмгольца* (изохорно-изотермный потенциал) равна разности

$$F = U - TS.$$

Свободная энергия *Гиббса* (изобарноизотермный потенциал) равна разности

$$G = H - TS.$$

Взаимосвязь функций состояния можно представить в виде схемы, представленной на рис. 15.1.



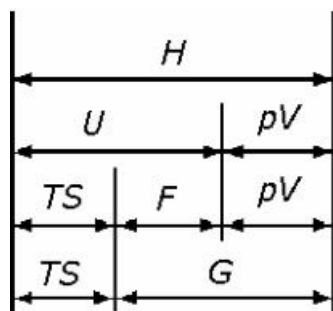


Рис. 15.1 Графическое представление функций состояния

К числу теплофизических свойств материалов отнесем и температуры: плавления, фазового превращения, кипения, испарения и др. Температура – это термодинамическая величина, характеризующая состояние вещества при термодинамическом равновесии, причем абсолютная температура пропорциональна средней кинетической энергии частиц вещества. Среди многих физических свойств, необходимых для выбора и/или разработки конструкционного материала, рассмотрим только некоторые, а именно *ядерные, электрические и магнитные свойства*.

**Ядерные свойства.** В соответствии с принятой терминологией атомы вещества с данным числом протонов и нейтронов в ядре принято называть *нуклидами*. Нуклиды с одинаковым числом протонов (т.е. принадлежащие одному химическому элементу) называют *изотопами*. Изотопы могут быть стабильными и радиоактивными. Для характеристики нуклидов используют: зарядовое число  $Z$  (число протонов в ядре), массовое число (атомный вес)  $A$ , период полураспада (для радиоактивных) изотопов  $T_{1/2}$  (с), изотопный состав атома и тип распада для радиоактивных изотопов. Применительно к взаимодействию с различными видами излучения важными характеристиками являются сечения взаимодействия ядер (атомов) с излучением. Применительно к прохождению нейтронов через вещество различают сечения захвата нейтронов с указанием типа последующей после захвата реакции:  $\sigma(n, \gamma)$  – радиационный захват,  $\sigma(n, p)$ ,  $\sigma(n, \alpha)$  и др., сечение упругого (и неупругого) рассеяния нейтронов  $\sigma(n, n)$  или среднее сечение рассеяния нейтронов  $\sigma_{\text{рас}}$ , сечение поглощения нейтронов  $\sigma_{\text{пог}}$  – как некая сумма сечений реакций взаимодействия нейтрона с ядрами в веществе. Все виды сечений измеряются в *барнах*, причем  $1\text{б} = 10^{-28}\text{ м}^2$ . Поэтому величины *сечений захвата, рассеяния и поглощения* нейтронов являются константами заданного материала, характеризующими его ядерно-физические свойства, необходимые для выбора материалов конструктивных элементов, работающих в условиях радиационного воздействия.

**Электрические и магнитные свойства** материалов являются важной характеристикой специальных функциональных материалов. Применительно к конструкционным материалам важно знать такие характеристики, как *электропроводность, магнитная восприимчивость и проницаемость, коэрцитивная сила*, играющие определенную роль при эксплуатации конструкционных материалов в электромагнитных полях.

*Электропроводность* или обратная ей величина – удельное электросопротивление характеризуют степень взаимодействия электронов с ионами кристаллической решетки и зависят от сингонии (вида) кристалла, состава конкретного сплава и температуры. Поэтому величина удельного электросопротивления является важной характеристикой состояния (чистоты) материала, его магнитной структуры.

*Электросопротивление* – это характеристика проводника, численно равная отношению электрического напряжения на концах проводника к силе тока через проводник. *Удельное электросопротивление* – это электрическое сопротивление проводника единичной длины при единичной площади поперечного сечения и измеряется в единицах Ом·м.

*Дефекты кристаллической структуры* (дислокации, вакансии, примеси и др.) обычно увеличивают удельное электросопротивление материала. При фазовых превращениях, процессах упорядочения и разупорядочения удельное электросопротивление изменяется существенно, что позволяет по этим изменениям судить о характере превращений в материалах. Электросопротивление чувствительно к внешнему воздействию на материал. Например, при гидростатическом давлении электросопротивление материалов изменяется вследствие ряда процессов, влияющих как на состояние электронной подсистемы, так и на состояние кристаллической решетки. В результате электросопротивление может как уменьшаться, так и увеличиваться. Упругая и пластическая деформация обычно увеличивают удельное электросопротивление вследствие искажения решетки и накопления деформационных дефектов.

*Магнитная восприимчивость* характеризует способность вещества (магнетика) намагничиваться в магнитном поле. Интенсивность намагничивания ( $I$ ) в не слишком сильных полях с напряженностью магнитного поля ( $H$ ) связаны между собой следующей зависимостью:

$$I = \chi H, \quad (15.6)$$

где  $\chi$  – магнитная восприимчивость – величина безразмерная, так как  $I$  и  $H$  измеряются в одинаковых единицах – А/м. При внесении магнетика во внешнее магнитное поле с индукцией  $B_0$  внутри него возникает собственное поле с индукцией  $B_{вн}$ , причем

$$B_{вн} = \mu_0 I, \quad (15.7)$$

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

Вектор индукции результирующего магнитного поля в неферромагнетиках  $B = \mu_0(H+I)$ . Для однородного и изотропного вещества  $B = \mu_0 \mu H$ , где  $\mu$  – относительная магнитная проницаемость магнетика, показывающая во сколько раз магнитная индукция в рассматриваемой точке поля в данном веществе

больше, чем в вакууме. Отсюда видно, что связь магнитной восприимчивости с относительной магнитной проницаемостью следующая:  $\chi = \mu - 1$ .

Все магнетики в зависимости от знака и значения модуля молярной магнитной восприимчивости делятся на три группы: *диамагнетики*, у которых  $\chi < 0$  (порядка  $10^{-8} - 10^{-7} \text{ м}^3 / \text{кмоль}$ ); *парамагнетики*, у которых  $\chi > 0$  (порядка  $10^{-7} - 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{кмоль}$ ); *ферромагнетики*, у которых  $\chi \gg 0$  (порядка  $10^3 \text{ м}^3 / \text{кмоль}$ ). Кроме этого, нужно знать, что в отличие от диа- и парамагнетиков, у которых магнитная восприимчивость постоянная, у ферромагнетиков она является функцией напряженности магнитного поля. В технике легко намагничиваемые материалы (*магнитомягкие*) характеризуются относительной магнитной проницаемостью

$$\mu = B/H. \quad (15.8)$$

Таким образом, при выборе или разработке нового материала для эксплуатации изделия в магнитных полях, например, материала корпуса и первой стенки термоядерного реактора с магнитным удержанием плазмы, необходимо учитывать такие свойства, как магнитная восприимчивость или проницаемость материала.

**Механические свойства.** В зависимости от вида нагружения (растяжение, сжатие, изгиб, кручение, срез) и условий воздействия (температура, скорость, периодичность, время нагружения) материалы принято характеризовать различными мерами сопротивления деформации и разрушению – характеристиками механических свойств. Механические свойства используют для описания поведения материала в нагруженном состоянии, его работоспособности, расчета размеров деталей. В качестве величин, описывающих механические свойства, применяют ряд следующих понятий.

*Напряжение*  $\sigma$  – мера внутренних сил, возникающих в деформируемом теле под влиянием внешнего или внутреннего воздействия, т.е. это сила  $F$ , отнесенная к единице исходной площади нагружения (деформирования)  $S_0$  ( $\sigma = F/S_0$ ), и измеряется в паскалях ( $\text{Па} = \text{Н}/\text{м}^2$ ). *Деформация* – это характеристика изменения размеров и формы тела. Относительная деформация при растяжении  $\varepsilon = \Delta l/l_0$ , где  $\Delta l$  – прирост исходной длины образца  $l_0$  при деформации. Так же определяется и *относительное удлинение*  $\delta$ . Относительное уменьшение поперечного сечения после разрыва называют *относительным сужением* поперечного сечения  $\Psi = (S_0 - S_k)/S_0$ . Механические свойства определяют термомеханическое поведение элементов различных конструкций, конструктивную прочность и в значительной степени работоспособность и живучесть материалов, долговечность и надежность элементов конструкции.

Основной характеристикой материала, описывающей его сопротивление усталости, является *предел выносливости*  $\sigma_{-1,N}$ , представляющий собой наибольшее циклическое напряжение, выдерживаемое материалом неограниченное число раз (обычно более  $10^7$  раз). Предел выносливости при

симметричном цикле нагружения обозначают  $\sigma_{-1}$ , при несимметричном –  $\sigma_R$ . Для материалов, при испытании которых кривая усталости непрерывно понижается с увеличением числа циклов, устанавливают *предел ограниченной выносливости*. В этом случае обязательно указывают число циклов  $N$  (базу испытаний) –  $\sigma_{-1,N}$  или  $\sigma_{R,N}$ . При циклическом изменении тепловых потоков, вызывающих соответствующее изменение температуры, необходимо знать величины предела выносливости материала в условиях термической усталости ( $\sigma_{-1,T}$ ). Таким образом, работоспособность материала и, следовательно, КЭ будет определяться рядом его механических характеристик, полученных при испытании в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным.

Если рабочая температура относительно низкая ( $T_p < 0,3 \cdot T_{пл}$ ), то выбираемый материал должен отвечать критериям прочности. Если же  $T_p > 0,3-0,4T_{пл}$ , то выбираемый материал должен отвечать критериям *длительной прочности*, т.е. быть *жаропрочным*. Если возможны циклические изменения температуры, то материал должен быть *термостойким* и так далее. Материал при рабочей температуре должен иметь максимально достижимые значения следующих параметров: кратковременной прочности, пластичности, длительной прочности, нестационарной и неизотермической ползучести, обеспечивающие непревышение предельно допустимого значения деформации ползучести, сопротивления усталости (выносливости), в том числе неизотермической, мало- и многоциклового, сопротивления термической усталости и других механических свойств.

**Физико-химические свойства.** Физико-химические свойства конструкционных материалов – это совокупность свойств, характеризующих степень химического взаимодействия материалов с окружающей технической средой, например, с теплоносителями (водой, газами, жидкими металлами, солями металлов и др.), с газами (остаточным или нарабатываемым газом), с контактирующими материалами. Практический интерес представляет совместимость материалов, т.е. степень химического взаимодействия конструкционного материала со всеми его окружающими материалами. Материалы считают совместимыми в конкретных температурно-временных условиях, если химическое взаимодействие между ними отсутствует или настолько мало, что не изменяет заметно состав, структуру и свойства конструкционного материала.

Особо внимательно необходимо изучать систему «металл– водород» с позиций поглощения водорода, его проницаемости и влияния на свойства металлов. Водород в металлах образует твердые растворы, химические соединения (гидриды), комплексы «дефект–водород», сегрегации в микропустотах, и поэтому поглощение и захват водорода – это многофакторный процесс. Применительно к ТЯР большое значение с точки зрения получения вакуума и загрязнения плазмы «холодным» газом играет реэмиссия (рециклинг) водорода, определяемая десорбцией водорода под действием излучения плазмы, протекающей одновременно с захватом,

диффузией и молекулярной рекомбинацией водорода, его отражением от стенки рабочей камеры.

По поглощению и захвату водорода металлы делятся на группы по степени растворимости и характеру изменения теплоты растворения: 1) металлы с экзотермической реакцией растворения, имеющие высокую растворимость при относительно низкой температуре (Ti, V, Zr, Nb и др.); 2) металлы с эндотермической реакцией растворения, имеющие низкую растворимость водорода, возрастающую с ростом температуры (Mo, Al, Ni, Cu и др.). Практически все металлы поглощают, а при облучении захватывают водород.

Высокие химическая активность и диффузионная подвижность изотопов водорода могут вызывать значительные изменения 60 свойств конструкционных материалов. В инженерной практике хорошо известно водородное охрупчивание металлов и сплавов, работающих длительное время в водородсодержащих средах. Представляет интерес анализ влияния водорода на охрупчивание конструкционных материалов при так называемой водородной коррозии. Водородная коррозия как результат химического взаимодействия водорода с материалами, особенно сталями, может привести к нежелательным явлениям: обезуглероживанию сталей в результате образования углеводородов (типа  $\text{CH}_4$ ) при температуре  $T > 450\text{--}500^\circ\text{C}$ ; разложению карбидов, нитридов, оксидов; понижению энергии образования дефекта упаковки и поверхностной энергии, что приводит к увеличению плотности дефектов упаковки и объема пустот, резкому снижению пластичности и охрупчиванию материалов.

Комплекс физико-химических свойств, определяющий совместимость конструкционных материалов с окружающими материалами, включает энергию межатомной связи, электродный потенциал металла (относительно водородного электрода), сродство металла к кислороду и другим активным элементам среды, выраженное через изменение свободной энергии, например, Гиббса, при образовании соединений. Стандартный электродный потенциал элементов изменяется в широких пределах от лития ( $E_H^0 = -3,045\text{ В}$ ) до золота  $E_H^0 = +1,68\text{ В}$ .

В качестве фактора для оценки устойчивости фаз и соединений используют *электроотрицательность*, определение которой дано ранее. Напомним, что электроотрицательность по Полингу – это способность атома в молекуле (хим. соединении) «притягивать» к себе и удерживать электроны. Поэтому электроотрицательность есть средняя величина энергии ионизации ( $R \rightarrow R^+ + e^-$ ) – J и сродства атома к электрону ( $R + e^- \rightarrow R^-$ ) – A, т.е. электроотрицательность  $\chi = (A + J)/2$ . В литературе встречаются различные варианты расчета величины  $\chi$ . В качестве критериев совместимости материалов можно рассматривать отсутствие образования легкоплавких эвтектик, интерметаллидов и химических соединений и заметной растворимости, ухудшающих физико-механические свойства материалов. При формулировании требований к физико-химическим свойствам

конструкционного материала необходимо помнить, что облучение материалов ускоряет коррозию, и поэтому так называемая радиационная коррозия несколько выше коррозии окислительной (растворительной). Необходимо знать, что в ряде случаев может происходить резкое повышение скорости коррозии – *коррозионный срыв* вследствие изменения ее механизма. Например, такое возможно при изменении окислительного механизма на гидридообразующий при взаимодействии, например, циркония с водой ( $T > 360^\circ\text{C}$ ), коррозионно-стойкой стали с натрием при повышенном содержании в теплоносителе и (стали) кислорода (при  $T_p > 650^\circ\text{C}$ ).

**Технико-экономические характеристики.** К числу технико-экономических характеристик относятся *доступность, стоимость и технологичность* материалов. Под *доступностью* понимается обобщенный показатель, характеризующий распространенность основных химических элементов материала в природе и объем его производства. Химические элементы по степени распространенности в земной коре можно разделить на ряд классов. Причем объем их производства существенно определяет цену элементов. С этой позиции показатели доступности и стоимости связаны между собой через цену химических элементов, входящих в состав материала, и их распространенность. *Стоимость* материала определяется затратами ресурсов (времени, энергии) на его получение, включая способы производства и технологию обработки для придания материалу товарного вида.

Под *технологичностью* материалов следует понимать их способность поддаваться различным методам горячей и холодной обработки: легко плавиться и заполнять форму, обрабатываться давлением (коваться) и резанием (обрабатываемым инструментом), паяться, свариваться и т.д. Литейные свойства материалов характеризуются жидкотекучестью (способностью заполнять заданные литейные формы), склонностью к усадке (к сокращению объема при затвердевании и последующем охлаждении) и ликвации (образованию неоднородностей химического состава твердого сплава в различных частях заготовки). Общую технологичность конструкции изделия можно оценить следующими показателями:

- трудоемкость конструкции (в часах);
- коэффициент использования металла (материала);
- степень использования стандартных и нормализованных деталей и сборочных единиц;
- доля деталей оригинальной и сложной конструкции;
- доля использования деталей в ранее существующих конструкциях;
- коэффициент повторяемости одноименных деталей;
- себестоимость деталей, сборки изделия;
- ремонтпригодность изделия.

Фактически, при формулировании требований к свойствам разрабатываемого материала, возможны два *взгляда* на эту проблему. Во-первых, качественный *взгляд*, когда формулируется скорее тенденция, чем конкретная величина свойства. Рассматриваемое свойство должно иметь

максимально или минимально возможные величины среди достижимых. В качестве исходной величины обычно принимаются свойства основы будущего сплава. Например, теплопроводность сплава должна быть не ниже теплопроводности основы. Во-вторых, и это предпочтительнее первого *взгляда*, формулируется требование получения заданной величины того или иного свойства. Например, предел длительной прочности при заданной температуре и времени работы должен быть не менее конкретной величины предела длительной прочности.

Требования к свойствам материала формулируются обычно под заданную характеристику материала, т.е. когда на основе проведенного анализа параметров и режимов работы КЭ (изделия), конструкции (устройства) и совместного действия узлов, возможной технологии изготовления изделия (КЭ) и изучения существующих (или применяемых) материалов в данной области техники, можно составить характеристику будущего материала. Допустим, материал должен быть жаропрочным. Жаропрочный материал должен иметь комплекс физических, механических и физико-химических свойств. Например, при рабочей температуре среди физических свойств сплав должен иметь теплопроводность не ниже основы, высокие температуры плавления и фазового превращения. В области механических свойств – иметь высокие значения предела ползучести и длительной прочности, заданный уровень относительного удлинения и относительного сужения сечения образца. Жаропрочность означает и жаростойкость, следовательно, материал должен иметь высокое сопротивление окислению или коррозии в данной среде.

Разрабатываемый материал, конечно, должен иметь и необходимые технико-экономические свойства, тем более, что легирование основы практически всегда ухудшает технологические свойства и не снижает стоимостные величины. В целом еще раз подчеркнем, что практически каждая характеристика материала требует формулирования требований по всему комплексу свойств, включая физические, механические, физико-химические и технико-экономические. Требования к свойствам материала должно быть (как правило) более высокое, чем свойства выбранной основы. При этом необходимо помнить, что  $\sigma_{дл}$ ,  $\sigma_{пол}$ ,  $\sigma_{-1}$ , – определяют долговечность материала. Работоспособность материала (той или иной детали) в условиях эксплуатации характеризуют следующие критерии конструктивной прочности:  $\sigma_{в}$ ,  $\sigma_{0,2}$ ,  $\sigma_{-1}$ . Они же определяют допустимые рабочие напряжения, массу и размеры детали (при заданном  $\sigma_{р}$  и запасе прочности  $n_i$ ). Надежность материала в эксплуатации определяется величинами  $a_k$ ,  $K_{1С}$ ,  $T_{хр}$ . Жесткость деталей, величина их упругой деформации зависит от величин модуля нормальной упругости  $E$ .

### 15.5 Принципы выбора состава металлических материалов

**Синтез сплавов.** Создание структурно-стабильных материалов для наиболее напряженных конструктивных элементов сводится к разработке

жаропрочных, выносливых, коррозионно- и радиационно-стойких сталей и сплавов различных химических элементов, обеспечивающих заданные работоспособность, надежность и безопасность, например, ЯЭУ. Разрабатываемый материал должен обладать заданным набором свойств, удовлетворяющим основным и ограничивающим требованиям, сформулированным в результате анализа эксплуатационных условий заданного конструктивного элемента. Зная иерархию требований к свойствам материала, необходимо выбрать основной химический элемент или сплав элементов (чаще металлов), максимально удовлетворяющих основному рабочему требованию, т.е. необходимо выбрать основу сплава.

Дальнейшее действие в рамках традиционного метода разработки материалов с заданными структурой и свойствами основано на широком применении легирования основы сплава, использовании методов термической обработки, термопластического воздействия, включая механико-термическую, многократную механико-термическую, высокотемпературную термомеханическую обработки, упрочнение с программным нагружением, химико-термическую и другие виды обработки материалов и их поверхности, направленные на удовлетворение всего ряда требований к свойствам материала.

Существуют *три метода* для выбора состава будущего материала. Во-первых, широко известный «метод проб и ошибок», в основе которого заложена практика экспериментального выбора лучшего по свойствам сплава из большого массива заранее приготовленных и испытанных сплавов. При выборе массива образцов могут быть заложены различные соображения разработчика материалов, его теоретические знания и существующий опыт. Конечным результатом этого дорогостоящего и длительного метода является выбор состава или ряда составов в наибольшей степени удовлетворяющих требованиям к свойствам материала.

Во-вторых, альтернативный метод – теоретическая разработка состава материала на основе аналитических зависимостей свойств материалов от их структурно-фазового состояния. Однако в настоящее время достижения теоретических исследований связи СФС и свойств материалов достаточно скромные и фрагментарные. По-видимому, теоретическая разработка материалов или достоверное прогнозирование связи СФС и свойств материалов – удел будущего.

Третий метод является комбинацией первых двух методов разработки материалов и по определению Б.Б. Гуляева назван «*синтезом сплавов*». Это, по сути, определенная методология разработки материалов, учитывающая существующие теоретические представления физики и химии твердого тела, теоретического и прикладного материаловедения (металловедения) и практический опыт получения и применения материалов, включающая исходные данные, основную задачу и этапы ее решения.

Исходными данными для синтеза сплавов служат: условия работы техники, опыт по разработке материалов, свойства химических элементов, требования к



материалу (основные и ограничивающие). Основной задачей синтеза сплавов является определение состава сплава, технологии его обработки для создания структурностабильного материала.

Основой методологии синтеза сплавов, т.е. рабочими инструментами являются:

- физико-химический анализ;
- технико-экономические оценки;
- вычислительный эксперимент, включающий последовательность действий: модель – алгоритм – программа – анализ результатов – решение.

Синтез сплавов предусматривает следующие основные этапы:

- выбор основы сплава, состояние которого соответствуют основным требованиям к его свойствам;
- выбор легирующих элементов, выявление вредных примесей;
- выбор легирующего комплекса и состава с учетом всех требований к свойствам сплава;
- получение (выплавка) сплава;
- стабилизация СФС методами термомеханической и термической обработок, модифицированием СФС приповерхностных слоев и другими методами.

Заложенные в системе возможности позволяют выявить предельные изменения свойств материалов за счет легирования, термической и других видов обработки.

Система синтеза материалов предполагает использование теорий фазовых равновесий и фазовых превращений, теоретических представлений и интерпретаций эффектов комплексного легирования, в основе которого лежит химическое взаимодействие атомов между собой. Для описания межатомного взаимодействия оперируют набором количественных критериев, включающим потенциалы взаимодействия, атомные и ионные радиусы, электроотрицательность, валентность и потенциалы ионизации, которые характеризуют электронное строение, размеры, энергетику атомов и их ионов.

При синтезе сплава важной является корреляция структуры и состава материала с его свойствами. Поэтому необходима разработка количественной теории, объясняющей изменение свойств веществ в зависимости от их химического состава и структуры. Это возможно сделать на основе периодической системы элементов, дальнейшей разработки периодического закона с привлечением квантовой механики и физики твердого тела.

При синтезе материалов необходимо учитывать, что создаваемые структуры не являются термодинамически стабильными. Практически всем металлическим сплавам свойственна нестабильность структуры, проявляемая при повышении температуры и обусловленная: неравномерным распределением в матрице растворенных элементов; процессами зарождения, роста и растворения выделений второй фазы; быстрым охлаждением сплава; накоплением в материале энергии за счет упругой деформации, дислокаций, точечных и плоских дефектов; наличием поверхностей раздела между фазами;

миграцией включений второй фазы под действием градиентов температуры и напряжения, термодиффузии и электропереноса атомов; наличием радиационных дефектов и другими процессами.

Основным механизмом изменения микроструктуры является активированная миграция атомов, контролируемая объемной и зернограничной диффузией, процессами на когерентных поверхностях раздела, на двойниковых границах. В случае мартенситного превращения изменение микроструктуры контролируется координированным перемещением многих атомов.

Борьба с нестабильностью микроструктуры – это замедление кинетики процесса перехода структуры в более стабильное состояние (сопровождается ухудшением свойств) путем комбинирования термической обработки и деформации. Однако возможности такой стабилизации ограничены сравнительно низкими температурами эксплуатации материала.

**Выбор основы сплава.** Данный вопрос – одна из относительно простых задач в цепи разработки материала, так как ее решение в большинстве случаев связано с анализом осуществленных в практике разработок и достижений материаловедения. Выбор (разработка) нового материала – это всегда компромисс: желаемого и возможного, основных и ограничивающих факторов (стоимость, технологичность), опыта применения и возможности замены. Материал должен иметь максимально простой состав и низкую стоимость. Известно, что чем сложнее состав, тем ниже технологичность и выше стоимость. Базовой основой при синтезе материалов являются металлические многокомпонентные системы с граничными растворами переменной концентрации компонентов и промежуточными фазами разной природы. Такие системы давно служили (и сейчас в большинстве случаев являются) базой для модификации существующих и разработки новых разнообразных конструкционных материалов – от обычных деформируемых или фасонно-литейных сплавов, подвергаемых упрочняющей термической обработке, и до направленно закристаллизованных эвтектик. Важным методом в разработке новых сплавов с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами является изучение фазовых равновесий в многокомпонентных металлических системах и построение их диаграмм состояния.

Основой сплава может быть чистый (базовый) металл, по концентрации составляющий не менее 50 % состава сплава, но чаще – это сплав из двух (хромистые стали) или более (хромоникелевые стали) базовых компонентов. Основа в перспективе должна позволить создать сплав, удовлетворяющий основным требованиям к свойствам. При этом необходимо помнить, что свойства зависят от состава, фазового состояния, микроструктуры. Чаще всего в качестве основы рассматривают существующие сплавы, т.е. учитывается опыт применения материалов в том или ином техническом направлении новой техники, их стоимость и технологичность.

Существуют, по меньшей мере, три технологические схемы получения новых материалов. Первая схема основана на классическом подходе,

включающем плавление и затвердевание расплава с последующими термомеханическими обработками (МТМО) литого материала и, при необходимости, дополнительной финишной технологией модифицирования поверхностных слоев материала (изделия) путем химикотермической обработки (при традиционном подходе) или радиационным воздействием. Вторая технологическая схема основана на смешении веществ (порошков, нанокристаллов и др.) с последующим силовым и термическим воздействием для их компактизации и стабилизации структуры. В этом случае тоже часто применяют финишное модифицирование поверхностных слоев. Третья технологическая схема показывает примеры реализации принципа одновременного создания (конструирования) материала и изделия. Это можно осуществить путем поатомной сборки материала методами нанотехнологии, нанесения покрытий, включая многослойные, и при изготовлении композитов. Рассмотрим некоторые примеры выбора основы сплава.

*Материал оболочки ТВЭЛа реактора на тепловых нейтронах типа ВВЭР.* Материал оболочки ТВЭЛа должен удовлетворять ряду требований к основным рабочим свойствам. Но наиболее важным или главным с позиций физики реактора является сечение захвата тепловых нейтронов – оно должно быть минимальным при прочих равных условиях, что позволяет использовать менее обогащенное делящимся элементом ядерное топливо. Этому требованию могут удовлетворять Be, Mg, Zr, графит. Бериллий относится к группе дорогостоящих металлов, Zr – относительно недорогих, а графит, Al и Mg – дешевых, т.е. лучшие по стоимости – это Al, Mg, графит. Действительно, конструктивные элементы активной зоны многих исследовательских и ряда энергетических реакторов (так как рабочие температуры не превышают 100 °С) изготовлены из материалов, созданных на основе алюминия и магния. С позиций жаропрочности лучшие Zr и графит, а с учетом технологичности в ВВЭР (и РБМК), работающих при относительно высоких (около 300°С) температурах теплоносителя, для оболочек твэлов применяют сплавы циркония. Графит (в качестве замедлителя нейтронов) используют в реакторах типа РБМК. Применительно к конструктивным элементам ядерно-энергетических стационарных и транспортных установок (и ТЯР) перспективными для основы сплава или компонентов основы могут быть и такие элементы, как Ti, Fe, Ni, Cr, Nb, V, Mo, W и ряд других.

Одной из основных характеристик материала оболочки, работающей при температурах до 600–650 °С, является жаропрочность. Это значит, что материал должен иметь высокие  $T_{пл}$  и  $T_{рек}$ , пределы ползучести и длительной прочности при относительно высоких характеристиках пластичности и вязкости разрушения. Обычно максимальную рабочую температуру выбирают на 100 °С ниже температуры рекристаллизации или фазового превращения ( $T_{раб} \leq 0,4T_{пл}$  или  $T_{ф.п}$ ). Для примера можно привести максимальные рабочие температуры для сплавов на основе ряда металлов: Mg – 90 °С, Al – 100 °С,  $\alpha$ -Ti – 300 °С (имеет фазовое превращение при  $T_{ф.п}$ ),  $\alpha$ -Zr – 300 °С (имеет фазовое превращение), V – 600 °С, Cr – 590°С,  $\alpha$ -Fe – 450 °С (имеет фазовое

превращение), Ni – 400 °С, Nb – 800 °С, Вe – 350 °С. С учетом совокупности свойств для оболочек твэлов быстрых реакторов используют обычно сплавы на основе железа, т.е. хромоникелевые и хромистые стали. Выбор элементов для основы сплава — это начало сложного процесса разработки материала. Последующие этапы разработки включают выбор легирующих элементов и всего легирующего комплекса.

### 15.6 Выбор легирующих компонентов

Процесс выбора легирующих элементов основан на знаниях, накопленных в областях физики и химии твердого тела, теоретического металловедения (материаловедения) и физикохимии. Необходимо использовать достижения науки для прогнозирования поведения и влияния на свойства каждого легирующего элемента в основе будущего сплава. В этой связи важно знать предельные возможности легирования и обработки сплавов с точки зрения изменения свойств исходного материала (основы).

Прежде чем рассматривать этапы выбора легирующих элементов, необходимо сделать одно важное замечание. Часто малые количества легирующих элементов называют примесями. В металловедении это не принято. Независимо от количества, легирующим элементом называют химический элемент, специально вводимый в основу с той или иной целью. В случае малых концентраций (около 0,1 %) специально вводимых в сплав химических элементов процесс называют *микролегированием*. Примесью является химический элемент, оказавшийся в основе сплава (в легирующем элементе) в силу определенных обстоятельств, к числу которых отнесем попадание нежелательных элементов:

- из руды (сопутствующие примеси, например, S и P в сталях, или постоянные примеси, близкие по химическим свойствам элементы, например, Hf в Zr);
- скрытые примеси (O, N, H, C), попадающие в сплав при его переделах;
- различные случайные примеси, попадающие в сплав при нарушениях технологии получения или обработки материала.

Основной принцип выбора легирующих элементов состоит в том, чтобы в конечном итоге легирующий элемент влиял на свойства основы, изменяя их в направлении приближения к требованиям (основным или ограничивающим), сформулированным к свойствам материала. Последовательность выбора легирующих элементов обычно начинается с анализа теоретических разработок физики и химии твердого тела и теоретического материаловедения по легированию. Важное место при этом необходимо уделить изучению результатов физико-химического анализа различных систем химических элементов (диаграммам состояния систем).

**Анализ теоретических представлений по легированию.** При выборе легирующих элементов можно использовать несколько подходов. Во-первых, применить традиционный *метод проб и ошибок*, т.е. эмпирический метод

подбора наиболее удачного состава материала. Однако это весьма длительный способ разработки материала.

Во-вторых, опираясь на достижения физики и химии твердого тела и металлов, попытаться предсказать наиболее вероятные составы материала. Однако в настоящее время отсутствует физическая теория сплавов. Электронная теория металлов, основанная на представлениях о кристаллической структуре и электронном строении атомов, может дать весьма ограниченные рекомендации и только для простейших металлических систем. В частности, на основе представлений о соотношении атомных размеров (атомных объемов) можно с вероятностью около 50 % предсказать оценку взаимной растворимости элементов. Опираясь на представления об электронной концентрации, можно предсказать возможность образования фаз Юм–Розери (электронных соединений). Используя представления об электроотрицательности элементов, удастся оценить склонность элементов к образованию химических соединений.

В-третьих, обобщая опыт физико-химического анализа соотношений между составом материалов и измеренными свойствами равновесных систем элементов, можно предсказать направления поиска необходимых легирующих элементов. Для этого необходимо знать двух-, трех- и многокомпонентные диаграммы состояния систем основного химического элемента с легирующими. Строго говоря, достаточно иметь участки диаграмм состояния, примыкающие к основному элементу сплава (метасистемы). При этом важно знать растворимость элемента, температуру фазовых превращений, возможные фазы (соединения) в системе. Наибольшую ценность для выбора легирующего элемента представляет наличие диаграмм «состав–свойство».

При легировании принципиально возможны *три варианта* получения кристаллической структуры:

- если легирующий элемент растворим (имеет полную или ограниченную растворимость) в основе сплава, то в области растворимости сплав будет иметь кристаллическую решетку основы;
- если легирующий элемент и основа образуют соединения, то в результате легирования создается новая кристаллическая решетка;
- если легирующий элемент не растворим в основе, то, как правило, образует с элементом основы *эвтектику*. В этом случае в бинарных системах легирующий элемент *сохраняет свою кристаллическую решетку* в сплаве.

Напомним известные в металловедении необходимые условия образования непрерывных рядов твердых растворов: 1) радиусы атомов легирующего элемента и основы отличаются не более чем на 10–15 % (есть исключения: Ni, Fe, Cr имеют приблизительно одинаковые атомные радиусы, но если Cu–Ni образуют непрерывные ряды твердых растворов, то Cu–Fe имеют неполное смешение в жидком состоянии); 2) элементы имеют изоморфные кристаллические решетки; 3) атомы имеют близкие электрохимические свойства, т.е. близкие значения электроотрицательности.

**Выбор легирующего комплекса.** Большинство промышленных конструкционных материалов представляет собой сложнолегированные сплавы. При выборе состава таких сплавов решающим моментом является определение концентрации каждого компонента, включая основные и вспомогательные элементы. В зависимости от предназначения сплава концентрация каждой добавки должна быть оптимальной. Обоснованность этого тезиса иллюстрирует рис. 15.2, на котором показана зависимость  $\sigma_p$  – прочности сплава на пределе растворимости всех добавок от концентрации  $C$ , а  $C_i$  – предельные растворимости трех добавок в основе. Из рисунка видно, что чем меньше предельная растворимость легирующей добавки, тем интенсивнее она влияет на прочность, так как в области малых концентраций кривая круто поднимается, но тем меньше ее эффективность на пределе растворимости (т.е. малый вклад). Отсюда следует, что в бинарных сплавах нет смысла применять малорастворимые добавки, дающие  $\sigma_1$ . Высоко растворимые добавки ( $\sigma_3$ ) дают лишь незначительный прирост прочности вблизи предела растворимости на каждую единицу увеличения концентрации. Действительно, на рис.15.2 видно, что добавка  $C_1$  увеличивает предел прочности основы  $\sigma_0$  на величину до  $\sigma_1$ . Добавка  $C_2$  может увеличить прочность основы до  $\sigma_2$ , но ее концентрация больше  $C_1$  в два раза. Добавка  $C_3$  дает еще большее увеличение прочности, но ее концентрация в три раза больше, чем  $C_1$ . Прирост предела прочности можно представить в виде:

$$\sigma_i = \sigma_0 + b_i \cdot C_i, \quad (15.9)$$

где коэффициент  $b_i$  характеризует эффективность влияния добавки на предел прочности. Из сказанного ясно, что для достижения высокой прочности основы нет смысла увеличивать количество одного химического элемента до концентрации  $C_3$ , а целесообразно вводить оптимальные количества (концентрации) нескольких добавок типа  $C_1$  с высокими значениями  $b_i$ .

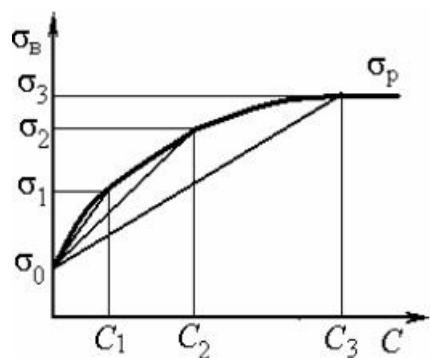


Рисунок 15.2. Зависимость временного сопротивления трех сплавов от концентрации добавки.

Из анализа характера упрочнения основы, представленного на рис.15.2 можно сделать несколько выводов. Во-первых, добавки со средней растворимостью ( $C_2$ ) в большинстве случаев окажут наиболее эффективное действие в бинарных (монолегированных) сплавах. Во-вторых, в многокомпонентных сплавах для получения максимального эффекта

упрочнения целесообразно использовать несколько добавок, при этом, однако, необходимо учитывать экономические факторы. Использование нескольких легирующих добавок – это комплексное легирование, т.е. одновременное введение в сплав нескольких легирующих элементов, представляющих собой некий комплекс элементов. Целесообразность и необходимость комплексного легирования и введения тех или иных элементов в комплекс определяется:

1) требованием одновременного обеспечения определенного уровня нескольких свойств. Некоторые элементы, повышая одно из нужных свойств, могут снижать уровень других, что недопустимо и устраняется комплексным легированием. В качестве примеров выбора комплекса легирующих добавок можно привести обеспечение прочности сплава при заданном уровне пластичности и вязкости разрушения с сохранением минимальной стоимости сплава; повышение технологических характеристик сплава при сохранении заданного уровня механических свойств и др.;

2) необходимостью снижения отрицательного влияния на свойства сплава вредных примесей, которые трудно удалить металлургическими способами. Влияние вредных примесей проявляется часто через образование зернограничных сегрегаций, включений, например, хрупких химических (интерметаллических) соединений, легкоплавких эвтектик и др. Одним из способов подавления вредного влияния примесей является введение специальных добавок, образующих с примесями устойчивые, тугоплавкие соединения не растворимые (малорастворимые) в матрице сплава. Так, для связывания кислорода (для раскисления) в железные сплавы вводят кремний, марганец, алюминий, в медные сплавы – фосфор, в никелевые – кремний, марганец, магний, бор. Для связывания серы в железные сплавы вводят марганец и редкоземельные (РЗМ) элементы (например, лантан), в никелевые – цирконий, бор, РЗМ. Для связывания водорода в медь вводят литий и др. элементы;

3) снижением отрицательных эффектов от введения некоторых легирующих добавок. Для устранения межкристаллитной коррозии, обусловленной избытком углерода и образованием карбидов хрома на границах зерен, в аустенитные стали с высокой концентрацией хрома вводят карбидообразующие элементы: титан, ванадий, ниобий. Эти элементы связывают избыток углерода, образуя устойчивые карбиды в теле зерна;

4) созданием жаропрочных сплавов, обладающих высоким сопротивлением деформации длительное время при высокой температуре, высокой энергией активации ползучести и высокой жаростойкостью. Обеспечение этих требований возможно только при комплексном легировании;

5) изменением свойств сплава благодаря взаимодействию между собой и основой двух и более легирующих элементов, дающих синергетический эффект усиления свойств. Этот вид комплексного легирования наиболее важен. Рассмотрим его по данным Б.Б. Гуляева на примере анализа некоего функционала, описывающего свойство сплава. Например, свойство сплава  $\sigma$

связано с концентрациями двух легирующих элементов  $X_1$  и  $X_2$  следующим полиномом:

$$\sigma = \sigma_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_1X_2, \quad (15.10)$$

где  $\sigma_0$  – свойство основы сплава;  $b_1$  и  $b_2$  – коэффициенты вклада в свойство легирующих элементов с концентрациями  $X_1$  и  $X_2$  соответственно;  $b_3$  – коэффициент совместного влияния добавок на свойство  $\sigma$ . Рассмотрим возможные варианты влияния легирующих добавок на свойство:

а)  $b_1, b_2, b_3 = 0$ . Добавки не влияют на свойство основы и их введение нецелесообразно;

б)  $b_3 = 0$ ;  $b_1$  и  $b_2 > 0$ . Каждый из двух элементов воздействует на свойство пропорционально концентрации независимо друг от друга, т.е. аддитивно. В этом случае целесообразно вводить в сплав только одну из добавок, обладающую большей эффективностью (большим  $b_i$ ) и дешевой;

в)  $b_3 < 0$ ;  $b_1$  и  $b_2 > 0$ . Одновременное введение обеих добавок взаимно ослабляют их действие на свойство. Совместное использование для легирования нецелесообразно;

г)  $b_1 \gg b_2 > b_3$ . Первая добавка действует значительно сильнее второй и третьей. Эффект совместного действия добавок мал, поэтому вторую добавку вводить нецелесообразно;

д)  $b_1$  или  $b_2 < 0$ ,  $b_3 < b_1$  и  $b_2$ . Добавку, имеющую отрицательное значение  $b$  вводить нецелесообразно;

е)  $b_3 \gg b_1$  и  $b_2$ . Наиболее важный вариант. Эффект от совместного влияния добавок больше, чем сумма эффектов от введения каждой добавки по отдельности. Эти добавки взаимно усиливают свое воздействие на свойство. Именно такие комбинации добавок необходимо искать и применять для легирования основы. Вполне очевидно, что такие добавки взаимно увеличивают растворимость в основе сплава.

Наблюдения показывают, что при введении третьего компонента в раствор основы с первым, основным компонентом, он оказывается эффективным в том случае, когда обладает высокой взаимной растворимостью в первой добавке, усиливая устойчивость твердого раствора основы и повышая прочность.

**Окончательный выбор состава сплава.** Комплексное легирование – это всегда компромиссная задача, направленная на оптимизацию целого ряда параметров, включая достижения максимума заданных свойств сплава, его технологичности и стоимости. При окончательном выборе состава сплава часто приходится решать альтернативные задачи, выбирая оптимальное сочетание, например, прочности и пластичности, прочности и технологичности, прочности и необходимого комплекса физических свойств и так далее.

**Оптимизация состава сплава.** После того, как выбран легирующий комплекс и на основе известных данных установлены допустимые пределы варьирования концентраций входящих в него элементов, необходимо определить окончательный и оптимальный состав сплава. Этот этап наиболее доступный для компьютерного эксперимента. Если имеется физическая модель



сплава, то предстоит построить математическую модель сплава, выработать алгоритм и программу решения задачи, провести необходимые расчеты и получить результат. На основе анализа результатов принимается окончательное решение о составе сплава. Для компьютерного эксперимента необходима база данных, прежде всего, для основы сплава, включающая данные по растворимости, коэффициентам распределения потенциальных легирующих элементов в основе, термодинамическим и физико-химическим свойствам.

Заключительные этапы разработки материала содержат практические мероприятия, составными элементами которых являются: опытные плавки сплавов, их механико-термическая обработка, отработка технологии получения конкретных изделий. На всех этих этапах проводятся испытания образцов (сплава) и определяются свойства. При получении заданного комплекса свойств на образцах и изделиях, целесообразно перейти к исследованию работоспособности изделий.

Таким образом, разработка нового материала занимает продолжительный период времени и требует значительных материальных и интеллектуальных ресурсов. Весьма важно, чтобы в распоряжении материаловедов находились химические элементы, используемые в качестве компонентов сплава, требуемого уровня чистоты.

Контрольные вопросы:

1. Что связывает атомы между собой?
2. Что образуют атомы?
3. Каковы причины возникновения химической связи?
4. Как атомы связаны между собой?
5. Что объединяет атомы?
6. Какая связь между атомами в молекуле?
7. Какой вид химической связи образуется между атомами?
8. Типы связей в конденсированных средах.
9. Потенциал межатомного взаимодействия
10. Что такое «генетический код» конденсированного состояния?
11. Закономерности формирования структуры и свойств материала.
12. Классификация металлов по структуре и проводимости
13. Классификация полупроводников по структуре и проводимости
14. Классификация диэлектриков по структуре и проводимости
15. Формирования зарядовых возбуждений в металлах.
16. Формирования зарядовых возбуждений в полупроводниках
17. Формирования зарядовых возбуждений в диэлектриках.

## **16. ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА**

### **16.1 Основные положения.**

Чистые вещества всегда привлекали внимание исследователей. Действительно, качества материалов определяются не только их теоретической атомно-кристаллической и электронной структурой, но и наличием в них примесей. Поэтому истинные механические, физические и физико-химические свойства веществ полностью проявляются и могут быть изучены только в состоянии материала высокой степени химической чистоты и, более того, в состоянии монокристалла. Например, редкие тугоплавкие металлы (Ti, Zr, Hf, W, Ta, Nb и др.) долго считались принципиально хрупкими. И только их очистка от примесей внедрения – кислорода, азота, водорода и углерода – до уровня менее 0,01 % показала, что они пластичны. Металлы высокой чистоты демонстрируют и уникальные свойства. Например, железо чистоты 99,99 % обладает высоким сопротивлением коррозии во влажной среде. Цинк (99,99999 %) не растворим в кислотах. Алюминий с чистотой 99,999 % имеет температуру рекристаллизации всего 300°C и является прекрасным антикоррозионным покрытием. Чистота веществ измеряется обычно в относительных единицах.

Единицами измерения чистоты для обычных веществ чаще всего используют процентное содержание (атомные – ат. %, массовые – просто знак %, без обозначения размерности); отношения масс (г/кг). Для более чистых веществ используют количество единиц примеси на миллион: атомные – *appt*, массовые – *ppm* (*part per million*). Следовательно,  $1 \text{ appt} = 1 \cdot 10^{-6} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ ат.}\%$ . Для особо чистых веществ используют единицы *ppb* – количество примеси на миллиард (*billion* в англо-американском варианте):  $1 \text{ ppb} = 1 \cdot 10^{-9} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ ат.}\%$ . Чистоту полупроводников часто выражают по количеству примесей на число атомов в кубическом сантиметре материала ( $\text{см}^{-3}$ ). В случае оценки степени чистоты по присутствующим в материале посторонним, примесным атомам, говорят о химической чистоте. Под *технически чистым* обычно понимают материал с концентрацией основного вещества на уровне 99,0–99,9 %. Для химических реактивов, выпускаемых промышленностью в *массовом масштабе*, определены следующие категории веществ:

- чистые вещества, обозначаемые буквой Ч (доля примесей порядка  $10^{-2}$  %);
- чистые для анализа – ЧДА (доля примесей  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  %);
- высокочистые – ВЧ или ХЧ (доля примесей  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  %);
- особо чистые – ОСЧ (доля примесей лимитируется на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  %).

Но, к сожалению, совершенно четких определений степени чистоты материалов нет и, скорее всего, быть не может. Чувствительность различных свойств вещества к содержанию отдельных химических примесей в образце, а также к характеру его микроструктуры неодинакова.

Примеси различных химических элементов при одном и том же уровне их содержания в образце неодинаково влияют на данное свойство. Каждая отрасль промышленности имеет свою меру требуемой чистоты. Граница высокой степени чистоты, да и само понятие чистоты изменяется по мере развития науки и техники. Прежде всего, оно смещается в сторону все более низких концентраций химических примесей. Так, рождение ядерной отрасли

потребовало выпуска в значительных количествах чистых редких металлов с содержанием примесей на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  % (100–1 ppm). Свойства полупроводников чувствительны к примесям на уровне  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  % ( $10^{11}$ – $10^{10}$  см<sup>-3</sup>).

Номенклатура материалов ядерной техники определилась из ядерно-физических свойств элементов: способности ядер к делению, сечения захвата нейтронов и способности материала к замедлению нейтронов. Повышенные требования к химической чистоте, прежде всего, проявились в связи с высокой чувствительностью их пластичности к примесям внедрения. Однако конструкционные материалы ядерной энергетики потребовали особой чистоты дополнительно по примесям, не оказывающим влияния на химические и механические свойства, но имеющим высокое сечение захвата нейтронов или сильно активирующимися долгоживущими изотопами. Например, природный минерал циркон (циркониевая руда) всегда содержит несколько процентов гафния. Химические свойства этих металлов настолько близки, что ученые 40 лет после открытия циркония не замечали в нем присутствия еще одного неизвестного элемента. В то же время эти металлы резко различаются по сечению захвата тепловых нейтронов. У циркония это 0,18 барн, у гафния – 115 барн. Поэтому природный цирконий надо очистить примерно в 1000 раз от унаследованного из руды гафния, чтобы ядерные свойства сплава стали равными чистому цирконю.

Современные требования к чистоте металлов (урана, плутония, лития, бериллия, циркония и др.) и других веществ (графита, воды, реактивов) находятся на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % по примесям В, Cd, Hf, Co, Gd, оказывающим влияние на нейтронофизические свойства, начиная с этих концентраций. Следовательно, у ядерной техники появилось качественно новое требование – чистота веществ по изотопному составу для удовлетворения ядерных свойств делящихся и конструкционных материалов. Чистота по изотопному составу материала является разновидностью химической чистоты. Влияние химически чужеродных примесей на свойства веществ сказывается, в конечном счете, через внесение ими дефектов в кристаллическую и электронную структуру. Но вещества всегда имеют и собственные дефекты: вакансии, междоузельные атомы, дислокации. Они также влияют на химические и особенно физические свойства. Так, бездислокационные материалы имеют высокую прочность. Но особенно велико влияние собственных дефектов в полупроводниках. Дислокации в твердотельных электронных приборах обычных микронных размеров приводят к их повышенному нагреву или высокому уровню шумов. В современных микросхемах с наноразмерными активными элементами (20–30 атомов на транзистор) наличие дислокаций вызывает их выход из строя. Вакансии, являясь электрически активными компонентами в полупроводниковых соединениях, во многих случаях оказывают основное влияние на их электрофизические свойства. Например, чистый нитрид галлия (GaN) – материал для оптоэлектронных приборов синего свечения –

невозможно получить *n*-типа проводимости из-за наличия большого количества термодинамически равновесных вакансий азота.

Методы глубокой очистки металлов являются конечной стадией в технологии их получения и, как правило, совмещаются с изготовлением поликристаллических, а часто и монокристаллических изделий различного назначения. При наличии в монокристаллах дефектов кристаллической структуры (точечных, линейных), говорят о *физической чистоте*. Проблемы получения совершенных кристаллов и глубокой химической очистки веществ неразрывно связаны. С одной стороны, существует прямая зависимость между степенью совершенства кристалла и уровнем содержащихся в нем примесей. В свою очередь, физическая чистота кристаллов в значительной степени зависит от химической чистоты, так как чем больше в материале примесных элементов, тем больше искажений в кристаллической решетке. Вещества, полученные в состоянии наибольшей химической чистоты, одновременно являются и совершенными монокристаллами. Все они выращены методом бестигельной зонной плавки

## 16.2 Требования к чистоте материалов

Чувствительность различных свойств вещества к содержанию отдельных химических примесей в образце, а также к дефектам его микроструктуры неодинакова. Поэтому, как отмечалось выше, в различных отраслях науки и техники существуют свои сложившиеся методы оценки уровня требуемой чистоты и не существует единой классификации веществ по степени их чистоты. С позиций материаловедения чистым следует считать такое вещество, которое находится в состоянии, когда его свойства определяются собственными дефектами, а роль химических примесей незначительна. С этой точки зрения граница чистоты какого-либо вещества, отвечающая определенному уровню концентрации отдельных химических примесей в образце, относительна. Граница эта связывается с конкретным свойством данного образца и имеет свои значения для каждого отдельного свойства, причем уровень содержания химических примесей, отвечающий этой границе, зависит также и от структурного состояния исследуемого образца.

Понятие «чистое вещество», с точки зрения материаловеда, может относиться к образцам с существенно различными уровнями концентрации химических примесей и изотопов, в зависимости от назначения материала и/или изделия из него. Необычно высокие требования к чистоте материалов были сформулированы в полупроводниковой промышленности ( $10^{-8}$ – $10^{-12}\%$ ). Для обеспечения работоспособности полупроводникового прибора концентрация неконтролируемых примесных атомов в материале должна быть на уровне концентрации собственных носителей тока (электронов, дырок). Концентрация собственных носителей при комнатной температуре в германии составляет  $1,95 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , а в кремнии –  $1,27 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Учитывая, что плотность атомов в германии и кремнии составляет  $\sim 5,0 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , то допустимая концентрация электрически активных неконтролируемых примесей должна быть для германия порядка  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ , а для кремния –  $10^{10} \text{ см}^{-3}$ .

По ряду примесей, не оказывающих заметного влияния на проводимость полупроводников (кислороду, углероду, азоту), допускается концентрация примесей выше указанных. В конкретных изделиях из полупроводниковых материалов требования по чистоте материала несколько различаются. В рядовых кремниевых интегральных схемах они находятся в интервале от  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> по кислороду до  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> по углероду. Однако в прецизионных микросхемах, например, в приборах с зарядовой связью, сегодня широко используемых для производства съемных носителей информации для цифровой техники, требования к содержанию и нейтральных (кислород), и изовалентных (углерод) примесей значительно выше. Связано это с тем, что любая примесь вносит дефекты структуры, вокруг которой образуется облако (кластер) уже из электрически активных примесей с концентрацией примерно на два порядка выше средней химической по объему.

Высокие требования по чистоте предъявляются при разработке материалов с заранее заданными свойствами для оптоэлектроники, твердотельной и обычной электроники, лазеров, сверхпроводниковой техники, в биотехнологии, при создании жаропрочных материалов космической и авиапромышленности, топлива и материалов для электрохимических элементов и др. Важную роль играет чистота компонентов при производстве сплавов редких металлов. Использование компонентов повышенной чистоты расширяет возможности легирования, увеличивая допускаемые предельные концентрации вводимых элементов.

Например, при образовании твердых растворов замещения и внедрения на основе таких тугоплавких металлов, как молибден и вольфрам, одновременно с упрочнением основы снижается пластичность. Это накладывает ограничение на концентрации легирующих элементов. При заданном уровне концентрации легирующего элемента (например, рения в вольфраме) повышение степени чистоты основы по примесям внедрения позволяет существенно повысить пластичность сплава при одновременном повышении сопротивления деформации и ползучести. Кроме того, использование более чистых компонентов сплавов делает их прецизионными, с меньшим разбросом физико-механических свойств. При дальнейших термомеханических обработках и *перделах* (закалке, отпуске, волочении, прокатке и др.) это повышает воспроизведение структурнофазового состава изделий и существенно снижает процент брака. Хорошо известно и то, что использование высокочистых компонентов повышает коррозионную стойкость сплавов.

### **16.3 Свойства сверхчистых материалов**

В последние годы достигнуты большие успехи в области создания и практического использования качественно новых материалов с особыми физическими свойствами и высокими эксплуатационными характеристиками. Эти успехи во многом определяются развитием физического металловедения и металлургии чистых металлов. Атомная энергетика и радиоэлектроника, полупроводниковая и космическая техника, электротехника — вот далеко не

полный перечень областей техники, развитие которых неразрывно связано с использованием чистых и сверхчистых металлов как в чистом виде, так и в качестве основы сплавов с необходимыми свойствами. Не случайно исследованиям и производству сверхчистых материалов уделяется большое внимание. Потребность в сверхчистых веществах, в том числе и в сверхчистых металлах, определяется также необходимостью установления их истинных свойств.

По мере повышения чистоты веществ не только изменяются известные их свойства, но и выявляются новые, ранее «завуалированные» примесями. В частности, достижения техники очистки привели практически ко второму рождению таких редких металлов, как вольфрам, молибден, ванадий, цирконий, бериллий и др. Одно из новых качеств некоторых чистых металлов с о.ц.к. и г.п.у. решетками — их высокая пластичность, обеспечивающая формовку различных изделий. Даже бериллий — представитель наиболее хрупких металлов, в высокочистом мелкозернистом состоянии обладает сравнительно высокой пластичностью при низких и сверхпластичностью при повышенных температурах. Другим примером, относящимся к этому же металлу, является достижение по мере его очистки от примесей высоких значений электропроводности при температуре жидкого азота (77 К), что позволяет отнести бериллий к разряду перспективных криопробников.

Сверхчистые металлы являются крайне необходимым объектом исследований природы влияния собственных, примесных и других дефектов на структурно-чувствительные свойства, что имеет большое значение для разработки количественной теории создания металлических материалов с заданными свойствами.

Существующие в настоящее время методы глубокой очистки веществ по природе эффекта, лежащего в основе каждого метода, можно разделить на две группы: химические и физико-химические методы. Химические методы разделения смесей веществ основаны на различии в константах равновесия или константах скоростей реакций с участием основного вещества и примесей. В физико-химических методах разделение основано на различии физико-химических свойств основы и примеси. К ним относят, например, кристаллизационные и дистилляционные методы, методы термодиффузии и ионного обмена, электрохимические.

Так как в основе методов рафинирования, рассмотренных в данной книге (плавка и дистилляция в вакууме, зонная перекристаллизация, электроперенос, отжиг в сверхвысоком вакууме), лежат преимущественно физические процессы (испарение и конденсация пара, кристаллизация, диффузия, электромиграция примесных ионов и др.). Некоторые авторы считают возможным отнести их к физическим методам рафинирования. В технологии получения чистых и сверхчистых металлов физические методы используются преимущественно на заключительных стадиях рафинирования, особенно в тех случаях, когда ставится задача получения сверхчистых металлов с совершенной кристаллической структурой.

Единой международной классификации веществ по степени их чистоты в настоящее время не существует, и смысл понятий «чистые», «особо чистые», «сверхчистые» вещества постоянно меняется по мере повышения их чистоты и совершенствования методов контроля. Принятая во многих странах классификация не отражает полностью истинное содержание основного компонента и учитывает лишь сумму определенного числа примесей. К разряду особо чистых веществ могут быть отнесены такие вещества, у которых суммарное содержание всех примесей не превышает  $10^{-3}$  —  $10^{-4}\%$ , а содержание основных (лимитируемых) примесей находится на уровне  $10^{-6}$  —  $10^{-7}\%$  и ниже.

В принципе можно учитывать особенности структурно-чувствительных свойств вещества при оценке его чистоты. Вещество является чистым в том случае, когда его данное свойство (или группа свойств) определяется атомно-кристаллической структурой и собственными дефектами, а роль примесных дефектов несущественна. Следует, однако, отметить, что при всей привлекательности такой принцип делает понятие «чистое вещество» относительным и ставит его в зависимость от рассматриваемых свойств.

Успехи в области рафинирования металлов тесно связаны с проблемой оценки степени чистоты. Методы количественного определения примесей в высокочистых металлах должны обладать высокой чувствительностью ( $<10^{-7}$ – $10^{-10}\%$ ), универсальностью по отношению к роду примесей, экспрессностью и достаточной экономичностью. Поскольку ни один из известных в настоящее время методов анализа одновременно не может удовлетворять всем указанным требованиям, на практике обычно применяется несколько методов, дополняющих друг друга.

#### **16.4 Чувствительность свойств сверхчистых металлов к примеси**

В общем случае следы примесей влияют в основном на такие свойства высокочистого вещества, как полигонизация и электрическое сопротивление. Например, несколько десятитысячных массового процента углерода в железе влияет на его пластичность, меди в алюминии – на температуру и скорость рекристаллизации. Метод измерения электросопротивления металлов при низких температурах, хотя и не прямой, широко используется для качественной регистрации очень малой суммы примесей. Наибольшую чувствительность к микропримесям проявляют электрофизические свойства полупроводниковых материалов.

Далее по чувствительности идут конструкционные и топливные материалы ядерной техники к чужеродным примесям и изотопам, сильно поглощающим нейтроны или сильно активирующимся с образованием долгоживущих изотопов. Ниже будут рассмотрены те физико-механические свойства важных для ядерной техники тугоплавких редких металлов, которые особенно чувствительны к примесям внедрения. Ниобий, как и его сплавы, является одним из самых распространенных жаропрочных и химически стойких

конструкционных материалов в ядерной энергетике, а также в авиационной и космической технике, в химической промышленности. Слитки ниобия технической чистоты (0,02% O; 0,03% N; 0,02% C) с твердостью по Бринелю 100–120 МПа хрупко разрушаются по границам зерен при ковке ниже 1000°C. При уменьшении содержания кислорода до 0,001–0,002% и азота до 0,004–0,005% (после электронно-лучевой плавки) ниобий пластичен, хорошо поддается обработке давлением, выдерживает 90 % обжатие в холодном состоянии. Слитки такого ниобия можно проковывать или прокатывать из них фольгу толщиной 10–15 мкм при 20°C без промежуточных отжигов.

Ванадий привлекает внимание технологов в связи с высокой коррозионной стойкостью в жидких металлах и других агрессивных средах, малым сечением захвата тепловых нейтронов, низкой плотностью, относительно высокой прочностью и пластичностью при умеренных температурах и, конечно, сравнительно большой распространенностью в земной коре. Однако ванадий активно взаимодействует с газами, а его свойства сильно зависят от содержания газовых и других примесей. Так, содержание кислорода, азота и углерода в количествах выше 0,1 % каждого приводит к полной потере ванадием пластических свойств. Некоторая хрупкость ванадия наблюдается уже при 0,05 % кислорода; при содержании его более 0,15 % ванадий разрушается при холодной деформации, а при 0,5 % кислорода холодная деформация невозможна. Пластичный ванадий должен содержать не более 0,015 % N. При понижении температуры прочность ванадия возрастает, пластичность уменьшается, особенно у загрязненного ванадия.

Вольфрам и молибден являются одними из важнейших металлов новой техники. Высокие температуры плавления, прочностные и упругие свойства, малые коэффициенты расширения и ряд других замечательных свойств вольфрама и молибдена наряду со сравнительно невысокой стоимостью производства обусловили их широкое применение. Молибден – достаточно технологичный материал и при технической степени чистоты. А вот вольфрам для получения возможности обработки давлением должен быть высокой или даже сверхвысокой чистоты.

Примеси кислорода, углерода, азота, серы, фосфора и кремния снижают пластичность вольфрама и повышают порог хладноломкости. Например, наличие в вольфраме 0,005–0,010 % кислорода приводит к образованию межкристаллитных оксидов, слабо связанных с матрицей. Это дает температуру хладноломкости на уровне 400–600 °C. Присутствие более чем 0,005 % углерода вызывает образование хрупких карбидов, ослабляющих прочность вольфрама и приводящих к его хрупкости при температуре ниже 300 – 500 °C.

Монокристаллы вольфрама диаметром 20–25 мм, содержащие тысячные доли процента углерода и кислорода и десятитысячные – азота и водорода, имеющие при 20 °C  $\sigma_B = 980$  МПа и  $\psi = 100$  %, можно прокатывать при 300–400°C с суммарной степенью деформации до 85 % и обжатии за один проход в 30 %; образцы на сжатие выдерживают осадку в 35 % при 20°C. Такой



монокристалл вольфрама может быть изогнут на  $180^\circ$  даже при температуре жидкого азота. Дальнейшее повышение чистоты монокристаллического вольфрама приводит к ослаблению зависимости предела текучести от температуры и даже к независимости его в области от  $-253$  до  $-269^\circ\text{C}$ .

### 16.5 Методы анализа высокочистых веществ

Развитие разнообразных областей химии, физики, радиоэлектроники, атомной энергетики, лазерной техники и других отраслей новой техники, в которых используются вещества высокой чистоты, неразрывно связано с применением высокочувствительных методов анализа металлов, неметаллов и их соединений, сплавов, интерметаллических соединений, люминофоров, мономерных и полимерных органических соединений и т. д. Самые незначительные примеси посторонних элементов или их соединений делают материалы непригодными для применения их в новой технике. Например, присутствие в специальных сплавах миллионных долей процента примесей некоторых элементов резко снижает их качество; незначительные посторонние включения делают многие металлы очень хрупкими, тогда как после тщательной очистки эти металлы становятся вязкими, ковкими и пластичными. Содержание в полупроводниковых материалах из особо чистых элементов и их соединений самых минимальных количеств посторонних элементов приводит к полной непригодности их для радиоэлектроники; так в кремнии и германии, применяемых в производстве электронных приборов, содержание посторонних примесей не должно превышать одного атома примеси на миллиард атомов кремния или германия.

Бурно развивающаяся новая техника потребовала быстрого совершенствования методов анализа. Однако классические методы анализа вследствие их малой чувствительности часто оказываются совершенно непригодными для определения малых количеств примесей. Возникшая проблема разработки методов определения ультрамалых количеств примесей оказалась практически разрешенной широким использованием разнообразных физических и физико-химических методов анализа: хроматографии, ионного обмена, экстракции, спектроскопии, люминесцентного анализа, полярографии, рентгенографии, масс-спектрометрии, радиометрических, кинетических и других методов анализа, основанных на применении прецизионных физических и физико-химических приборов.

Методы анализа высокочистых веществ разрабатывались в условиях непрерывного повышения требований к чистоте материалов. Поэтому в настоящее время существует много сверхчувствительных методов химического и физического анализа элементного состава материалов. По чувствительности первое место занимают масс-спектральный и радиоактивационный методы анализа. За ними следуют широко применяемые спектральный, спектрофотометрический и полярографический методы. Они обеспечивают определение количества и идентификацию вида примеси (ион,

молекула, комплекс, микрокристалл и т.д.), определяют атомный состав и фазовое состояние, место предпочтительного расположения примеси в структуре (тело зерна, граница зерна, дефекты структуры и др.). Для определения с большой точностью  $1 \cdot 10^{-4}$  % общего содержания примесей необходимо определять все примесные элементы с точностью порядка  $1 \cdot 10^{-6}$  %.

Необходимой чувствительностью обладают такие химические и физические методы, как колориметрия, флуориметрия и оптическая спектрометрия. Для очень многих элементов пригодна полярография и почти для всех элементов пригодны радиоактивационный и масс-спектрометрический методы анализа. Кратко приведем чувствительность некоторых методов: химический анализ позволяет определить концентрацию элемента в материале на уровне  $(10^{-3}-10^{-4})$  %; спектральный –  $(10^{-3}-10^{-5})$  %; химико-спектральный –  $(10^{-4}-10^{-6})$  %; хроматография – до  $10^{-6}$  %; масс-спектрометрия вторичных ионов –  $(10^{-5}-10^{-7})$  %; масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой –  $10^{-8}$  %; атомно-абсорбционная спектроскопия –  $10^{-8}$  %; лазерная флуоресценция –  $(10^{-7}-10^{-10})$  %. Когда чувствительности существующих методов элементного анализа недостаточно, или требуется экспрессность аналитического контроля, проводят интегральную оценку чистоты. Чаще всего это осуществляют, изучая отношение электросопротивления образцов при комнатной температуре к их электросопротивлению при температуре жидкого гелия  $\gamma = \rho_{298\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}$ . При этом методе анализа учитываются не только общее содержание примесей, но и влияние собственных дефектов.

### 16.6 Методы получения высокочистых веществ

Ранее было отмечено выше, что чистые вещества всегда производились в небольших количествах для научных целей. Становление и развитие ядерной отрасли промышленности впервые потребовало производства чистых металлов и прецизионных сплавов уже в крупнотоннажном масштабе. Задача была решена за счет появления тонких, специфических металлургических процессов, названных в последствии ядерными технологиями. Последующее совершенствование созданной технологии чистых редких и рассеянных элементов позволило металлургам перейти к созданию промышленного производства материалов авиационной и космической техники, твердотельной электроники.

Очистка представляет собой результат намеренного перераспределения примеси в одну фазу, а очищаемого материала – в другую, с последующим механическим разделением этих двух фаз. Для получения такого перераспределения необходимо, чтобы атомы очищаемого элемента и примеси по-разному взаимодействовали с окружающими их атомами в одной или двух фазах. Производя изменения в связях атомов, ионов или молекул – изменяя среду, фазовое состояние, химические соединения – можно усилить это взаимодействие, чтобы распределение элементов изменилось в благоприятную сторону. Согласно существующей классификации все используемые в

настоящее время методы глубокой очистки веществ по природе эффекта, лежащего в их основе, можно разделить на две группы: *химические и физико-химические*. В химических методах разделение основано на различии в химическом взаимодействии вещества основы и примеси с каким-либо дополнительным компонентом системы. К химическим методам относят: кристаллизацию из водных растворов, в том числе с применением соосаждителей или комплексообразователей; сорбцию, ионный обмен, экстракцию; синтез металлоорганических соединений, избирательное окисление – восстановление примесей, электролиз расплавленных солей, химические транспортные реакции с применением транспортирующего газа и т. п.

Химические методы глубокой очистки веществ основаны на различии в константах равновесия или скоростей реакций основного компонента и примеси с химически активным реагентом. При этом примесь переводится в растворимые или, наоборот, нерастворимые соединения избирательным окислением, образованием галогенидов или металлоорганических соединений. Полученная более чистая фракция отделяется и затем восстанавливается до чистого элемента. Наибольшее распространение химические методы находят на стадии очистки исходных веществ. Однако только химические методы не дают максимальных результатов по глубине очистки. Поэтому продукты химических реакций приходится разделять дополнительно на основании различия физических свойств этих продуктов.

Физические операции, дополняющие процесс химической очистки, обычно основаны на различии в распределении элементов между несмешивающимися фазами или в скоростях диффузии частиц, образовавшихся после химической обработки смеси очищаемого элемента и его примесей. В физических методах разделение основано на различии физикохимических свойств основы и примеси. К ним относятся: *кристаллизация из расплавов, дистилляционные методы, ректификация, кристаллизация из паровой фазы, термодиффузия, отжиг в глубоком вакууме* и т. п.

Очистка вещества в виде химического соединения дает большую свободу действий, чем очистка уже полученного металла. В металлическом состоянии все атомы фактически окружены атомами металла, что создает мало возможностей для изменения взаимодействия атомов примеси с атомами очищаемого элемента, например, путем введения малых количеств других элементов. Поэтому получение особо чистых материалов осуществляется в несколько стадий: сначала проводится глубокая очистка промежуточных соединений, получаемых из концентратов руды, на финише – окончательная очистка (рафинирование) восстановленных из этих чистых соединений химических элементов.

Применительно к металлам борьба с примесями начинается уже на стадии обогащения рудного сырья и получения концентратов. Для *цветных металлов* содержание основного элемента *доводится до 50–90 %*. Для редких металлов это могут быть единицы процентов и менее. Эффективными методами

предварительного обогащения в металлургии являются: сортировка по крупности и/или форме кристаллов; гравитационное обогащение (промывка); флотационное обогащение; магнитное или электростатическое обогащение.

Затем на стадии разложения (вскрытия) концентратов методами гидро- и пирометаллургии идет дальнейшее отделение примесных элементов через образование соединений (оксидов, галогенидов) извлекаемого металла со специально вводимыми элементами. Выбор метода вскрытия зависит от прочности минералов. Для мало прочных минералов применяют гидromеталлургические методы вскрытия – растворение концентратов в кислотах или щелочах. Более прочные концентраты вскрываются пирометаллургическими методами – сплавлением с активными флюсами при высокой температуре с последующим выщелачиванием водой. Далее приступают к более глубокой очистке, сначала – химических соединений, затем – индивидуальных химических элементов. Совокупность методов такой очистки делится на следующие типы:

- методы, основанные на разной растворимости химических соединений, включающие кристаллизацию солей из растворов, жидкостную экстракцию (извлечение) с применением органических экстрагентов, направленную и зонную перекристаллизацию из расплавов, селективное осаждение;
- сорбционные методы, включающие адсорбцию, ионный обмен, хроматографию;
- методы восстановления соединений (окислов, галогенидов) до металлов, включающие водородное восстановление, карбо- и металлотермию, электролиз;
- методы, основанные на различной летучести соединений или самих элементов, включающие дистилляцию (испарение жидкости + конденсация), сублимацию (испарение твердого тела + конденсация), ректификацию (разгонка жидких веществ);
- методы, основанные на различной термостойкости соединений, – химические транспортные реакции, использующие или термическую диссоциацию соединений, или диспропорционирование субсоединений (соединений пониженной валентности);
- методы финишного рафинирования собственно химических элементов, включающие: дистилляцию, зонную перекристаллизацию, многократную переплавку (например, дуговую, электроннолучевую, лазерную) в глубоком вакууме, выращивание монокристаллов.

### **16.7 Получение сверхчистых металлов**

Высокочистые химические соединения находят свое самостоятельное применение в науке и промышленности. Однако наибольшее приложение на практике все же находят конструкционные материалы. Таковыми чаще всего являются сплавы металлов. Поэтому в технологии чистых веществ важнейшим направлением является получение свободных сверхчистых металлов, да и других элементов Периодической системы.

Любой метод получения элементарного металла из его соединения требует проведения некоторой химической реакции. Это может быть *термическое разложение, электроосаждение или химическое восстановление*. При термическом разложении летучего соединения оно разлагается с выделением свободного металла и другого газа. Этот метод дает хорошие результаты по чистоте, но не всегда экономически эффективен и экологически чист. Электроосаждение металла – результат электрохимической реакции между ионами металла и электронами, поступающими из нерасходуемого электрода. Метод нашел широчайшее распространение, но часто не обеспечивает сверхвысокую степень чистоты.

Химическое восстановление – процесс, в котором соединение металла реагирует с материалом (восстановителем) с образованием свободного металла и другого химического соединения. Метод очень широко применяется для получения сверхчистых металлов. Для обеспечения общей чистоты в ходе всего процесса необходимо использование высокочистых реагентов, защита получаемого металла от загрязнений, вносимых тиглем или реакционным сосудом. Эффективное использование химического восстановления при приготовлении высокочистых металлов требует, чтобы полученные в результате реакции металл и соединение находились в различных фазах.

При приготовлении металлов высокой чистоты наиболее часто в качестве восстановителей применяют водород, углерод, алюминий, натрий, магний, кальций, цинк, редкоземельные элементы. Водород имеет много преимуществ перед другими восстановителями, так как легко доводится до очень высокой степени чистоты. Получаемый электролизом технический газ до глубокого уровня очищают, пропуская через нагретую до 400 °С мембрану из палладия.

Углерод высокой чистоты получают термическим разложением или неполным сжиганием предварительно очищенных газообразных углеводородов. Благодаря доступности углерод играет значительную роль в получении многих чистых металлов. Такие металлы, как натрий, кальций и магний, могут быть получены электролизом расплавленных солей, а затем дополнительно глубоко очищены дистилляционными методами. Так как практическое применение химических процессов восстановления очень обширно, то роль их на стадии приготовления высокочистых металлов будет иллюстрирована несколькими примерами.

*Водородное восстановление.* Из большого числа примеров восстановления различных соединений водородом можно привести промышленные процессы производства элементарных германия и кремния полупроводниковой чистоты. Металлические германий и кремний приобретают свои полезные свойства, только находясь в состоянии высокой чистоты.

Полупроводниковый германий получают восстановлением его твердого диоксида чистым водородом; до этого двуокись германия получается гидролизом дважды дистиллированной водой очищенного ректификацией тетраоксида германия. Полученный таким путем металл не обладает максимальной чистотой, но он может быть дополнительно очищен *зонной*

плавкой. Кремний был, есть и будет в обозримом будущем основным материалом микроэлектроники. Практически все интегральные микросхемы изготавливаются из эпитаксиальных структур на монокристаллических пластинах кремния. Пластины нарезают из монокристаллов кремния, выращиваемых в основном по методу Чохральского, или, для особо ответственных изделий или приборов специального назначения – методом *бестигельной зонной плавки* (БЗП).

Исходным материалом для получения монокристаллов служит особо чистый поликристаллический кремний, который должен иметь плотную мелкокристаллическую структуру, без больших пор и с прочным сцеплением кристаллитов. Для БЗП исходным материалом служат круглые калиброванные стержни поликристаллического кремния с максимально гладкой поверхностью. Потребность мировой промышленности в поликристаллическом кремнии с указанными требованиями (а это десятки тысяч тонн в год), на 90% обеспечивает метод водородного восстановления трихлорсилана  $\text{SiHCl}_3$ , предварительно глубоко очищаемого ректификацией.

*Восстановление магнием и кальцием.* Применимость как кальция, так и магния для получения многих других металлов из их соединений была установлена много лет тому назад. Высокая реакционная способность этих металлов, высокая степень чистоты, с которой они могут быть получены, простота обращения с этими металлами обусловили их применение при промышленном производстве большого числа редких металлов. Например, металлический уран высокой чистоты получают восстановлением его из тетрафторида урана. Тетрафторид урана смешивают с гранулированным металлическим магнием и загружают в металлический цилиндр – химическую бомбу, футерованную изнутри огнеупорным материалом. Загрузку в бомбе также накрывают слоем огнеупора, а саму бомбу закрывают металлической крышкой – фланцем, привинчивающимся болтами. Полностью собранная бомба схематически изображена на рис. 16.1.

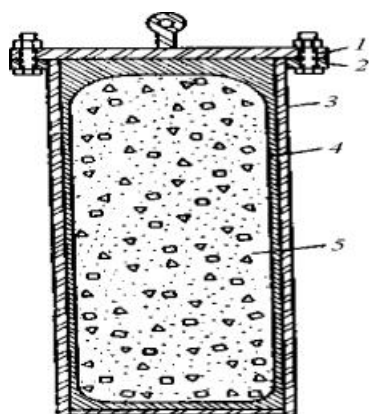


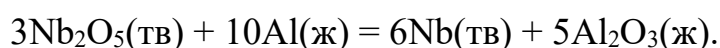
Рис. 16.1. Поперечное сечение бомбы для магнетермического восстановления тетрафторида урана: 1 – крышка; 2 – фланец; 3 – стенка бомбы (стальная труба); 4 – огнеупорная футеровка; 5 – шихта (смесь  $\text{UF}_4$  и  $\text{Mg}$ ).

Бомбу устанавливают по верхний фланец в печь и нагревают. При нагреве начинается экзотермическая реакция с образованием металлического урана и шлака – фторида магния. При стехиометрическом составе шихты металл и шлак получают в жидком состоянии. Так как жидкие металл и шлак не

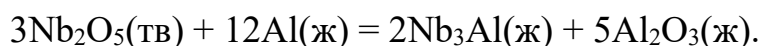
смешиваются и обладают большой разницей удельных весов, то они расслаиваются. После охлаждения слиток чистого металла извлекают из бомбы и направляют на дальнейшую обработку. Металлический уран, полученный восстановлением в бомбе, имеет чистоту порядка 99,98.

*Восстановление соединений металлов натрием.* Натрий использовали для приготовления металлов с момента получения его в металлическом состоянии, т. е. уже около 200 лет тому назад. Натрий может быть получен в очень чистом виде дистилляцией. Однако высокая химическая активность натрия сильно усложняет сохранение его чистоты. Сегодня основным промышленным способом производства высокочистого тантала является восстановление натрием фтортанталата калия. При этом тантал получается в виде тонкого порошка – сферических гранул диаметром от 1 до 100 мкм. Порошок легко отмывается от водорастворимых продуктов реакции – KF и NaF. Далее порошок тантала разделяют на фракции (классифицируют) по крупности частиц и пускают в основном на производство конденсаторов большой удельной емкости. Оставшийся металл прессуют методами порошковой металлургии для образования компактного продукта, пригодного для изготовления объемных изделий и выплавки слитков. Восстановление натрием тетрахлоридов гафния и циркония позволяет в настоящее время выпускать эти металлы в промышленном масштабе с чистотой, допускающей обработку давлением и применение в атомной энергетике.

*Алюминотермия.* Под этим термином понимают восстановление соединений металлов алюминием. Процесс очень широко используется на практике. Для ядерной энергетике этим методом получают ниобий и ванадий из их пентоксидов в вакуумной бомбе с конструкцией, аналогичной описанной для магниетермии урана. Особенностью процесса здесь является то, что количество алюминия берется с 10 %-ным избытком против стехиометрии реакции получения чистого металла:



Связано это с тем, что энтальпии стехиометрической реакции не хватает для расплавления металлических ниобия или ванадия. Получающиеся смеси порошков металлов и оксида алюминия разделять очень трудно. Введение алюминия с избытком 10% приводит к тому, что восстановление пентоксидов идет до более легкоплавкого, чем чистый металл, интерметаллида  $\text{Nb}_3\text{Al}$  по реакции:



После охлаждения из бомбы извлекается слиток интерметаллида, не только свободный от частиц оксида алюминия, но и более чистый по кислороду, чем металл, получаемый по стехиометрической реакции. Объясняется это явление тем, что при высоких температурах, наряду с реакцией образования твердой трехоксида алюминия, идет образование парообразного монооксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что и приводит к дополнительной очистке от кислорода. Окончательно

высокочистый металл получают электронно-лучевой переплавкой интерметаллида в глубоком вакууме, где отгоняется избыток алюминия и остатки кислорода.

### **Контрольные вопросы.**

1. Перечислите основные этапы выбора материалов.
2. Дайте анализ параметров и режимов работы материалов в реакторе.
3. В чем состоит анализ конструкции, технологии изготовления и обработки деталей?
4. Дайте классификацию материалов по энергии межатомной связи и по структуре.
5. Зачем нужна классификация материалов по назначению?
6. Что такое конструкционные материалы?
7. Что такое функциональные материалы?
8. Каковы требования к свойствам материалов?
9. Каковы основные характеристики материалов?
10. Как классифицируются свойства материалов?
11. Перечислите основные механические свойства материалов и их единицы измерения.
12. Перечислите физические свойства материалов и их единицы измерения.
13. В чем состоит синтез сплавов?
14. Чем определяется выбор основы сплава?
15. Какие существуют теоретические представления о выборе легирующих элементов?
16. Что такое растворимость и коэффициент распределения легирующего элемента в основе?
17. Дайте классификацию легирующих элементов по  $\alpha$  и  $k_r$ .
18. Сформулируйте принципы выбора легирующего комплекса.
19. Почему необходимо комплексное легирование?
20. Как проводить выбор состава, изготовление и апробацию сплава?

## **17. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

### **17.1 Общие сведения.**

«Функциональные материалы» – это материалы, обладающие определенным уровнем физико-химических и механических свойств, которые в совокупности обеспечивают использование этих материалов в качестве рабочего элемента или детали в определенном устройстве, приборе или конструкции. Под термином «Функциональные материалы» понимают широкий класс веществ, которые используются в самых разнообразных областях современной жизни: от микроэлектроники до космических исследований и обладают вполне определенными, желательно настраиваемыми, физическими и химическими свойствами. К таким материалам, в частности, могут быть отнесены композиты, сплавы,



полимерные соединения. Создание оптимального материала требует усиления или подавления каких-либо свойств в уже имеющемся материале («*тюнинг*») и невозможно без привлечения современных экспериментальных и теоретических подходов. Для понимания процессов, приводящих к появлению тех или иных свойств конкретного вещества, надо знать его атомную структуру, которую можно назвать «*фотографией*» последствий взаимодействия различных элементов структуры к моменту ее окончательного формирования. Имея такую «*фотографию*», можно целенаправленно менять свойства материала.

Для получения информации об атомной структуре широко используются дифракционные методы, оптическая спектроскопия, электронная микроскопия и другие. Несмотря на то что к настоящему времени эти экспериментальные методы хорошо развиты, обойтись без привлечения теоретических (модельных) представлений, как правило, не удастся. Продолжим аналогию с фотографией: на черно-белом снимке бывает сложно понять, какого цвета тот или иной объект. С другой стороны, теоретические методы дают возможность «предсказывать» изменение структуры и свойств вещества, например, при изменении внешних условий или при введении примесей в матрицу основного вещества.

В последние годы для моделирования свойств материалов широкое применение нашли методы квантовой механики (в более узком смысле методы квантовой химии). Во времена Н.Бора, В.Гейзенберга, Э.Шредингера, П.Дирака можно было «посчитать» лишь условно простые объекты, например, атом водорода, в лучшем случае атом гелия. Качественный скачок произошел в результате изменения подходов к проблеме многочастичных систем внутри самой квантовой механики - была создана теория функционала плотности, за что в 1998 году В.Кон и Д.Попл получили Нобелевскую премию по химии. И, кроме того, экспоненциально выросла производительность компьютеров.

В цикле работ сотрудников ЛНФ имени И.М.Франка и Института физики имени В.А.Фока, получившем вторую премию ОИЯИ (Объединенный институт ядерных исследований, г.Дубна, РФ) за 2012 год, расчетные и экспериментальные методы объединены для анализа свойств нескольких типов функциональных материалов. В первой его части изучаются не вполне обычные вещества, которые называют металлическими стеклами, представляющие собой, как правило, многокомпонентные сплавы с аморфной атомной структурой. Подобного рода объекты в виде тонких пленок или фольг были синтезированы впервые в середине прошлого века, однако долгое время оставались малодоступны для исследования по причине высокой стоимости и сложности изготовления. Ближе к концу XX века удалось синтезировать массивные образцы металлических стекол, которые обнаружили

выдающиеся физические характеристики по сравнению с обычными поликристаллическими сплавами. Зачастую они имеют очень высокие механические свойства (прочность, износостойкость), коррозионную стойкость, электрическую проводимость и теплопроводность (в отличие от «ординарных» силикатных стекол), а в некоторых случаях и интересные магнитные свойства.

В связи с широкими перспективами использования металлических стекол в качестве функциональных материалов назрела настоятельная необходимость подробного исследования их структуры и свойств. Проведенные исследования в основном были посвящены изучению так называемых аморфных сталей - металлических стекол, основным компонентом которых является железо. Эксперименты по дифракции нейтронов позволили изучить атомную структуру металлических стекол и предложить интерпретацию их физических свойств на основе методов квантовой механики.

Использование аналогичного подхода (нейтронный эксперимент плюс квантовая теория) позволило получить серию интересных результатов в отношении веществ совершенно иного структурного класса - кристаллов. В качестве объектов использовались сложные оксиды никеля и ванадия, демонстрирующие структурный полиморфизм и широко применяющиеся в электрохимических и каталитических приложениях. Под пресс эксперимента и теории попал и так называемый циркон,  $ZrSiO_4$ , полиморфы которого активно используются в различных областях индустрии, таких как ядерная энергетика, микроэлектроника, топливные элементы, гетерогенный катализ. Детальное знание структуры и причин наблюдаемых фазовых превращений в этих соединениях необходимо для управления их физическими свойствами. Однако зачастую даже определение структуры трудновыполнимо в силу всякого рода дефектов и сосуществования при одних и тех же условиях нескольких фаз. В этом случае приходится прибегать к комплементарным методам, таким, например, как рамановское рассеяние, спектры которого могут служить индикатором появления/исчезновения той или иной фазы при определенных условиях. В свою очередь, интерпретация рамановских спектров - весьма нетривиальная задача, решение которой в немалой степени зависит от правильно выбранной теоретической модели. В отношении всех соединений были использованы методы теории функционала плотности, подобные тем, которые применялись к металлическим стеклам. В результате проведенных исследований были выявлены механизмы наблюдавшихся фазовых превращений и предложены возможные пути улучшения их технологических характеристик. В целом следует отметить, что использованный подход оказался чрезвычайно плодотворным и универсальным, он с успехом может быть применен к исследованию конденсированных сред различной

природы. Можно не сомневаться, что в дальнейшем подобный симбиоз теории и эксперимента позволит моделировать свойства материалов и синтезировать их по мере необходимости.

## 17.2 Электрические материалы

**Общие сведения о проводниках.** Проводниками электрического тока могут служить твёрдые тела, жидкости и газы. *Твёрдыми проводниками* являются металлы, металлические сплавы и некоторые модификации углерода. К *жидким проводникам* относятся расплавленные металлы и различные электролиты. Механизм прохождения тока по металлам в твёрдом и жидком состояниях обусловлен движением свободных электронов, вследствие чего их называют проводниками с электронной проводимостью, или проводниками первого рода. Электролитами, или проводниками второго рода, являются растворы (в основном водные) кислот, щёлочей и солей, а также расплавы ионных соединений. Прохождение тока через такие проводники связано с переносом ионов, в результате чего состав электролита постепенно изменяется, а на электродах выделяются продукты электролиза. Все *газы* и *пары*, в том числе и металлов, при низких напряжённостях электрического поля проводниками не являются. Если напряжённость электрического поля выше некоторого значения, обеспечивающего начало ударной ионизации, то газ может стать проводником, обладающим электронной и ионной электропроводностями. Сильно ионизированный газ называется *плазмой*. В настоящее время не существует общепринятой классификации проводниковых материалов, поэтому их можно классифицировать по различным признакам. Возможная схема классификации проводников по составу, свойству и техническому назначению показана на рис. 17.1.

**Материалы высокой проводимости.** К этой группе материалов принято относить проводники с удельным электрическим сопротивлением в нормальных условиях не более  $10^{-7}$  Ом·м. Наиболее распространёнными из них являются медь и алюминий.

*Медь и ее преимущества:*

- 1) малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь);
- 2) достаточно высокая механическая прочность;
- 3) удовлетворительная в большинстве случаев стойкость к коррозии (интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах);
- 4) хорошая обрабатываемость – прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку с толщиной до тысячных долей миллиметра;
- 5) относительная лёгкость пайки и сварки.

После получения медь, предназначенную для электротехнических целей, подвергают электролитической очистке. Методом холодной протяжки получают твёрдотянутую медь (маркируется МТ), которая в результате

наклёпа имеет высокий предел прочности при растяжении. После отжига медь получается мягкая (маркируется ММ), с меньшей прочностью, с большим коэффициентом удлинения и более высокой удельной проводимостью. Стандартная медь в отожжённом состоянии при 20°C имеет удельное сопротивление  $1,7241 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .



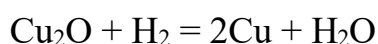
Рисунок 17.1 Классификация электропроводящих материалов

*Марки меди.* В качестве проводникового материала используют медь М1 и М0. Здесь маркировка по содержанию примесей. М1 содержит 99,90% основного металла, причём на долю кислорода должно приходиться не более 0,08%. При повышенном содержании кислорода заметно ухудшаются механические и технологические свойства меди, затрудняется пайка и лужение. Лучшими механическими свойствами обладает медь М0 (99,95% основного металла, кислорода не свыше 0,02%). Из меди М0 может быть изготовлена наиболее тонкая проволока.

*Специальные сорта меди.* В электровакуумной технике применяют специальные сорта меди, не содержащие кислорода. Их получают из электролитической меди, переплавленной в защитной атмосфере восстановительного газа СО. Выделяющийся при нагревании меди кислород вступает в реакцию с закисью углерода и удаляется в виде углекислого газа. Эта медь содержит 99,97% основного металла. Ещё более чистой является вакуумная медь, выплавленная в вакуумных индукционных печах в графитовых тиглях при остаточном давлении газа порядка  $10^{-3}$  Па. Она содержит 99,99% основного металла. Свободная от кислорода медь по механической прочности и электрической проводимости мало отличается от электролитической меди, переплавленной обычным способом. Её существенное преимущество – высокая пластичность.

*Свойства меди.* Удельная проводимость меди весьма чувствительна к наличию примесей. Так, при содержании в меди 0,5% примеси Zn, Cd или Ag удельная проводимость её снижается на 5%. При том же содержании Ni, Sn или Al удельная проводимость меди падает на 25 ... 40%. Ещё более сильное влияние оказывают примеси Be, As, Fe, Si или P, снижающие её удельную проводимость на 55% и более. В то же время присадки многих металлов повышают механическую прочность и твёрдость меди, как в холоднотянутом, так и в отожжённом состояниях.

Недостатком меди является её подверженность атмосферной коррозии с образованием окисных и сульфидных плёнок. Скорость окисления быстро возрастает при нагревании, однако прочность сцепления окисной плёнки с металлом невелика. Вследствие окисления медь не пригодна для слаботочных контактов. Металлическое отслаивание и термическое разложение окисной плёнки вызывает повышенный износ медных контактов при больших токах. Значительное влияние на механические свойства меди оказывает водород. После водородного отжига твёрдость меди может уменьшиться в несколько раз. Разрушительное действие водорода сказывается особенно сильно в присутствии кислорода в технической меди в виде закиси  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Водород, легко проникая в глубь металла при повышенных температурах, вступает в реакцию:



Давление образующегося в металле водяного пара из-за незначительной скорости диффузии его может достигать нескольких тысяч атмосфер. Это приводит к образованию микротрещин, нарушающих вакуумную плотность материала и придающих ему хрупкость и ломкость. В производстве это явление называют «водородной болезнью». В меди, содержащей менее 0,001% кислорода, «водородной болезни» практически нет.

*Применение меди.* Медь применяют в электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов в гальванотехнике. Медные ленты используют в качестве экранов кабелей. Твёрдую медь употребляют в тех случаях, когда необходимо обеспечить особенно высокую механическую прочность, твёрдость и сопротивляемость истиранию, например, для изготовления неизолированных проводов. Если требуется хорошая гибкость и пластичность, а предел прочности на растяжение не имеет существенного значения, то предпочтительнее мягкая медь (например, для монтажных проводов). Кроме того, медь используют для изготовления фольгированного гетинакса и применяют в микроэлектронике в виде осаждённых на подложки плёнок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

**Алюминий.** Вторым по значению после меди проводниковым материалом является алюминий. Удельное сопротивление алюминия в 1,6 раза больше удельного сопротивления меди, но алюминий в 3,5 раза легче меди. Недостатком алюминия является его низкая механическая прочность (в 3 раза меньше прочности меди).

*Марки алюминия.* Для электротехнических целей используют алюминий технической чистоты АЕ, содержащий не более 0,5% примесей. Изготовленная из алюминия АЕ и отожжённая при температуре  $350 \pm 20^{\circ}\text{C}$  проволока обладает удельным сопротивлением при 20 С не более  $2,8 \cdot 10^{-8}$  Ом · м. Алюминий высокой чистоты А97 (не более 0,03% примесей) применяют для изготовления алюминиевой фольги, электродов и корпусов электролитических конденсаторов. У алюминия особой чистоты А999 примеси не превышают 0,001%. Чистоту его контролируют по значению остаточного удельного сопротивления при температуре жидкого гелия, которое не должно превышать  $4 \cdot 10^{-12}$  Ом·м.

Разные примеси в различной степени снижают удельную проводимость алюминия. Примеси, не образующие твёрдых растворов с алюминием, мало влияют на электрическую проводимость, а примеси, образующие твёрдый раствор, заметно снижают её. Закалка увеличивает сопротивление алюминия в присутствии тех примесей, которые увеличивают свою растворимость при нагревании. При температуре жидкого азота алюминий по значению удельного сопротивления почти сравнивается с медью, а при ещё более низких температурах становится даже лучше её. Поэтому перспективно использование алюминия в качестве криопроводника.

*Поверхность алюминия.* Алюминий активно окисляется и покрывается тонкой плёнкой оксида с большим электрическим сопротивлением. Эта плёнка предохраняет алюминий от коррозии, но создаёт большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов, что делает невозможным пайку алюминия обычными методами.

Поэтому для пайки алюминия применяют специальные пасты-припой, а в микротехнологии – ультразвуковую сварку. Более толстый слой оксида, который выдерживает сравнительно высокие напряжения, получают с помощью электрохимической обработки алюминия. Оксидная изоляция очень прочна: слой толщиной 0,03 мм имеет пробивное напряжение порядка 100 В, а толщиной 0,04 мм – около 250 В.

Из оксидированного алюминия изготавливают различные катушки без дополнительной междувитковой и междуслойной изоляции. Недостатками оксидной изоляции является её ограниченная гибкость (особенно при большой толщине) и заметная гигроскопичность (в тех случаях, когда не требуется большой нагревостойкости, её покрывают лаком).

На практике большое значение имеет вопрос защиты от гальванической коррозии в местах контакта алюминия и меди. Если область контакта подвергается воздействию влаги, то возникает местная гальваническая пара с довольно высоким значением ЭДС. Полярность этой пары такова, что ток

направлен от алюминия к меди, вследствие чего алюминиевый проводник может быть сильно разрушен коррозией. Поэтому места соединения медных проводников с алюминиевыми должны быть защищены от влаги (покрыты лаком и т.п.).

Плѐнки алюминия широко используют в интегральных микросхемах в качестве контактов и межсоединений. Нанесение плѐнок на кремниевые подложки обычно производят методами испарения и конденсации в вакууме. Преимущества алюминия как контактного материала состоят в том, что этот материал легко напыляется, обладает хорошей адгезией к кремнию и слою изоляции из  $\text{SiO}_2$ , широко используемой в полупроводниковых интегральных схемах, обеспечивает хорошее разрешение при фотолитографии, хороший омический контакт с кремнием.

**Сверхпроводящие материалы.** Явление сверхпроводимости при криогенных температурах достаточно широко распространено в природе. Сверхпроводимостью обладают 26 металлов. Большинство из них являются сверхпроводниками с критическими температурами перехода в сверхпроводящее состояние ниже 4,2 К. В этом заключается одна из причин того, что большинство сверхпроводящих металлов для электротехнических целей применить не удаётся. Ещё 13 элементов проявляют сверхпроводящие свойства при высоких давлениях. Среди них такие полупроводники, как кремний, германий, селен, теллур, сурьма и др. Явление сверхпроводимости возникает в тех случаях, когда электроны проводимости (находящиеся вблизи уровня Ферми) притягиваются друг к другу. Притяжение электронов возможно только в среде, содержащей положительно заряженные ионы, поле которых

ослабляет силы отталкивания между электронами. Притягивающиеся друг к другу электроны образуют пары, называемые *куперовскими*. Образование куперовских пар проиллюстрировано на рис. 17.2.

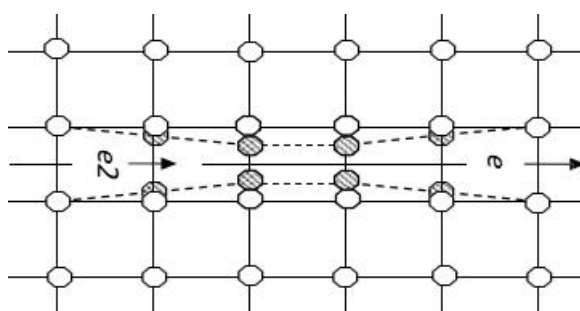


Рисунок 17.2 Схема образования электронных пар в сверхпроводнике

Электрон, пролетая между положительными ионами решѐтки, электростатическими силами притягивает к себе ближайшие ионы. В окрестности траектории движения электрона локально возрастает плотность положительного заряда. Второй электрон, движущийся за первым,

притягивается этим положительным зарядом повышенной плотности. В результате за счёт взаимодействия с решёткой между электронами 1 и 2 возникает притяжение – образуется куперовская пара.

Поскольку силы притяжения невелики, эти парные образования постоянно распадаются и образуются снова. Следует заметить, что сверхпроводимостью не обладают металлы, являющиеся наилучшими проводниками при нормальных условиях. К ним относятся золото, медь, серебро. Малое сопротивление этих материалов указывает на слабое взаимодействие электронов с решёткой. Такое слабое взаимодействие не создаёт вблизи абсолютного нуля достаточного меж-электронного притяжения, способного преодолеть кулоновское отталкивание. Поэтому и не происходит их переход в сверхпроводящее состояние.

Кроме чистых металлов сверхпроводимостью обладают многие интерметаллические соединения и сплавы. Общее количество известных на данный момент сверхпроводников составляет около 2000.

**Магнитные свойства сверхпроводников.** Важнейшая особенность сверхпроводников состоит в том, что внешнее магнитное поле совершенно не проникает в толщу образца, затухая в тончайшем слое. Силовые линии магнитного поля огибают сверхпроводник. Это явление, получившее название эффекта Мейснера, обусловлено тем, что в поверхностном слое сверхпроводника при его внесении в магнитное поле возникает круговой незатухающий ток, который полностью компенсирует внешнее поле в толще образца. Глубина, на которую проникает магнитное поле, обычно составляет  $10^{-7} \dots 10^{-8}$  м. Таким образом, сверхпроводники по магнитным свойствам являются *идеальными диамагнетиками* с магнитной проницаемостью  $\mu=0$ . Как всякие диамагнетики, сверхпроводники выталкиваются из магнитного поля. При этом эффект выталкивания выражен так сильно, что можно удерживать груз в пространстве с помощью магнитного поля. Состояние сверхпроводимости может быть разрушено, если напряжённость магнитного поля превысит некоторое критическое значение.

**Применение сверхпроводников.** Одно из главных применений сверхпроводников связано с получением сверхсильных магнитных полей. Широки перспективы применения сверхпроводников в измерительной технике. Сверхпроводящие элементы позволяют регистрировать очень тонкие физические эффекты, измерять с высокой точностью и обрабатывать большое количество информации.

**Сплавы высокого сопротивления.** Сплавами высокого сопротивления называют проводниковые материалы, у которых значения  $\rho$  в нормальных условиях составляют не менее  $3 \cdot 10^{-7}$  Ом·м. Их применяют при изготовлении электроизмерительных приборов, образцовых резисторов, реостатов и электронагревателей. Среди большого количества материалов для указанных целей наиболее распространёнными в практике являются сплавы на медной основе – манганин и константан, а также хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы. *Манганин* – сплав на медной основе для



электроизмерительных приборов и образцовых резисторов. Манганин имеет желтоватый оттенок, хорошо вытягивается в тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм. Для получения малого и высокой стабильности сопротивления во времени манганин подвергают термической обработке – отжигу при 350 ... 550°C в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой при комнатной температуре.

*Константан* – сплав меди и никеля. Константан хорошо поддаётся обработке; его можно протягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганина.

Константан применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает 400...450°C. При нагреве до достаточно высокой температуры на поверхности константана образуется плёнка окисла, которая обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, без особой изоляции между витками, если только напряжение между соседними витками не превышает 1 В. Таким образом изготавливают, например, реостаты. Для окисления константановой проволоки требуется быстрый (не более 3 с) нагрев до температуры 900°C с последующим охлаждением на воздухе.

*Хромоникелевые сплавы* (нихромы) используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и т.д. Высокая жаростойкость нихрома объясняется стойкостью этого сплава к окислению на воздухе при высоких температурах. Стойкость при высоких температурах на воздухе объясняется близкими значениями температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их окисных плёнок. Поэтому последние не растрескиваются и не отделяются от сплава. Срок службы нагревательных элементов можно увеличить, если заделать спирали в твёрдую инертную среду типа глины- шамота, предохраняющую их от механических воздействий и затрудняющую доступ кислорода. Окисные плёнки на поверхности нихрома имеют небольшие и стабильные в широком интервале температур контактные сопротивления даже при малых контактных усилиях. Благодаря этому тонкая пластичная нихромовая проволока используется для изготовления миниатюрных высокоомных переменных резисторов с хорошими техническими характеристиками.

**Сплавы для термопар.** В силу простоты изготовления большинство термопар изготавливают из металлических компонентов. Наиболее часто применяют:

- копель (56% Cu и 44% Ni);
- алюмель (95% Ni, остальные – Al, Si и Mn);
- хромель (90% Ni и 10% Cr);
- платинородий (90% Pt и 10% Rh).

Термопары можно использовать для измерения следующих температур:

- платинородий – платина до 1600°C;
- медь – константан и медь – копель до 350°C;

- железо – константан, железо – копель и хромель – копель до 600°C;
- хромель – алюмель до 900 – 1000°C.

Из применяемых в практике термопар наибольшую термоэдс при данной разности температур имеет термопара хромель– копель.

**Неметаллические проводящие материалы.** Наряду с металлами и металлическими сплавами в качестве резистивных, контактных и токопроводящих элементов достаточно широко используются различные композиционные материалы, некоторые окислы и проводящие модификации углерода. Как правило, эти материалы имеют узкоспециализированное назначение.

*Углеродистые материалы.* Среди твёрдых неметаллических проводников наиболее широкое применение в электротехнике получил *графит* – одна из форм чистого углерода. Наряду с малым удельным сопротивлением ценными свойствами графита являются значительная теплопроводность, стойкость ко многим химически агрессивным средам, высокая нагревостойкость, лёгкость механической обработки. Для производства электроугольных изделий используют природный графит, антрацит и пиролитический углерод.

*Композиционные проводящие материалы.* Композиционные материалы представляют собой механическую смесь проводящего наполнителя с диэлектрической связкой. Путём изменения состава и характера распределения компонентов можно в достаточно широких пределах управлять электрическими свойствами таких материалов. Особенностью всех композиционных материалов является частотная зависимость проводимости и старение при длительной нагрузке. В ряде случаев заметно выражена нелинейность электрических свойств. В качестве компонентов проводящей фазы используют металлы, графит, сажу, некоторые окислы и карбиды. Функции связующего вещества могут выполнять как органические, так и неорганические диэлектрики.

Среди многообразия комбинированных проводящих материалов наибольшего внимания заслуживают *контактолы и керметы*. Контактолы, используемые в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей, представляют собой маловязкие или пастообразные полимерные композиции. В качестве связующего вещества в них используют различные синтетические смолы (эпоксидные, фенол-формальдегидные, кремний-органические и др.). Токопроводящим наполнителем являются мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением обеспечивается введением растворителей (ацетон, спирт и т.д.).

*Керметами* называют металлодиэлектрические композиции с неорганическим связующим. Они предназначены для изготовления тонкоплёночных резисторов.

*Проводящие материалы на основе окислов.* Подавляющее большинство чистых окислов металлов в нормальных условиях является хорошими диэлектриками. Однако при неполном окислении (при нарушении стехиометрического состава за счёт образования кислородных вакансий), а

также при введении некоторых примесей проводимость окислов резко повышается. Такие материалы можно использовать в качестве контактных и резистивных слоёв. Наибольший практический интерес в этом плане представляет *двуокись олова*. Тонкие слои двуокиси олова обладают высокой оптической прозрачностью в видимой и инфракрасной частях спектра. Сочетание высокой электропроводности и оптической прозрачности позволяет использовать двуокись в качестве прозрачных проводящих слоёв.

Кроме двуокиси олова, высокой электрической проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра обладают плёнки окиси индия  $In_2O_3$ . Они имеют аналогичное применение.

### 17.3 Полупроводники и их свойства.

К полупроводникам относятся материалы с электронно-дырочной проводимостью, удельное сопротивление которых при нормальной температуре находится между значениями удельного сопротивления проводников и диэлектриков. Основной особенностью полупроводников является значительная зависимость их свойств от различных внешних факторов: температуры, освещения, электрического и магнитного полей, внешнего давления и т.д. В отличие от металлов полупроводники в широком диапазоне температур имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления. В энергетических спектрах полупроводников имеется область запрещённых энергий, в которой не может быть электронных состояний. Разрешённые состояния образуют разрешённые энергетические зоны выше и ниже области запрещённых энергий. Верхнюю из разрешённых зон, полностью заполненную электронами при абсолютном нуле, называют валентной зоной. За ней следует запрещённая зона, а следующая разрешённая зона – зона проводимости. Она пуста при абсолютном нуле и имеет электроны проводимости (частично заполнена) при температуре отличной от нуля. Упрощённая энергетическая диаграмма полупроводника изображена на рис. 17.3. В собственном полупроводнике уровень Ферми  $W_F$  находится в середине запрещённой зоны.  $W_n$  – дно зоны проводимости,  $W_v$  – потолок валентной зоны. Между этими зонами  $W_v$  и  $W_n$  находится запрещённая зона  $\Delta W$ . В отличие от металлов, где свободные электроны существуют всегда, в полупроводниках электроны, чтобы стать свободными, должны преодолеть запрещённую зону и попасть в зону проводимости. Свойства полупроводников очень сильно зависят от содержания примесей, даже в малых количествах. От наличия примеси зависит не только величина проводимости, но и характер её температурной зависимости.

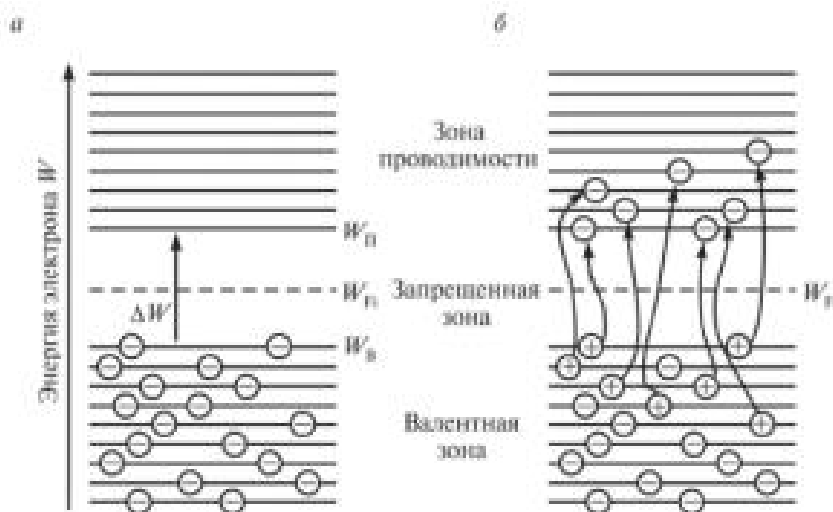


Рисунок 17.3 Энергетическая диаграмма собственного полупроводника при температуре:  
а)  $T=0\text{K}$ ; б)  $T= 300\text{K}$

**Собственные полупроводники** – это полупроводники, в которых можно пренебречь влиянием примесей на электропроводность при данной температуре ввиду их малого количества. В них отсутствуют легирующие элементы, которые вводят на этапе выращивания кристалла для обеспечения нужной величины удельного сопротивления.

**Примесные полупроводники**, или легированные – это полупроводники, содержащие донорные или акцепторные атомы или стехиометрически избыточные атомы в количестве, сравнимом с количеством собственных носителей заряда. Количеством примесей в полупроводниках и положением примесных уровней в запрещённой зоне существенно определяются кинетические явления в полупроводниках, в том числе величина и тип проводимости, а также оптические свойства полупроводниковых материалов.

**Примеси в полупроводниках** – это инородные атомы, растворённые в полупроводниках. Примеси в полупроводниках либо замещают в кристаллической решётке атомы основного вещества, образуя твёрдые растворы замещения, либо располагаются в междоузлиях, образуя твёрдые растворы внедрения. Электрическая активность примеси характеризуется в основном числом и распределением связей атома примеси с соседними атомами полупроводника. Например, в полупроводниковых кристаллах со структурой типа алмаза (алмаз, Si, Ge) акцепторами являются элементы III группы периодической системы Менделеева (атомы которых устанавливают связь только с тремя из четырёх окружающих их атомов и вызывают появление дырки), а донорами – элементы V группы (у которых после установления связей со всеми четырьмя соседними атомами остаётся один свободный электрон). Энергия ионизации примесных атомов III и V групп в Si и Ge близки к 0,01 эВ, поэтому при комнатных температурах такие примеси почти полностью ионизированы. При малых концентрациях примеси

создают локализованные энергетические уровни, расположенные в запрещённой зоне (примесные уровни). В зависимости от того, мало или сравнимо с шириной запрещённой зоны расстояние от примесного уровня до ближайшей разрешённой зоны, различают мелкие и глубокие примесные уровни. При больших концентрациях уровни сливаются, образуя примесные зоны, примыкающие к разрешённым зонам (такие полупроводники называются сильнолегированными). При изготовлении полупроводниковых приборов для создания р-n-переходов нужной конфигурации иногда приходится локально перекомпенсировать примесь одного типа (например, акцепторную) примесью другого типа (донорной), чтобы создать слой материала требуемого типа проводимости.

В полупроводниковых соединениях типа  $A^{III}B^V$  или  $A^{II}B^{VI}$  однозначно активными акцепторами являются атомы элементов, имеющие степень окисления на единицу меньше, чем компонент А или В, а донорами – атомы элементов, имеющие степень окисления на единицу больше, чем А или В. Например, в GaAs акцепторами служат атомы элементов II группы, а донорами – атомы элементов VI группы, атомы элементов IV группы – амфотерно активные примеси: атом Ge, замещающий атом Ga, – донор, а замещающий атом As, – акцептор. Концентрация носителей заряда положительно зависит от температуры. Следовательно, и удельная электропроводность полупроводника зависит от температуры. Температурная зависимость удельной электропроводности схематично легированного полупроводника (не в масштабе) показана на рис. 17.4.

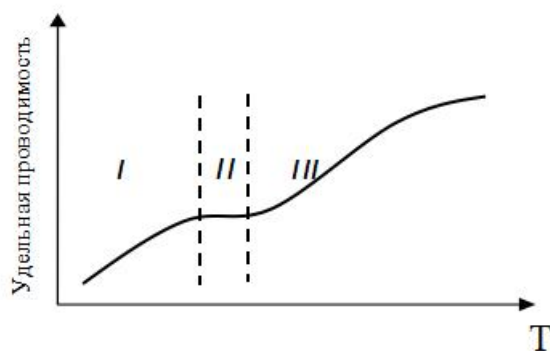


Рисунок 17.4. Температурная зависимость удельной электропроводности легированного полупроводника:

*I* – участок примесной проводимости; *II* – отсутствия термогенерации; *III* – примесной и собственной проводимости

Участок *I* графика соответствует термогенерации неосновных носителей заряда от примесных атомов, так как они ионизируются при меньших температурах, чем собственные атомы. На участке *II* все примесные атомы ионизированы, а ионизация собственных атомов ещё не началась, поэтому нет роста электропроводности. На участке *III* происходит ионизация собственных

атомов полупроводника и рост концентрации основных носителей заряда, что приводит к дальнейшему росту удельной электропроводности.

При увеличении температуры изменяется и подвижность носителей, которая уменьшается в результате увеличения рассеяния на тепловых колебаниях решётки. Но изменение подвижности незначительно по сравнению с изменением концентрации носителей, и поэтому она не играет практически роли в изменении удельной электропроводности при нагревании и охлаждении.

#### 17.4 Диэлектрики, физические процессы и свойства.

**Поляризация диэлектриков.** *Поляризацией* называют состояние диэлектрика, характеризующееся наличием электрического момента у любого элемента его объёма. Различают поляризацию, возникающую под действием внешнего электрического поля, и спонтанную, существующую в отсутствие поля. Поляризация в некоторых случаях возникает и под действием механических напряжений. Способность различных материалов поляризоваться в электрическом поле характеризуется *относительной диэлектрической проницаемостью*:

$$\varepsilon = \frac{C_d}{C_0}$$

где  $C_d$  – ёмкость конденсатора с данным диэлектриком;  $C_0$  – ёмкость того же конденсатора в вакууме. *Абсолютную диэлектрическую проницаемость* диэлектрика следует определять как произведение:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{диэ}}$$

где  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума). Поляризация сопровождается появлением на поверхности диэлектриков связанных электрических зарядов, уменьшающих напряжённость поля внутри вещества. Количественной характеристикой поляризации служит поляризованность диэлектрика. *Поляризованность*  $P$  – векторная физическая величина, равная отношению электрического момента  $dp$  элемента диэлектрика к объёму  $dV$  этого элемента и выражаемая в Кл/м<sup>2</sup>:

$$p = \frac{dp}{dV} \quad (17.3)$$

Поляризованность однородного плоского диэлектрика в равномерном электрическом поле равна поверхностной плотности связанных зарядов. Для большинства диэлектриков в слабых электрических полях поляризованность пропорциональна напряжённости поля:

$$p = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E = \varepsilon_0\chi E, \quad (17.4)$$

где  $\chi$  – диэлектрическая восприимчивость.

В изотропных диэлектриках направления векторов  $P$  и  $E$  совпадают. В сильных электрических полях нарушается линейная зависимость между поляризованностью и напряжённостью поля.

Различают следующие виды поляризации.

*Электронная поляризация* представляет собой деформацию и упругое смещение электронных облаков атомов и ионов. Схема атомов в отсутствие и при наличии электрического поля показана на рис.17.5. Время установления электронной поляризации ничтожно мало (около  $10^{-15}$  с). Поэтому электронная поляризация проявляется при всех частотах, вплоть до  $10^{14} \dots 10^{16}$  Гц. Электронная поляризация наблюдается у всех видов диэлектриков. Поляризуемость частиц при электронной поляризации не зависит от температуры, а диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  уменьшается с повышением температуры в связи с расширением и уменьшением числа частиц в единице объёма.

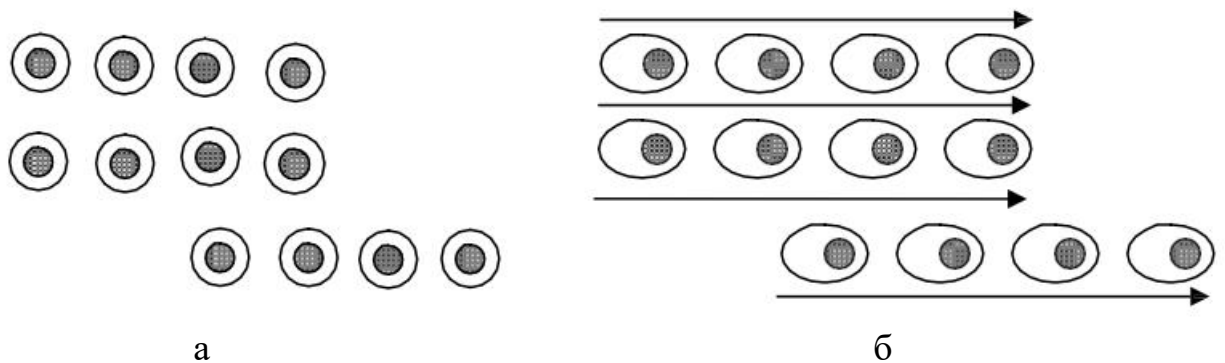


Рисунок 17.5. Атомы (а) в отсутствие электрического поля и (б) при наложении поля

*Ионная поляризация* характерна для твёрдых тел с ионным строением и обусловлено смещением ионов на расстояния, меньшие периода решётки. Смещению ионов под действием поля препятствуют упругие силы химической связи. Смещение двух разноименно заряженных ионов приводит к появлению элементарного электрического момента. Сумма всех таких элементарных моментов, приходящихся на единицу объёма, определяет ионный вклад в поляризованность диэлектрика.

С повышением температуры расстояния между ионами вследствие теплового расширения материала увеличиваются. В большинстве случаев это сопровождается ослаблением сил упругой связи и возрастанием поляризованности диэлектрика. Время установления ионной поляризации – порядка  $10^{-13}$  с.

*Дипольно-релаксационная поляризация* отличается от электронной и ионной тем, что дипольные молекулы, находящиеся в хаотическом тепловом движении, частично ориентируются под действием поля (рис.17.6), что и является причиной поляризации.



Рисунок 17.6 Расположение дипольных молекул без поля (а) и при наложении электрического поля (б)

Дипольно-релаксационная поляризация возможна, если молекулярные силы не мешают диполям ориентироваться вдоль электрического поля. С увеличением температуры молекулярные силы ослабевают, что должно усиливать дипольно-релаксационную поляризацию. Однако в то же время возрастает энергия теплового движения молекул, что уменьшает ориентирующее влияние поля

Поворот диполей в направлении поля в вязкой среде требует преодоления некоторого сопротивления, а потому дипольно-релаксационная поляризация связана с потерями энергии и нагревом диэлектрика. В вязких жидкостях сопротивление поворотам молекул настолько велико, что в высокочастотных полях диполи не успевают ориентироваться в направлении поля, и дипольно-релаксационная поляризация уменьшается с увеличением частоты приложенного напряжения. Дипольно-релаксационная поляризация свойственна полярным жидкостям; этот вид поляризации может наблюдаться также и в твёрдых полярных органических веществах.

*Ионно-релаксационная поляризация* наблюдается в ионных диэлектриках с неплотной упаковкой ионов, например, в неорганических стёклах, и в некоторых кристаллических веществах. В этом случае слабо связанные ионы вещества под воздействием внешнего электрического поля среди хаотических тепловых переброгов получают избыточные переброгов в направлении поля и смещаются на расстояния, превышающие постоянную решётки. После снятия электрического поля ионы постепенно возвращаются к центрам равновесия, т.е. этот механизм можно отнести к релаксационной поляризации.

**Токи смещения и электропроводность диэлектриков.** Поляризационные процессы смещения любых зарядов в веществе, протекая во времени до момента установления и получения равновесного состояния, обуславливают



появление *поляризационных токов*, или *токов смещения*, в диэлектриках. Токи смещения упруго связанных зарядов при электронной и ионной поляризациях настолько кратковременны, что их обычно не удаётся зафиксировать прибором. При постоянном напряжении токи смещения, меняя своё направление, проходят только в периоды включения и выключения напряжения. При переменном напряжении они имеют место в течение всего времени нахождения материала в электрическом поле. Наличие в технических диэлектриках небольшого числа свободных зарядов, а также инжекция их из электродов приводят к возникновению небольших *токов сквозной электропроводности* (или сквозных токов). Таким образом, полная плотность тока в диэлектрике, называемого *током утечки*, представляет собой сумму плотностей токов смещения и сквозного:

$$J_{ут} = J_{см} + J_{скв} \quad (17.5)$$

Плотность тока смещения определяется скоростью изменения вектора электрического смещения (индукции)  $D$ :

$$J_{см} = \frac{dD}{dt} \quad (17.6)$$

После завершения процессов поляризации через диэлектрик проходит только сквозной ток. Проводимость диэлектрика при постоянном напряжении определяется по сквозному току, который сопровождается выделением и нейтрализацией зарядов на электродах. При переменном напряжении активная проводимость определяется не только сквозным током, но и активными составляющими поляризационных токов. В большинстве случаев электропроводность диэлектриков ионная, реже – электронная. Сопротивление диэлектрика, заключённого между двумя электродами, при постоянном напряжении можно вычислить по формуле:

$$R_{диэл} = \frac{U}{I_{ут} - \sum I_{поля}}, \quad (17.7)$$

где  $\sum I_{поля}$  – суммарный ток, вызванный поляризацией диэлектрика.

Электропроводность диэлектриков зависит от их агрегатного состояния, а также от влажности и температуры окружающей среды. При длительной работе под напряжением сквозной ток через твёрдые или жидкие диэлектрики с течением времени может уменьшаться или увеличиваться. Уменьшение сквозного тока со временем говорит о том, что электропроводность материала была обусловлена ионами посторонних примесей и уменьшалась за счёт электрической очистки образца. Увеличение тока со временем свидетельствует об участии в нём зарядов, которые являются структурными элементами самого материала, и о протекающем в диэлектрике необратимом процессе старения под напряжением, способным постепенно привести к разрушению – *пробой* диэлектрика.

**Пробой диэлектриков.** Диэлектрик, находясь в электрическом поле, может потерять свойства изоляционного материала, если напряжённость поля

превысит некоторое критическое значение. Явление образования проводящего канала в диэлектрике под действием электрического поля называют пробоем. Минимальное приложенное к диэлектрику напряжение, приводящее к его пробую, называют пробивным напряжением  $U_{пр}$ . Предпробойное состояние диэлектрика характеризуется резким возрастанием тока, отступлением от закона Ома в сторону увеличения проводимости. Формально за пробивное принимают такое напряжение, при котором  $dI/dU \rightarrow \infty$ , т.е. дифференциальная проводимость становится бесконечно большой (рис.17.7).

Значение пробивного напряжения зависит от толщины диэлектрика  $h$  и формы электрического поля, обусловленной конфигурацией электродов и самого диэлектрика. Поэтому оно характеризует не столько свойства материала, сколько способность конкретного образца противостоять сильному электрическому полю. Для сравнения свойств различных материалов более удобной характеристикой является электрическая прочность. Электрической прочностью называют минимальную напряжённость однородного электрического поля, приводящую к пробую диэлектрика:

$$E_{пр} = \frac{U_{пр}}{h}. \quad (17.8)$$

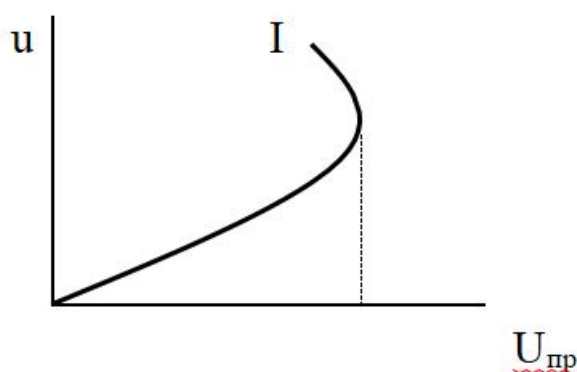


Рисунок 17.7. Вольт-амперная характеристика диэлектрика

Если пробой произошёл в газообразном диэлектрике, то благодаря высокой подвижности молекул пробитый участок после снятия напряжения восстанавливает свои электрические свойства. В противоположность этому пробой твёрдых диэлектриков заканчивается разрушением изоляции. Однако разрушение материала можно предупредить, ограничив нарастание тока при пробое допустимым пределом. Пробой диэлектриков может возникать в результате чисто электрических, тепловых, а в некоторых случаях и электрохимических процессов, обусловленных действием электрического поля.

*Пробой твёрдых диэлектриков.* У твёрдых диэлектриков может наблюдаться три основных механизма пробоя:

- 1) электрический;
- 2) тепловой;

### 3) электрохимический.

Каждый из указанных механизмов пробоя может иметь место в одном и том же материале в зависимости от характера электрического поля, в котором он находится, – постоянного или переменного, импульсного, низкой или высокой частоты; времени воздействия напряжения; наличия в диэлектрике дефектов, в частности закрытых пор; толщины материала; условий охлаждения и т.д.

**Классификация диэлектриков.** По выполняемым функциям диэлектрики можно подразделить на электроизоляционные и конденсаторные материалы (пассивные диэлектрики) и управляемые материалы (активные диэлектрики). Электроизоляционные материалы используют для создания электрической изоляции, которая окружает токоведущие части электрических устройств и отделяет друг от друга элементы схемы или конструкции, находящиеся под различными электрическими потенциалами.

Применение диэлектриков в конденсаторах позволяет получать требуемые значения ёмкости, а в некоторых случаях обеспечивает определённый характер зависимости этой ёмкости от внешних факторов. Диэлектрик конденсатора может запасать, а потом отдавать в цепь электрическую энергию (ёмкостный накопитель). Иногда конденсатор используют для разделения цепей постоянного и переменного токов, для изменения угла фазового сдвига и т.д. Некоторые диэлектрики применяют как для создания электрической изоляции, так и в качестве конденсаторных материалов (например, слюда, керамика, стекло, полистирольные и другие плёнки). Тем не менее требования к электроизоляционным и конденсаторным материалам существенно различаются. Если от электроизоляционного материала требуется невысокая относительная диэлектрическая проницаемость и большое удельное сопротивление, то диэлектрик конденсатора, наоборот, должен иметь повышенную  $\epsilon$  и малое значение  $\text{tg}\delta$ . Роль диэлектрика в конденсаторе также нельзя считать активной, но конденсатор уже является функциональным элементом в электрической схеме. Конденсаторы с управляемыми (активными) диэлектриками могут быть использованы для усиления сигналов по мощности, создания различных преобразователей, элементов памяти, датчиков ряда физических процессов и генерации колебаний. В классификационной схеме управляемые диэлектрики, в свою очередь, подразделены по принципу управления.

**Активные диэлектрики.** Активными называют диэлектрики, свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий и использовать эти воздействия для создания функциональных элементов электроники. Активные диэлектрики позволяют осуществить генерацию, усиление, модуляцию электрических и оптических сигналов, запоминание или преобразование информации. По мере наращивания сложности электронной аппаратуры и перехода к функциональной электронике роль и значение активных материалов при решении важнейших научных и технических задач непрерывно возрастают.

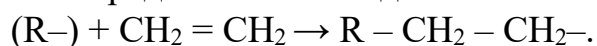
К числу активных диэлектриков относят сегнето-, пьезо- и пиро-электрики; электреты; материалы квантовой электроники; жидкие кристаллы; электро-, магнито- и акустооптические материалы; диэлектрические кристаллы с нелинейными оптическими свойствами и др. Свойствами активных диэлектриков могут обладать не только твёрдые, но также жидкие и даже газообразные вещества (например, активная среда газовых лазеров). По химическому составу это могут быть органические и неорганические материалы. По строению и свойствам их можно подразделить на кристаллические и аморфные, полярные и неполярные диэлектрики. Ряд материалов проявляет свою активность лишь благодаря наличию в них спонтанной или устойчивой остаточной поляризации. Однако поляризованное начальное состояние не является обязательным условием проявления активности материала при внешних воздействиях. Строгая классификация активных диэлектриков, охватывающая многие отличительные признаки этих материалов, оказывается весьма затруднительной. К тому же резкой границы между активными и пассивными диэлектриками не существует. Один и тот же материал в различных условиях его эксплуатации может выполнять либо пассивные функции изолятора или конденсатора, либо активные функции управляющего или преобразующего элемента.

**Строение и свойства полимеров.** Реакции образования полимеров. Подавляющее большинство органических материалов, используемых для изготовления электрической изоляции, относится к группе полимеров. Полимерами называют высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа структурно повторяющихся звеньев – *мономеров*.

Реакцию образования полимера из мономеров называют полимеризацией. В процессе полимеризации вещество может переходить из газообразного или жидкого состояния в состояние весьма густой жидкости или твёрдое. Реакция полимеризации не сопровождается отщеплением каких-либо низкомолекулярных побочных продуктов; при этой реакции полимер и мономер характеризуются одинаковым элементным составом. Полимеризация соединений с двойными связями, как правило, протекает по цепному механизму. Для начала цепной реакции необходимо, чтобы в исходной инертной массе зародились активные частицы. В цепных реакциях одна активная частица вовлекает в реакцию тысячи неактивных молекул, образующих длинную цепь. Первичными активными центрами являются свободные радикалы и ионы.

*Радикалы* – это части молекулы, образующиеся при разрыве электронной пары и содержащие неспаренный электрон (например, метил  $\text{CH}_3\cdot$ , фенил  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ , этиловая группа  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  и т.д.). Образование первоначальных радикалов и ионов может происходить под действием теплоты, света, различных ионизирующих излучений, специально вводимых катализаторов. Рассмотрим в качестве примера полимеризацию этилена ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ), который в нормальных условиях находится в газообразном состоянии. Предположим, что инициатором полимеризации является некоторый свободный радикал  $\text{R}\cdot$ , который, имея свободную валентность, обладает большой реакционной способностью. Такой

радикал присоединяется к молекуле этилена, раскрывая двойную связь, и тем самым превращает её в новый радикал со свободной валентной связью на конце:



Образовавшийся комплекс очень активен и, в свою очередь, способен присоединить новую молекулу с образованием более длинного радикала. Реакция полимеризации продолжается до тех пор, пока не произойдёт обрыв полимерной цепочки. В реакционной системе вблизи от растущей полимерной цепи может оказаться другой свободный радикал или другая растущая полимерная цепь. Тогда происходит их соединение друг с другом, и полимерная цепь прекращает дальнейший рост.

*Линейные и пространственные полимеры.* В зависимости от пространственной структуры макромолекул полимеры делят на два основных типа – линейные и пространственные. В линейных полимерах макромолекулы представляют собой цепочечные последовательности повторяющихся звеньев. При этом отношение длины молекулы к её поперечным размерам очень велико и может быть порядка 1000.

В пространственных полимерах макромолекулы связаны в общую сетку, что приводит к неограниченному возрастанию молекулярной массы, которая характеризует уже не отдельную макромолекулу, а некоторую область полимера. В таких пространственно-структурированных материалах отдельные макромолекулы теряют индивидуальность. Поэтому иногда пространственные полимеры называют полимерными телами.

Между свойствами линейных и пространственных полимеров имеются существенные различия. Как правило, линейные полимеры сравнительно гибки и эластичны, большинство из них при умеренном повышении температуры легко размягчаются и расплавляются. Пространственные полимеры обладают большей жёсткостью, расплавление их происходит при высоких температурах, а многие из них до достижения температуры плавления разрушаются химически (сгорают, обугливаются и т.п.). В связи с этими свойствами линейные полимеры в практике называют *термопластичными* материалами, а пространственные – *терморезистивными*.

Благодаря слабому межмолекулярному взаимодействию линейные полимеры в большинстве случаев обладают способностью набухать и растворяться в подходящих по составу растворителях с образованием вязких растворов, из которых затем получают прочные плёнки и волокна. Пространственные полимеры с трудом поддаются растворению, а значительная часть из них нерастворима. Типичными пространственными полимерами являются фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, сильно вулканизированный каучук (эбонит, эскапон).

**Ситаллы** – это стеклокристаллические материалы, получаемые путём почти полной стимулированной кристаллизации стёкол специально подобранного состава. Они занимают промежуточное положение между обычными стёклами и керамикой. Недостатком стёкол считается процесс местной кристаллизации – расстекловывание, приводящее к появлению

неоднородности и ухудшению свойств стеклянных изделий. Если в состав стёкол, склонных к кристаллизации, ввести одну или несколько добавок веществ, дающих зародыши кристаллизации, то удаётся стимулировать процесс кристаллизации стекла по всему объёму изделия и получить материал с однородной микрокристаллической структурой.

Технология получения ситалла состоит из нескольких операций. Сначала получают изделие из стекломассы теми же способами, что и из обычного стекла. Затем его подвергают чаще всего двухступенчатой термической обработке при температурах 500 ... 700°С и 900 ... 1100°С. На первой ступени происходит образование зародышей кристаллизации, на второй – развитие кристаллических фаз. Содержание кристаллических фаз к окончанию технологического процесса достигает порядка 95%, размеры оптимально развитых кристаллов составляют 0,05 ... 1 мкм. Изменение размеров изделий при кристаллизации не превышает

1...2%. Таким образом, ситаллы отличаются от стёкол тем, что в основном имеют кристаллическое строение, а от керамики – значительно меньшим размером кристаллических зёрен.

Кристаллизация стекла может быть обусловлена фотохимическими и каталитическими процессами. В первом случае центрами кристаллизации служат мельчайшие частицы металлов (серебра, золота, меди, алюминия и др.), выделяющиеся из соответствующих окислов, входящих в состав стекла, под влиянием облучения с последующей термообработкой для проявления изображения. Для инициирования фотохимической реакции обычно используют ультрафиолетовое излучение. При термообработке происходит образование и рост кристаллитов вокруг металлических частиц. Одновременно при проявлении материал приобретает определённую окраску. Стеклокристаллические материалы, получаемые таким способом, называют фотоситаллами. Если облучать не всю поверхность изделия, а лишь определённые участки, то можно вызвать локальную кристаллизацию в заданном объёме. Закристаллизованные участки значительно легче растворяются в плавиковой кислоте, нежели примыкающие к ним стеклообразные области. Это позволяет травлением получать в изделиях отверстия, выемки и т.п.

Технология изготовления ситаллов упрощается, если в качестве катализаторов кристаллизации использовать соединения, ограниченно растворимые в стекломассе или легко кристаллизующиеся из расплава. К числу таких соединений относятся  $TiO_2$ ,  $FeS$ ,  $B_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ , фториды и фосфаты щелочных и щёлочно - земельных металлов. При каталитической кристаллизации необходимость в предварительном облучении отпадает. Получаемые при этом стеклокристаллические материалы называют термоситаллами. По внешнему виду ситаллы представляют собой плотные материалы белого и от светло-бежевого до коричневого цвета. Они отличаются повышенной механической прочностью, могут иметь как очень маленький, так и большой коэффициент линейного расширения, высокую теплопроводность и

удовлетворительные электрические характеристики.

Многие ситаллы обладают высокой химической стойкостью к действию сильных кислот (кроме HF) и щелочей. Доступность сырья и простая технология обеспечивают невысокую стоимость изделий. По техническому назначению ситаллы можно подразделить на *установочные и конденсаторные*. Установочные ситаллы широко используют в качестве подложек гибридных интегральных микросхем и дискретных пассивных элементов (например, тонкоплёночные резисторы), деталей СВЧ-приборов и некоторых типов электронных ламп. Достоинством ситалловых конденсаторов является повышенная по сравнению с керамическими конденсаторами электрическая прочность.

### 17.5 Керамические материалы и их свойства.

*Керамика* — это поликристаллические материалы и изделия из них, состоящие из соединений неметаллов III–VI групп периодической системы с металлами или друг с другом и получаемые путем формования и обжига соответствующего исходного сырья. Исходным сырьем могут служить как вещества природного происхождения (силикаты, глины, кварц и др.), так и получаемые искусственно (чистые оксиды, карбиды, нитриды и др.). Керамические материалы классифицируют по химическому составу и по назначению. Классификация керамики по химическому составу:

1. *Оксидная керамика*. Данные материалы состоят из чистых оксидов  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BeO$ ,  $ThO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $UO_2$ , оксидов редкоземельных металлов, их механических смесей ( $ZrO_2 - Al_2O_3$  и др.), твердых растворов ( $ZrO_2 - Y_2O_3$ ,  $ZrO_2 - MgO$  и др.), химических соединений.
2. *Безоксидная керамика*. Этот класс составляют материалы на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (кроме оксидов) переходных металлов и неметаллов III–VI групп периодической системы.

Классификация керамики по назначению:

- Строительная керамика.
- Тонкая керамика.
- Химически стойкая керамика.
- Огнеупорная керамика.
- Техническая керамика.

*Техническая керамика* объединяет материалы, применяемые в различных областях современной техники, которые можно разделить на следующие группы:

- инструментальная керамика
- электрорадиотехническая керамика.
- керамика с особыми свойствами.

**Свойства и структура керамических материалов.** Спеченный керамический материал обычно состоит из двух фаз: кристаллической и аморфной (стекловидной). Кристаллическая фаза представляет собой

определенные химические соединения, твердые растворы, фазы внедрения. Аморфная фаза всегда присутствует во всех традиционных керамиках, а также в некоторых видах технической керамики, поскольку в состав данных материалов входит стеклообразующий оксид  $\text{SiO}_2$ . Количество стеклофазы может достигать 60%. В керамике конструкционного и инструментального назначения наличие стеклофазы недопустимо, т.к. это приводит к деградации прочностных характеристик материала.

Все спеченные керамические материалы содержат поры. Их подразделяют на две груп-

- закрытые поры – не сообщающиеся с окружающей средой;
- открытые поры – сообщающиеся с окружающей средой.

В некоторых видах керамики пористость задается и формируется целенаправленно, например, в керамических фильтрах. В технологии других керамик, например, огнеупорных, допускается определенная пористость, не влекущая за собой заметного снижения эксплуатационных свойств изделий. В технологии прочной керамики конструкционного и инструментального назначения пористость является отрицательным фактором, поскольку она определяет уровень прочностных характеристик изделий. Пористость и плотность керамик принято характеризовать следующими показателями:

- истинная (теоретическая) плотность  $\rho_{и}$ ,  $\text{г/см}^3$  – плотность беспористого материала;
- кажущаяся плотность  $\rho_{к}$ ,  $\text{г/см}^3$  – плотность материала, содержащего поры;
- относительная плотность  $\rho_{к}$ ;
- истинная пористость  $\Pi_{и}$  – суммарный объем всех пор, выраженный в процентах или долях к общему объему материала;
- кажущаяся (открытая) пористость – объем открытых пор, заполняемых водой при кипячении, выраженный в процентах к общему объему материала.

**Механические свойства.** Для оценки прочностных свойств керамики используются величины предела прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  и изгибе  $\sigma_{изг}$ , причем прочность конструкционной и инструментальной керамики чаще оценивается пределом прочности при изгибе. Механическая прочность керамики существенно зависит от объема испытываемого изделия. У изделий большего объема выше вероятность наличия опасных дефектов, их средняя прочность меньше. Значительное влияние на прочность керамики оказывает микроструктура: количественное соотношение кристаллических фаз, содержание и состав стеклофазы, размер зерна, пористость. Увеличение содержания кристаллических фаз и уменьшение размера зерна ведет к росту прочности. Наличие стеклофазы в керамике в большинстве случаев приводит к снижению прочности. Поры не только уменьшают площадь поперечного сечения, но и действуют как концентраторы напряжений. Зависимость прочности керамики от пористости описывается формулой Рышкевича:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-nL) \quad (17.9)$$



где  $n$  - изменяющаяся от 4 до 7;  $\Pi$  – пористость в долях;  $\sigma_0$  – прочность беспористой керамики.

Из этой зависимости следует, что при пористости 5% прочность снижается на 25–40% по сравнению с прочностью материала, полностью свободного от пор, а при пористости 10% прочность снижается примерно в два раза. Также важной характеристикой, которая определяет уровень механических свойств керамики, является *твердость*. Хотя при обычной температуре керамические материалы не испытывают пластической деформации при нагрузке, тем не менее при вдавливании алмазного индентора в поверхность керамики возникает пластическая деформация в прилегающих к индентору микрообъемах материала. Сопротивление материала этой деформации оценивается твердостью. Помимо изгибной прочности и твердости механические свойства керамик оцениваются также *модулем упругости  $E$ , модулем сдвига  $G$  и коэффициентом Пуассона*.

Модуль упругости определяется по формуле;  $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$ , где  $\varepsilon$  – упругая деформация,  $\sigma$  – нормальное напряжение. Модуль сдвига  $G$  входит в аналогичную формулу, связывающую деформацию сдвига и касательное напряжение:  $\gamma = \frac{\tau}{G}$ , где  $\gamma$  – упругая деформация сдвига,  $\tau$  – максимальное касательное напряжение. Коэффициент Пуассона определяется по формуле:  $\nu = (\Delta d/d)/(\Delta l/l)$ , где  $\Delta d/d$  – относительное сужение,  $\Delta l/l$  – относительное удлинение испытуемого образца. Для большинства керамик  $\nu$  колеблется в пределах 0,2 – 0,25, при пластической деформации обычно  $\nu = 0,5$ . Между модулями  $E$  и  $G$  существует зависимость:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}. \quad (17.10)$$

**Термомеханические свойства.** Значительная часть керамических материалов предназначена для работы при высоких температурах. В этих условиях для оценки механических свойств керамики используются

кратковременная прочность керамики при температурах ее службы, температура деформации под нагрузкой и ползучесть. Прочность керамики при температурах ее службы, так же, как и прочность при обычной температуре, оценивается чаще всего пределом прочности при сжатии и изгибе. Главное отличие поведения керамики при нагрузке, при обычной (20<sup>0</sup>С) и повышенной температуре (свыше 1000<sup>0</sup>С) состоит в том, что при повышенных температурах керамический материал начинает испытывать пластическую деформацию.

Определение температуры деформации под нагрузкой проводится в основном для аттестации огнеупорных материалов, используемых для кладки различных теплотехнических устройств. Температура деформации керамики определяется ее фазовым составом, температурой плавления кристаллической фазы, количеством и вязкостью стеклофазы.

Температуру деформации керамики определяют при нагрузке 2кг/см<sup>2</sup> и скорости на-

грева 5 град/мин. Регистрируются следующие температуры: температура начала размягчения  $t_{нр}$ , соответствующего сжатию испытываемого образца высотой 50 мм на 0,3 мм, и температуры, соответствующие 4 и 40% деформации сжатия. Считают, что предельная температура эксплуатации керамики лежит между  $t_{нр}$  и  $t_4$  % деф.

*Ползучестью* называется необратимая пластическая деформация материала при одновременном воздействии на него высокой температуры и механического напряжения. Ползучесть оценивается по скорости деформации керамики в период установившейся ползучести при температуре 1500–1800°C и напряжении 1–10 МПа:

$$\frac{dE}{dt} = S \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT\sigma^n}\right), \quad (17.11)$$

где  $S$  – структурный фактор,  $Q$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $\sigma$  – напряжение,  $n = \text{const}$  (1- 2). Ползучесть керамики обычно определяют при изгибе и сжатии.

*Теплофизические свойства.* Теплофизическими свойствами являются теплоемкость, теплопроводность, теплопроводность и термическое расширение. Названные свойства имеют очень важное значение, т.к. они определяют термостойкость керамики.

Теплоемкость характеризует количество тепла, затрачиваемого при нагреве 1 кг вещества на 1 градус (удельная теплоемкость  $c$ ). Это тепло идет на усиление колебаний атомов. Теплопроводность определяется как скорость распространения тепла через материал:

$$dQ = -\lambda \cdot dT \quad (17.12)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $dT$  – градиент температур.

Установлено два механизма теплопередачи в твердом теле: перенос тепла упругими колебаниями атомов - фононами и движение электронов. Для оксидной керамики характерен фононный механизм распространения тепла. Коэффициент теплопроводности оценивается величиной свободного пробега фонона. При низких температурах длина пробега фонона значительна, что связано с гармоничностью колебаний атомов. Зависимость теплопроводности от температуры имеет два участка: область, ниже характеристической температуры (т.н. температуры Дебая) и область «последебаевских» температур (рис.17.8).

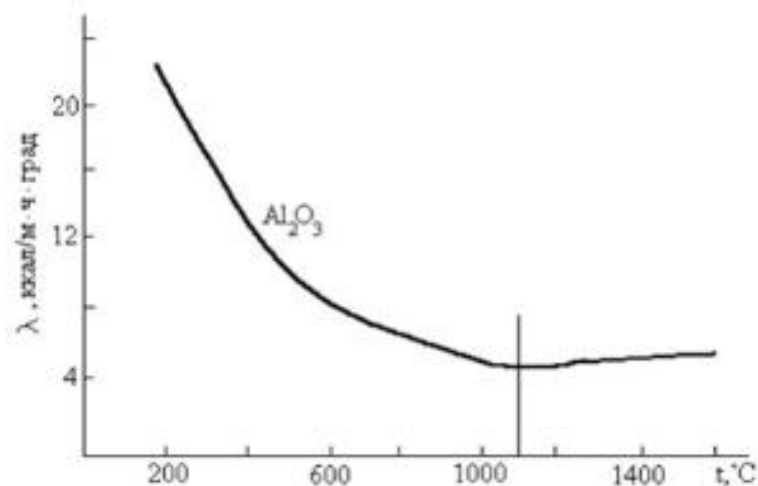


Рисунок 17. 8 Зависимость теплопроводности керамики от температуры

В области «до дебаевских» температур теплопроводность зависит, прежде всего, от ангармоничности атомных колебаний, которая обуславливается различием атомных масс, имеющих в решетке ионов. У оксидов с легкими катионами, например, Be, Al, Mg, атомная масса которых близка к атомной массе кислорода, теплопроводность оказывается более высокой, чем у оксидов с тяжелыми катионами, например, Th, U, Zr. Более сложное строение кристаллической решетки, наличие дефектов, стеклофазы и пористость дополнительно снижают теплопроводность керамики.

*Термическое расширение* керамики характеризуется средним коэффициентом линейного термического расширения (ТКЛР), который определяется следующей формулой:

$$\alpha_{cp} = \frac{l_t - l_{t_0}}{l_{t_0}(l - l_0)} \quad (17.13)$$

$t_0$  – длина образца при комнатной температуре,  $l_t$  – длина образца при температуре измерения.

*Электрофизические свойства.* Важнейшими электрофизическими свойствами технической керамики, как и всякого диэлектрика, являются *диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $\Gamma$  удельное сопротивление  $r$  (Ом · м), диэлектрические потери  $tg\delta$ , электрическая прочность или пробивная напряженность  $E_{пр}$ .* Относительную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  определяют, как отношение зарядов на обкладках конденсатора при замене пластин из данного диэлектрика на вакуум:  $\epsilon = C/C_B$ . Такое изменение емкости конденсатора происходит в результате явления поляризации диэлектрика. Поляризация представляет собой процесс смещения структурных элементов (электронов, атомов, ионов и др.) кристаллической решетки со своего нормального положения под влиянием электрического поля.

Температурная зависимость  $\varepsilon$  выражается температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости  $TK_\varepsilon$ :

$$TK_\varepsilon = \frac{d(\Delta\varepsilon/\varepsilon)}{dT} \quad (17.14)$$

Угол диэлектрических потерь  $tg\delta$  определяет выбор керамики электро- и радиотехнического назначения. Диэлектрические потери вызывают нагрев диэлектрика, при этом рассеиваемая мощность определяется как

$$P = U^2 \omega C tg\delta, \quad (17.15)$$

где  $U$  – напряжение,  $\omega$  – угловая частота,  $C$  – емкость.

При увеличении частоты прилагаемого поля смещение зарядов начинает отставать по фазе от поля. Поэтому истинная диэлектрическая проницаемость определяется как

$$\varepsilon_{и} = \varepsilon_{д} - j\varepsilon_{м} \quad (17.16)$$

где  $\varepsilon_{д}$  и  $\varepsilon_{м}$  – действительная и мнимая диэлектрическая проницаемость соответственно. Угол диэлектрических потерь определяется по формуле:

$$tg\delta = \frac{\varepsilon_{и}}{\varepsilon_{д}} \quad (17.17)$$

Электропроводность керамики принято оценивать по обратной величине проводимости – сопротивлению. Удельное объемное сопротивление  $\rho$  ( $Ом \cdot см$ ) численно равно сопротивлению куба с ребром 1см при условии, что ток проходит через две противоположные грани. Электрической прочностью керамики называют ее способность противостоять действию электрического поля, которая выражается отношением пробивного напряжения к толщине диэлектрика. Электрический пробой обусловлен образованием электронной лавины и протекает за время менее  $10^{-7}$ с.

### 17.6 Материалы с эффектом памяти формы.

Исходя из вышеизложенного следует, что материал, обладающий памятью формы, пластически деформируют при температуре  $T_d$  выше температуры прямого мартенситного превращения  $M_n$ , чтобы придать ему определенную форму, затем охлаждают до температур, обеспечивающих мартенситное превращение, и деформируют в этом температурном интервале. При нагреве в области обратного мартенситного превращения  $A_k$  образец снова восстанавливает свою первоначальную форму. Для обеспечения этого эффекта в материалах на границе раздела с мартенситной фазой должна сохраняться структурная (когерентная) связь кристаллических решеток мартенситной и аустенитных фаз. Наличие этой связи приводит к возникновению упругой энергии, величина которой зависит от соотношения межатомных расстояний в

исходной и мартенситной фазах, размеров кристаллов мартенсита и значений упругих констант. В процессе охлаждения мартенситный кристалл растет, приобретая определённые размеры, и устанавливается термоупругое неустойчивое равновесие между кристаллами мартенсита и исходной фазой.

Выше приведенные эффекты вызваны зарождением и поведением *термоупругого мартенсита*. Фазовые деформации при нагружении в низкотемпературной области появляются в основном в результате протекания реакций мартенсит–мартенсит, а при нагружении в высокотемпературной области – за счет реакции аустенит–мартенсит. Эффект реверсивной памяти формы проявляется, если материалу последовательно разными способами сообщаются равные остаточные деформации  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . Эти деформации должны быть разного знака ( $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \approx 0$ ). В этом случае по мере нагревания сначала восстанавливается деформация  $\varepsilon_2$  (или  $\varepsilon_1$ ), а затем при более высоких температурах происходит возврат деформации  $\varepsilon_1$  (или  $\varepsilon_2$ ).

Таким образом, в процессе формовосстановления знак восстанавливающей деформации при определенной температуре меняется, или реверсирует. В качестве иллюстрации рассмотрим образец круглого поперечного сечения сплава Ti–Ni, который деформировался кручением и затем охлаждался до некоторой температуры  $T_1$ , находящейся между температурами прямого мартенситного превращения ( $M_k < T_1 < M_n$ ). В процессе превращения генерировалась фазовая деформация до 12 % (рис. 17.9,а, кривая 1) охлаждения (по кривой 1).

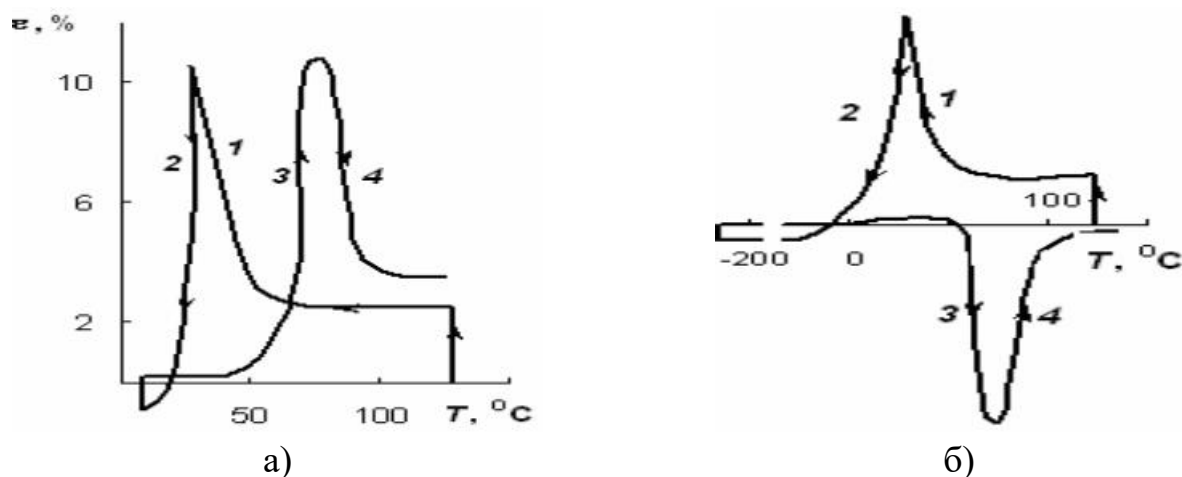


Рисунок 17.9. Схематическое изображение эффекта реверсивной памяти формы у никелида титана при кручении

Далее образец был нагружен в противоположную сторону и охлажден под нагрузкой до температуры около 10  $^{\circ}\text{C}$  (кривая 2). После этого образец разгружали, и суммарная деформация была равна нулю. Последующий нагрев приводил к восстановлению формы по кинетическим кривым 3 и 4. Из

эксперимента видно, что сначала восстанавливается деформация (кривая 3), накопленная по кривой 2, затем происходит изменение знака деформации формовосстановления и уже после этого возвращение деформации (кривая 4), накопленной на первой стадии.

Другой пример проявления эффекта реверсивной памяти представлен на рис.17.10,б. Программа накопления деформации аналогична предыдущей. Разница в том, что на втором этапе генерации фазовой деформации охлаждение проводилось до  $-196^{\circ}\text{C}$ . Такое изменение режима деформирования привело к смене последовательности формовосстановления на противоположную, т.е. сначала восстанавливаются деформации, возникшие на первом этапе охлаждения (кривая 3), затем происходит процесс восстановления деформаций, накопленных при дальнейшем охлаждении (кривая 4). Приведенные на рис.17.10,б результаты опровергают мнение, будто возникшие первыми кристаллы мартенсита при нагреве исчезают последними. Вышеописанный эксперимент показывает обратное, т.е. кристаллы мартенсита, возникшие первыми, первыми и исчезают.

Многие материалы обладают многократно-обратимой памятью формы при термоциклировании через интервалы прямого и обратного мартенситного переходов. Зависимость «деформация–температура» для таких материалов имеет характерный вид механического гистерезиса (рис.17.10). Причем эффект многократно-обратимой памяти формы проявляется как в нагруженном, так и ненагруженном состояниях материала. Отличительной особенностью этого эффекта является то, что он не исчезает после практически любого количества теплосмен. Например, для сплава Au–Cd этот эффект наблюдается в течение  $3 \cdot 10^7$  термоциклов.

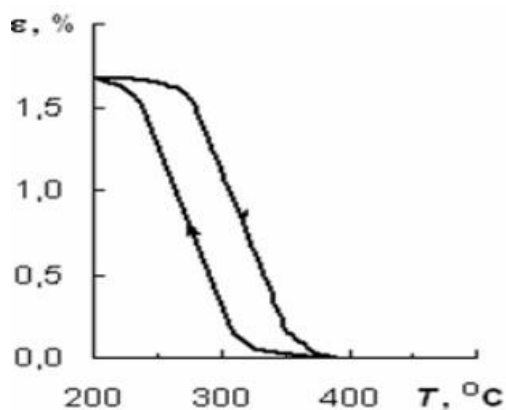


Рисунок 17.10. Характерный вид деформационной кривой материала с эффектом многократной памяти формы (сплав Ti–Ni после охлаждения от 200 до 20 °С под напряжением 200 МПа при кручении).

Сплавы производят с разной температурой мартенситного превращения, из них хорошо освоено производство материалов с температурой превращения 100–200 °С. Новые сплавы имеют температуру превращения до 300 °С, а отдельные сплавы – до 500 °С. В опытно-промышленном объеме выпускаются медно-алюминиевые сплавы, легированные Mn, Ni, Zn и другими элементами; марганцево-медные, в том числе легированные хромом; никель-титановые

сплавы, в том числе легированные железом, медью. К основным характеристикам сплавов с ЭПФ относятся:

- температура захлаживания;
- допустимая температура нагрева;
- максимальная величина упругой деформации;
- технологическая пластичность;
- термическая и радиационная стойкость;
- совместимость с конструкционными материалами изделий;
- коррозионная стойкость в рабочей среде;
- температурный интервал обратимого мартенситного превращения;
- уровень напряжений пластической деформации в аустенитном и мартенситном состояниях.

**Сплавы с ЭПФ на основе меди.** В основном это сплавы двух систем: Cu–Zn–Al и Cu–Al–Ni, которые доведены до стадии опытного производства и рассматриваются как весьма перспективные при использовании различных модификаторов, таких, как В, Се, Со, Fe, Ti, V, Zr (рис. 17.11). Температура мартенситного превращения является весьма чувствительной к изменению состава сплавов и может быть представлена следующими эмпирическими соотношениями. Для сплавов системы Cu–Zn–Al:

$$M_{\text{н}} (\text{°C}) = 2212 - 66,9 \cdot [(\text{ат.}\% \text{ Zn}) + 1,355 \cdot (\text{ат.}\% \text{ Al})], \quad (15.9)$$

$$A_{\text{н}} (\text{°C}) = 2117 - 58,79 \cdot (\text{мас.}\% \text{ Zn}) - 149,64 \cdot (\text{мас.}\% \text{ Al}), \quad (15.10)$$

где  $M_{\text{н}}$  и  $A_{\text{н}}$  – температуры начала прямого и обратного мартенситного превращений соответственно. Для сплавов системы Cu–Al–Ni:

$$M_{\text{н}} (\text{°C}) = 2020 - 45 \cdot (\text{мас.}\% \text{ Ni}) - 134 \cdot (\text{мас.}\% \text{ Al}). \quad (15.11)$$

Следует отметить, что температуры превращений в рассмотренных сплавах могут варьировать в довольно широком интервале, но они имеют верхние пределы, например,  $\sim 120$  °C для сплавов системы Cu–Zn–Al, типичным представителем которой является сплав состава Cu–27%Zn–4%Al, и  $\sim 200$  °C для сплавов системы Cu–Al–Ni, в частности, для сплава Cu–14%Al–3%Ni. Выше этих температур в сплавах проявляется тенденция к нестабильности температуры фазового превращения в результате протекания процессов старения, хотя и имеются данные о возможности использования последних при более высоких температурах (до  $\sim 300$  °C).

Сплавы с ЭПФ системы Cu–Zn–Al попадают в многокомпонентную эвтектоидную область, содержащую  $\alpha$ - и  $\beta$ -равновесные фазы в области температур  $500 \div 400$  °C и дополнительно  $\gamma$ -равновесную фазу при более низких температурах ( $< 400$  °C). Сплавы с низким содержанием алюминия, например, 4%, с  $\alpha + \beta$ -структурой характеризуются хорошей пластичностью при низких

температурах, так что может быть получено относительное сужение  $\Psi \geq 20\%$ . Увеличение содержания Al приводит к уменьшению количества пластичной  $\alpha$ -фазы и замещению ее соответствующим количеством хрупкой  $\gamma$ -фазы; при этом пластичность в процессе холодной деформации падает.

Сплавы системы Cu–Al–Ni с практически реализуемыми температурами превращений ЭПФ являются в основном эвтектоидными, обладающими пониженной пластичностью при низких температурах из-за присутствия в микроструктуре  $\gamma$ -фазы. Деформация этих сплавов осуществляется в области существования  $\beta$ -фазы при температурах выше 600 °С. Присутствие Ni в Cu–Al–Ni сплавах сдвигает Cu–Al эвтектоид на более высокие содержания алюминия. Повышение содержания Ni до 4 % приводит к уменьшению температурного гистерезиса превращения, однако для обеспечения удовлетворительной технологической деформируемости содержание Ni должно быть ниже 7 %.

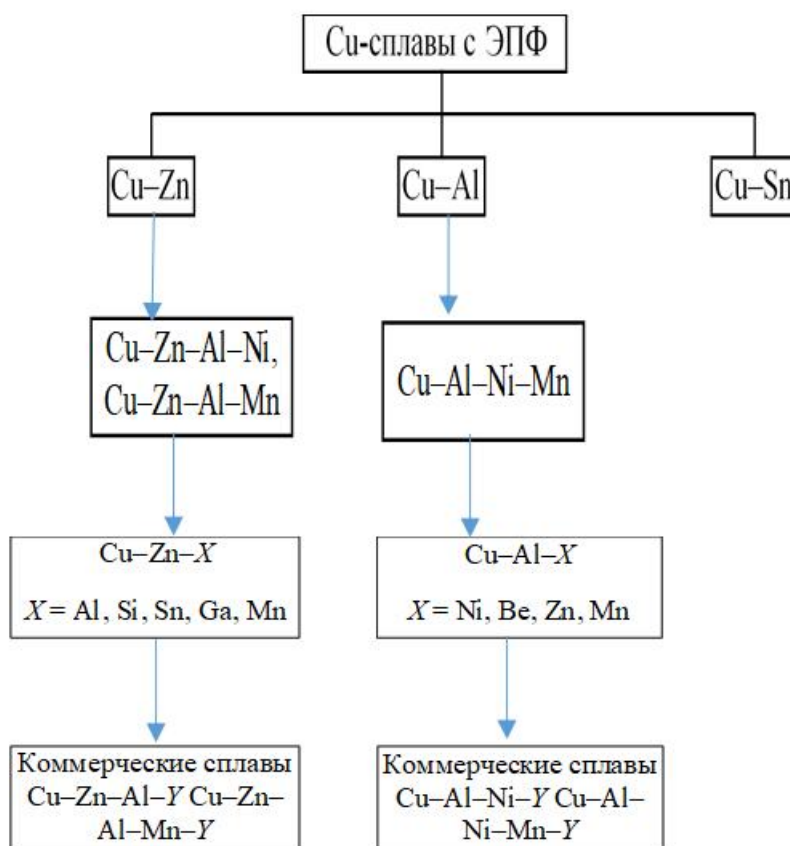


Рисунок 17.11 Классификация сплавов с ЭПФ на основе меди



*Влияние модифицирующих элементов.* Вследствие склонности к росту зерна термообработанные сплавы на основе Cu с ЭПФ обычно имеют крупное зерно размером порядка миллиметров. Крупнозернистые сплавы склонны к охрупчиванию и интеркристаллитному разрушению, а также характеризуются сравнительно быстрой деградацией свойств ЭПФ. В связи с этим обычно применяют модифицирование. Среди модифицирующих элементов для сплавов Cu–Zn–Al наиболее эффективными являются В, Ti и Zr. Например, добавка 0,3–1,3 % Zr обеспечивает размер зерна в слитке ~ 50 мкм и эффективно предотвращает рост зерна при термообработках до 800°C. Модифицирующий эффект связывают с образованием дисперсных зернограничных выделений, которые способствуют зарождению зерен и ограничивают их рост.

**Сплавы с ЭПФ на основе никеля и титана.** Среди известных сплавов с ЭПФ систем Cu–Zn–Al, Cu–Al–Ni и Ni–Ti – нитинол имеет ряд преимуществ: характеризуется большей величиной обратимой деформации – 8 % против 5–6 % у сплавов на основе меди; более высокой температурой максимально допустимого нагрева – до 400°C против 160 и 300°C у сплавов Cu–Zn–Al и Cu–Al–Ni соответственно; прочность сплавов Ni – Ti существенно выше, а пластичность их в несколько раз превышает пластичность медных сплавов. Кроме того, отмечается высокая коррозионная стойкость никелида титана, позволяющая в течение длительного времени надежно работать в контакте с водой и паром при рабочих температурах до ~ 350 °C; высокая величина восстанавливаемой деформации и большое количество циклов при термоциклировании (до десятков тысяч циклов). Наиболее существенное влияние на температурные интервалы проявления ЭПФ и СУ сплавов нитинола оказывают:

- химический состав;
- фазовый состав, который существенно может изменяться в зависимости от режимов термической обработки;
- структура и текстура сплавов, формирующиеся при деформировании.

### **17.7 Области применения материалов с эффектом памяти формы**

Материалы, обладающие термомеханической памятью, в настоящее время все чаще стали использоваться для выполнения функций, до сих пор вообще не свойственных металлам и сплавам. Свойство этих материалов восстанавливать форму после нагрева нашло применение в авиационной и космической технике, где с целью уменьшения массы деталей и геометрических размеров деталей используются разнообразные трансформирующиеся и самосрабатывающие конструкции: саморазворачивающиеся антенны, фермы, мачты, емкости и т.д.; устройства для регулирования расхода жидкости и газов (дроссели, сильфоны, клапаны); силовые приводы (расстыковка блоков, механизмы поворотов, замки, технологический инструмент разового действия); технологические процессы сборки разъемных и неразъемных соединений.

Их применение экономически выгодно благодаря тому, что они позволяют снизить массу аппарата в целом. Из всех материалов с памятью формы наиболее широкое распространение получил никелид титана (Ti-55 % Ni), обладающий мартенситным превращением в интервале 40-50<sup>0</sup>C. Из проволоки этого материала фирмой Goodyear Aerospace Corporation была изготовлена антенна космического аппарата, доставляемая на орбиту скрученной в маленький бурт. Эта антенна восстанавливала свою форму при нагреве под действием солнечных лучей. Изготовление силового привода из сплава с памятью формы в конструкциях саморазворачивающихся агрегатов дает следующие преимущества: компактность конструкции при доставке в космос на борту корабля; снижение массы из-за отсутствия замков, приводов, механизмов; сохранение жесткости конструкции при воздействии солнечной теплоты.

Марка никелида титана ТН-1 была использована в одном из блоков орбитальной станции «Мир» в качестве материала муфты термомеханического соединения фермы длиной 14,5 м, изготовленной из алюминиевого сплава. На рис. 17.12 представлена схема этого соединения.

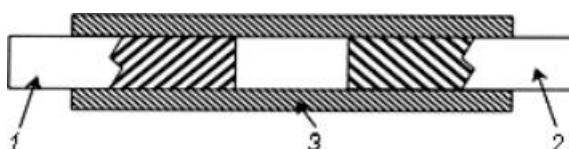


Рисунок 17.12 Схема термомеханического соединения:

1, 2 - соединяемые детали; 3 - муфта из материала с памятью формы

Муфту первоначально увеличивают в диаметре деформированием при температуре ниже окончания прямого мартенситного превращения  $M_k$ , свободно надевают на деталь и затем производят нагрев выше температуры начала аустенитного превращения  $A_n$ . В результате формовосстановления муфта прижимается к соединяемым деталям, обеспечивая скрепление с нужным усилием.

Большое практическое значение представляют механизмы, где сплав с памятью формы используется в качестве силового элемента привода разового действия, например, для расстыковки блоков. В полете, после прохождения команды на расстыковку блоков, включается система электрического обогрева привода. В процессе обратного мартенситного превращения в приводе, выполненном из сплава с памятью формы, генерируются значительные напряжения, позволяющие осуществить расстыковку и при этом изменить скорости движения блоков.

Особый интерес представляет использование сплавов с памятью формы в технологических процессах производства летательных аппаратов. Это, в первую очередь, касается конструкций с клепаными и болтовыми соединениями. При создании клепаных соединений, в которых материал,

обладающий ЭПФ, используется для изготовления заклепок, необходимо, чтобы формообразование производилось по типовой стандартной технологии. Предварительно проводится термическая обработка на память с последующим охлаждением и пластическим деформированием с целью придания заклепке формы, удобной для сборки. Далее следует только вставить ее в соответствующее отверстие и нагреть, чтобы заклепка восстановила свою форму и скрепила узел конструкции.

Быстрая установка и сборка, не требующая высококвалифицированного персонала, герметичность и коррозионная стойкость соединения, отсутствие проблемы высоких температур, присущей сварке и пайке, позволили разработать и осуществить технологический процесс сборки трубопроводов с помощью такой муфты, изготовленной из материала с памятью формы на самолетах ВВС США Р-14. Были проведены испытания около 100000 соединений, позволившие рекомендовать эти соединения во всех гидро- и газовых системах самолетов, космических кораблей, атомных подводных лодок.

Проблемы транспортирования *отработавшего ядерного топлива* (ОЯТ) и создания контейнеров для его длительного хранения являются весьма важными и одновременно очень сложными. Основная задача – выбор оптимальных материалов как для конструкции контейнера в целом, так и для отдельных его элементов, среди которых одним из наиболее ответственных является узел уплотнения, обеспечивающий герметичность контейнера. Выбор материала для герметизирующих прокладок - серьезная проблема, в первую очередь, из-за широкого диапазона возможных рабочих температур (-40...+800<sup>0</sup>С). Элементы системы герметизации должны быть изготовлены из негорящих материалов, устойчивых к коррозии при воздействии как радиоактивных веществ, так и растворов кислот, щелочей и других веществ, применяемых при дезактивации.

В качестве уплотняющего материала как конкурирующие рассматриваются эластомеры и металлы. К эластомерам относятся: натуральный каучук, твердая бутиловая резина, полиуретаны, силиконовая резина, мягкая бутиловая резина. Главным преимуществом эластомеров как материалов прокладки является возможность значительной (порядка сотен процентов) обратимой деформации, что определяет их широкое применение в технике. Однако очевидно, что эластомеры, а также полимерные материалы (как возможные уплотнители) не могут в полной мере удовлетворять жестким требованиям к материалам прокладки контейнеров для транспортирования и хранения отработанного ядерного топлива (ОЯТ).

С этой точки зрения металлические материалы представляются более перспективными в качестве материала прокладки, однако они характеризуются существенно меньшей величиной упругой обратимой деформации (порядка нескольких долей процента). В этой связи с целью повышения надежности и служебных характеристик узла герметизации контейнеров возможно в качестве альтернативных металлических материалов для уплотнения крышек

контейнеров использовать сплавы с ЭПФ и СУ. Такой уплотнитель может быть как одно-двухслойным, так и многослойным (рис. 17.13).

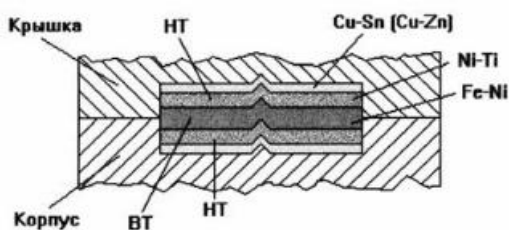


Рисунок 17.13 Схема уплотнения крышки контейнера с использованием сплавов с эффектом памяти формы, работающих в низкотемпературной (НТ) и высокотемпературной (ВТ) областях, и наружных пластичных металлических сплавов

В качестве перспективных материалов с ЭПФ и СУ для основного уплотнителя прокладки рассматриваются сплавы нитинол системы Ni-Ti, характеризующиеся температурным интервалом проявления обратимого мартенситного превращения  $-50...+100^{\circ}\text{C}$  в зависимости от состава, дополнительного легирования и структурно-фазового состояния сплава. Во всех перечисленных примерах применения элемента из сплава с памятью формы имеется общий недостаток - элемент совершает работу один единственный или ограниченное число раз. После совершения рабочего цикла элемент необходимо извлечь и вновь пластически деформировать, что существенно сужает область практического применения элемента из сплава с памятью формы.

### 17.8 Интеллектуальные материалы

Материалы с «интеллектом» (*smart materials*) - это класс функциональных материалов, реагирующих на внешнее воздействие изменением *формы, размеров и свойств* вследствие наличия фазовых превращений в определенном интервале температур. К этому классу материалов относят материалы с *эффектом памяти формы* и *упругим последствием* (типа Ni-Ti, Cu-Mn и др.) и различные сенсоры (например, керамики:  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3$ ), т.е. датчики, высокочувствительные к внешним электромагнитным полям, давлению и тепловым потокам. Материалы с эффектом памяти формы и упругим последствием предназначены или для превращения тепловой энергии в механическую, или для использования внешнего магнитного поля для стимулирования мартенситного превращения.

**Особенности мартенситных превращений.** *Мартенситное превращение* происходит по сдвиговому механизму в определенном температурном интервале (рис.17.14). При охлаждении материала из аустенитного состояния мартенсит начинает образовываться при температуре начала мартенситного превращения  $M_n$ , а при дальнейшем - количество мартенситной фазы

увеличивается. Выделение мартенсита заканчивается при температуре окончания мартенситного превращения  $M_K$ . Температурный интервал  $M_H - M_K$  для каждого сплава различен (от нескольких градусов до нескольких десятков градусов). Температуры  $M_H$  и  $M_K$  называют *характеристическими* температурами прямого мартенситного превращения. Соответственно, температуры обратного мартенситного превращения обозначают  $A_H$  и  $A_K$ .

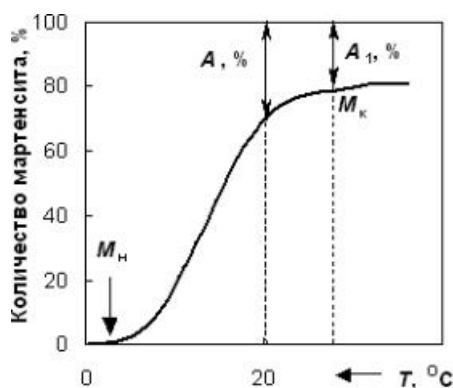


Рисунок 17.14 . Температурная зависимость выделения мартенситной фазы:  $M_H$  - температура начала мартенситного превращения,  $M_K$  - температура окончания мартенситного превращения

Мартенситное превращение в сталях имеет свои характерные особенности.

1. Мартенсит - пересыщенный твердый раствор углерода в  $\alpha$ -Fe.
2. Мартенситное превращение ( $A \rightarrow M$ ) осуществляется по сдвиговому механизму, в процессе которого атомы смещаются относительно друг друга на расстояние, не превышающее межатомное.

3. Кристаллическая решетка мартенсита в сталях тетрагональная (ОЦТ), и с увеличением концентрации углерода тетрагональное искажение решетки увеличивается. В системе Fe-C отношение осей  $c/a = 1 + 0,046N_C$ , где  $N_C$  - концентрация углерода (по массе).

4. Между кристаллическими решетками аустенита и мартенсита существует определенное кристаллографическое соответствие. Например, в сталях и сплавах на основе железа наблюдается ориентационное соотношение параллельных плоскостей  $(111)_A$  и  $(101)_M$ .

5. Кристаллы мартенсита имеют форму пластин или линз, что соответствует минимальному значению упругой энергии.

6. Время образования одного кристалла мартенсита менее  $10^{-7}$  с, а скорость его роста более  $10^3$  м/с, т. е. близка к скорости звука в твердом теле и не зависит от температуры превращения.

7. Превращение  $A \rightarrow M$  не идет до конца: в стали всегда существует так называемый остаточный аустенит ( $A_1$  на рис. 17.15), количество которого увеличивается при понижении точки  $M_H$ , например, за счет легирования углеродом.

Мартенситные превращения происходят и в других сплавах, например, циркония и титана. Существует два основных структурных типа мартенсита: пластинчатый (двойниковый) и реечный (дислокационный). Их образование определяется температурой формирования, зависит от химического состава сплава и других факторов. Если температурный интервал выделения мартенсита широк, то в структуре могут присутствовать различные типы кристаллов мартенсита, образовавшиеся при различной температуре.

Если в процессе образования мартенсита к материалу прикладываются внешние напряжения (упругие или деформационные), то количество образующегося мартенсита увеличивается, и повышается температура начала его образования. Возможно также появление аустенита при некоторой температуре под воздействием механических напряжений.

Значения характеристических температур мартенситных превращений зависят от величины прикладываемых напряжений и химического состава сплава. Так, при отклонении от стехиометрического состава всего на 1% в сплавах системы Ti-Ni характеристическая температура изменяет не только величину, но и знак. На значение характеристических температур в сплавах системы Ti-Ni существенное влияние оказывают дополнительные легирующие элементы - Fe, Co, Mn, которые понижают характеристические температуры. Таким образом, варьируя химический состав, можно изменить не только температуру фазовых переходов, но и влиять на ширину гистерезиса фазовой диаграммы. В настоящее время используется довольно широкий интервал температуры фазовых превращений - от 4,2 до 1300 К. Приложенное напряжение и деформация, создаваемая им, также оказывают влияние на значение характеристических температур, причем для разных систем сплавов степень этого влияния различна. Обычная диаграмма растяжения пластичных материалов, обладающих площадкой текучести  $\sigma_T$ , представлена на рис. 17.15.

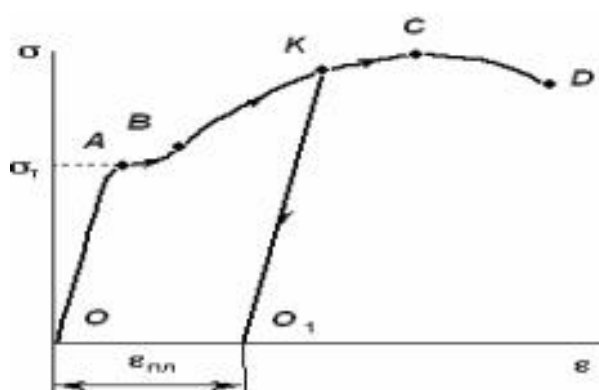


Рисунок 17.15. Диаграмма растяжения пластинчатых материалов

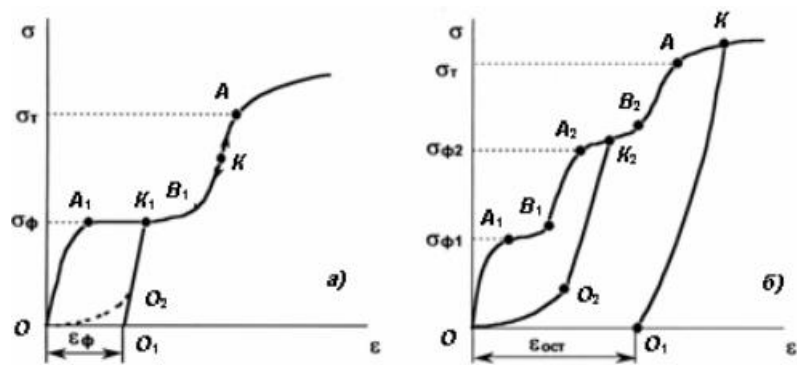


Рисунок 17.16. Типичные диаграммы растяжения материалов в температурном интервале фазовых превращений

На диаграмме можно выделить характерные участки:  $OA$  - упругий участок, на котором полная разгрузка снимает всю накопленную деформацию;  $AB$  - область текучести, на которой реализуются различные виды пластической деформации в зависимости от условий испытаний (дислокационное скольжение, двойникование и т.д.);  $BC$  - упруго-вязкий участок, область деформационного упрочнения;  $CD$  - область локализации деформации и последующего разрушения.

Разгрузка (снятие напряжения) на упруго-вязком участке, например, в точке  $K$ , происходит по линии  $KO_1$ , параллельной  $OA$ , и приводит к образованию остаточной деформации материала  $\epsilon_{пл}$ . Если материал испытывает фазовые превращения, то вид диаграммы будет существенным образом зависеть от условий испытаний, в частности от температуры. На диаграмме выделяют характерное значение напряжения  $\sigma_{\phi}$ , соответствующее фазовому пределу текучести, при котором вязко-текучее состояние материала обусловлено мартенситными превращениями (рис. 17.17).

Сначала на диаграмме (рис. 17.18,а) наблюдается упругий участок  $OA_1$ , затем  $A_1B$  - площадка фазовой текучести (здесь материал деформируется с небольшим упрочнением). На участке  $B_1A$  материал вновь деформируется по упругому закону до значения напряжения, соответствующего пределу текучести  $\sigma_t$ , и в дальнейшем происходит дислокационное течение и имеет место упруго - пластическое поведение металла. Если произвести разгрузку с некоторой точки  $K_1$ , расположенной на фазовой площадке текучести, то возможны два варианта.

1. Разгрузка происходит по линии  $K_1O_1$  по упругому закону, и реализуется при температурах, когда устойчива мартенситная фаза. При этом наблюдается остаточная деформация  $OO_1$ , связанная с фазовыми превращениями, произошедшими в материале.

2. Разгрузка сначала происходит упруго до некоторой точки  $O_2$ , затем по некоторой линии  $O_2O$  вплоть до полного исчезновения деформации. Такое поведение материала называется *сверхупругим* и свойственно случаю, когда устойчива аустенитная фаза.

Рассмотрим еще одну разновидность материалов с характерной диаграммой деформирования (рис. 17.18,б). Отличительной особенностью этой диаграммы по сравнению с предыдущей (рис.17.18,а) является наличие двух площадок фазовой текучести  $A_1B_1$  и  $A_2B_2$ . Напряжения, соответствующие точкам  $A_1$  и  $A_2$ , называются *первым*  $\sigma_{\phi 1}$  и *вторым*  $\sigma_{\phi 2}$  *фазовыми пределами текучести*. На участках диаграммы  $B_1A_2$  и  $B_2A$  материал деформируется упруго, а с точки  $A$  - пластически. Разгрузка, осуществленная при напряжениях  $\sigma > \sigma_T$  (например, из точки  $K$ ), приводит к появлению остаточной деформации  $OO_1$ , связанной в основном с дислокационной пластичностью.

Если произвести разгрузку с площадки фазовой текучести  $A_2B_2$ , например, из точки  $K_2$ , то сначала до некоторой точки  $O_2$  происходит упругая разгрузка, затем по линии  $O_2O$  происходит полный возврат деформации. В данном случае следует отметить, что несмотря на то, что деформация при разгрузке полностью исчезает, траектория разгрузки, как правило, отличается от траектории нагружения. Многоступенчатость диаграмм деформирования связывается с характером протекания цепочки фазовых мартенситных реакций, порядок которых при нагрузке и разгрузке может и не совпадать.

Сравнение диаграмм деформирования материалов, претерпевающих фазовые превращения (см. рис. 17.18) с обычной диаграммой пластичных материалов (см. рис. 15.5) показывает их существенное различие как при нагружении, так и при разгрузке. Из диаграмм видно, что при нагружении материалы, претерпевающие фазовые превращения, еще до достижения предела текучести  $\sigma_T$  ведут себя аналогично пластичным телам. При разгрузке этих материалов может появиться неупругая деформация (отрезок  $OO_1$  на рис. 17.19,а), которая может исчезнуть в процессе обратного фазового превращения. В некоторых случаях разгрузка может привести к исчезновению деформаций, в десятки раз превышающих значение максимальной упругой деформации данного материала, т.е. к эффекту сверхупругости (линии  $K_1O_2O$  на рис. 17.18,а и  $K_2O_2O$  на рис. 17.18,б).

Деформация исходной фазы сложным образом влияет на мартенситное превращение. Деформация выше точки  $M_n$  вызывает мартенситное превращение в интервале между  $M_n$  и некоторой температурой  $M_d$ , которая находится немного ниже или вблизи точки  $T_0$ . Аналогично деформация мартенсита вызывает обратное мартенситное превращение в области температур ниже точки  $A_n$  вплоть до некоторой температуры  $A_d$  (см. рис. 17.19).



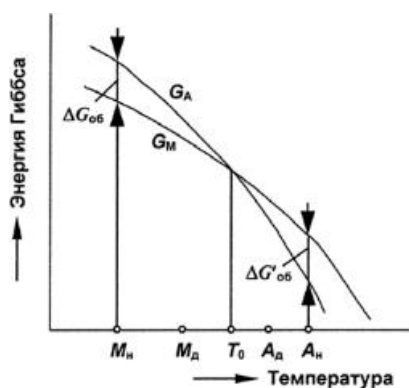


Рисунок 17.19.  
Зависимость объёмной энергии Гиббса аустенита  $G_A$  и мартенсита  $G_M$  от температуры

Это свойство лежит в основе *эффекта памяти формы* (ЭПФ), суть которого заключается в следующем. Если к образцу соответствующей формы с помощью деформации при определенной температуре (ниже или в начале мартенситного превращения  $M_n$ ) придается иная форма, то после отогрева в области обратного мартенситного превращения исходная форма восстанавливается. Этот эффект типичен для сплавов с термоупругим мартенситным превращением, малой величиной температурного интервала  $M_n - A_n$  и полностью двойникованными кристаллами мартенсита.

*Сверхупругость* (СУ) проявляется в том, что образец претерпевает обратимые деформации, которые на 1-2 порядка больше, чем деформация металлов до условного предела текучести. ЭПФ и СУ связаны одним и тем же явлением - обратимостью макродеформации образца, обусловленной движением скользящих границ между кристаллами при сдвиговом превращении.

В разных сплавах и даже в одном сплаве в неодинаковых условиях могут действовать разные механизмы восстановления формы. Среди них для практического использования ЭПФ важны те, что связаны с обратным мартенситным превращением после деформации. Мартенситное превращение обязательно сопровождается изменением формы превращенного объема и в случае термоупругого мартенсита при обратном превращении межфазные границы проходят пути, обратные тем, что они проходили при обратном превращении. При нагреве после деформации обратное мартенситное превращение приводит к исчезновению кристаллов мартенсита, образовавшихся при деформации, и если межфазные границы оставались когерентными или полукogerентными, то исходная форма образца восстанавливается. Это свойственно не всем сплавам, а только материалам определенного химического состава. На рис. 17.20 изображено увеличение количества термоупругого мартенсита при охлаждении и уменьшение его количества при последующем нагреве. Таким образом, следует различать:

- 1) мартенсит охлаждения, образующийся без воздействия упругой или пластической деформации в результате понижения температуры ниже  $M_n$ ;
- 2) мартенсит напряжения, образующийся под действием напряжений от приложенной нагрузки (упругой деформации);

3) мартенсит деформации, образующийся в результате пластической деформации исходной фазы.

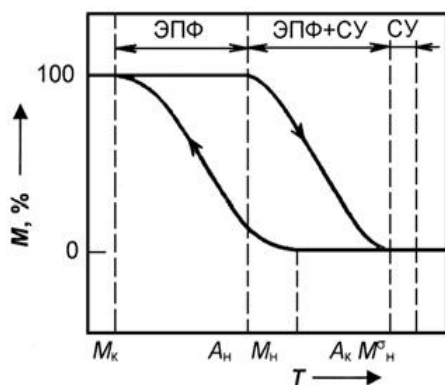


Рисунок 17.20. Изменение количества термоупругого мартенсита при охлаждении и нагреве.

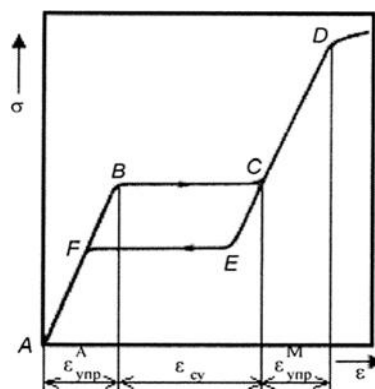


Рисунок 17.21 Проявление сверхупругости:  $\epsilon_{упр}^A$  и  $\epsilon_{упр}^M$  - упругая деформация аустенита и мартенсита соответственно.  $\epsilon_{св}$  - сверх-упругая деформация

Если приложить нагрузку в области температур  $A_k < T_d < M_N^\sigma$  (см. рис.17.20) в образце начнет образовываться мартенсит напряжения и изменится его форма. На участке АВ происходит упругая деформация исходной аустенитной матрицы (рис. 17.21). На участке ВС при постоянном напряжении (участок имеет небольшой наклон) деформация идет вследствие изменения формы превращенного объема при образовании мартенсита напряжения. При деформации за точкой С образовавшийся мартенсит упруго деформируется (участок CD) и при дальнейшем повышении напряжения (выше точки D) происходит пластическая деформация мартенсита и разрушение образца.

Если при нагружении образца напряжения не превышают уровня точки D, то при разгрузке сначала исчезает упругая деформация мартенсита (до точки E), затем происходит обратное превращение мартенсита в аустенит (участок EF), после чего исчезает упругая деформация аустенита (участок FA). При этом большая часть обратимой деформации обусловлена мартенситным превращением (участок EF). Эта составляет примерно 7 %, в то время как область обычной упругости поликристаллических металлов не выше десятых долей процента. Деформация BC называется *сверхупругой*.

## Практические занятия

### *Занятие №1. Физические и физико-химические свойства материалов.*

1. Удельное сопротивление собственного германия  $\rho = 0.43 \text{ Ом м}$  при  $T = 300\text{К}$ . Подвижности электронов и дырок в германии равны соответственно  $0.39$  и  $0.19 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Определите собственную концентрацию электронов ( $n$ ) и дырок ( $p$ ). (Ответ:  $2.5 \cdot 10^{19}(\text{м}^{-3})$ )
2. Образец германия, рассмотренный в предыдущей задаче, легирован примесью атомов сурьмы так, что один атом примеси приходится на  $2 \cdot 10^6$  атомов германия. Определить: а) концентрацию электронов и дырок при  $T = 300\text{К}$  (предположить, что при этой температуре все атомы сурьмы ионизированы и концентрация атомов германия  $N = 4.4 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ); б) удельное сопротивление этого легированного материала, в) коэффициенты диффузии электронов и дырок в германии при данной температуре. (Ответ: а)  $2.84 \cdot 10^{16}(\text{м}^{-3})$ , б)  $7.3 \cdot 10^{-4}(\text{Ом} \cdot \text{м})$ , в)  $4.9 \cdot 10^{-3}(\text{м}^2/\text{с})$ .)
3. Рассчитать, при какой температуре средняя скорость теплового движения электронов равна  $2,3 \cdot 10^5 \text{ м/с}$ ? (Ответ:  $T = 1369, 2\text{К}$ .)
4. Какой наименьшей скоростью должны обладать свободные электроны в цезии, чтобы они смогли покинуть металл? Работа выхода электронов из цезия  $= 1,9 \text{ эВ}$ . (Ответ:  $v_{\min} = 8,3 \cdot 10^5 \text{ м/с}$ .)
5. Электрический ток в металлах, скорость движения электронов. Условие. Какова средняя скорость направленного движения электронов (дрейфовая скорость) в металлическом проводнике с сечением  $0,5 \text{ см}^2$ , если в проводнике существует ток силой  $12 \text{ А}$ , а в каждом кубическом сантиметре проводника имеется  $5 \cdot 10^{21}$  электронов проводимости. (Ответ:  $0,0003 \text{ м/с}$ .)

### *Занятие №2. Керамические материалы и их свойства.*

1. При обжиге каолиновой глины, содержащей  $12,8\%$  примесей, получено  $12 \text{ т}$  муллита. Определите массу каолиновой глины, необходимой для данного производства. (Ответ:  $25 \text{ тонн}$ .)
2. Состав минерала асбеста можно выразить формулой  $3\text{MgSi}_3 \text{ CaSi}_3$ . Определите массовую долю оксида кремния в асбесте. Ответ:  $57,69\%$ .
3. Вычислите содержание (%) карбоната кальция в белгородском известняке, если известно, что из партии минерала массой  $15 \text{ т}$  обжигом и последующим гашением получили известь массой  $9,99 \text{ т}$ . (Ответ:  $90\%$ )
4. Лабораторный анализ известняка местного карьера показал, что при действии соляной кислотой на образец минерала массой  $675 \text{ мг}$  выделился углекислый газ объёмом  $140 \text{ мл}$ . Вычислите массу (т) оксида кальция, получившегося при обжиге известняка массой  $216 \text{ т}$ . (Ответ:  $112 \text{ т}$ .)
5. Вычислите расход (т) гипсового камня, в котором доля кристаллизационной воды равна  $16,5\%$ , для производства ангидритового цемента массой  $25 \text{ т}$ . (Ответ:  $40 \text{ т}$ .)
6. Углекислый газ, образовавшийся при термическом разложении образца природного магнезита, пропустили через раствор гидроксида кальция. Масса осадка карбоната кальция оказалась, на удивление, равной массе образца

исследуемого природного магнезита. Определите содержание (%) карбоната магния в исследуемом минерале. (Ответ: 84%)

7. Рассчитайте, сколько ( $\text{м}^3$ ) песка ( $\rho = 1,40 \text{ кг/дм}^3$ ) надо смешать с гашёной известью, полученной из известняка массой 20 т с массовой долей карбоната кальция, равной 94,6%, для приготовления тощего известкового строительного раствора в соотношении 1 : 5 (чего к чему?) перед затворением этой смеси водой. Зачем в известь добавляют песок? (Ответ:  $50 \text{ м}^3$ .)

*Задание №3. Пористые материалы.*

1. Горная порода имеет истинную плотность  $2,5 \text{ г/см}^3$ . Определить пористость образца породы, если известно, что его водопоглощение по объему в 1,7 раза больше водопоглощения по массе. (Ответ: 32 %.)

2. Бетонный кубик с размером ребра 15 см разрушился при испытании на гидравлическом прессе при показании манометра 9,5 МПа. Определить предел прочности бетона при сжатии, если площадь поршня прессы равен  $570 \text{ см}^2$ . (Ответ: 24,1 МПа.)

3. Определить коэффициент размягчения плотного известняка, если прочность его образца - куба в сухом состоянии – 120 МПа, а в насыщенном водой состоянии – 105 МПа. (Ответ: 0,875)

4. Определить пористость цементного камня, если  $V/C = 0,4$ . Для прохождения реакции при твердении цемента требуется 18% воды. Истинная плотность цемента –  $3,1 \text{ г/см}^3$ . (Ответ: 31%.)

5. Образец камня в сухом состоянии весит 77г, а после насыщения водой 79г. Вычислить среднюю плотность, пористость камня и водопоглощение по массе, если его истинная плотность –  $2,67 \text{ г/см}^3$ , а объемное водопоглощение 4,28%. (Ответ 38,2%)

*Занятие №4. Электроны в твердом теле. Зонная структура и электронный транспорт: диэлектрики, металлы и полупроводники.*

1. Концентрация электронов проводимости в германии при комнатной температуре  $n = 3 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ . Какую часть составляет число электронов проводимости от общего числа атомов. (Ответ:  $6,7 \cdot 10^{-10}$ )

2. При какой температуре сопротивление серебряного проводника станет в 2 раза больше, чем при  $0^\circ\text{C}$  (Ответ:  $250^\circ\text{C}$ ).

3. За сколько процентов изменится мощность, потребляемая электромагнитом, обмотка которого выполнена из медной проволоки, при изменении температуры от 0 до  $30^\circ\text{C}$  (Ответ: 11%)

4. Для получения примесной проводимости нужного типа в полупроводниковой технике часто применяют фосфор, галлий, мышьяк, индий, сурьму. Какие из этих элементов можно ввести в качестве примеси в германий, чтобы получить электронную проводимость? (Ответ: фосфор, мышьяк, сурьма)

5. При какой наименьшей скорости электрон может вылететь из серебра? (Ответ:  $1,2 \cdot 10^6 \text{ м/с}$ )

*Занятие №5. Сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы.*

1. Насколько понизится свободная энергия  $1 \text{ см}^3$  свинца при его переходе в сверхпроводящее состояние? Переход происходит в магнитном поле при температуре  $4.2 \text{ К}$ . (Ответ: на  $1.1 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$ )
2. Какое количество теплоты выделится при переходе  $1 \text{ см}^3$  свинца в сверхпроводящее состояние в условиях предыдущей задачи? (Ответ:  $2.30 \cdot 10^4 \text{ эрг}$ )
3. Найти температуру, при которой у свинца теплоемкости нормальной и сверхпроводящей фаз оказываются равными. (Ответ:  $4.16 \text{ К}$ )
4. Кольцо из сверхпроводника помещено в однородное магнитное поле, индукция которого нарастает от нуля до  $0$ . Плоскость кольца перпендикулярна линиям индукции магнитного поля. Чему равен индукционный ток, возникающий в кольце? Радиус кольца  $r$ , индуктивность  $L$ . (Ответ:  $I = \pi r^2 B_0 / L$ )

#### Контрольные вопросы.

1. Дайте классификацию и опишите свойства интерметаллических сплавов.
2. В чем заключается механизм эффекта памяти формы?
3. Опишите условия работы и свойства материалов с ЭПФ.
4. Какие фазы входят в структуру сплавов с ЭПФ?
5. Как изменяется прочность сплавов с ЭПФ при высоких температурах?
6. Опишите технологии получения и применение сплавов с ЭПФ.

### Модуль 5.

## РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ

### 18. Взаимодействие излучений с веществом

#### 18.1 Основные представления о радиационных процессах

Развитие современных технологий, совершенствование имеющихся энергетических установок и проектирование термоядерных аппаратов требуют, чтобы конструкционные материалы выработывали свой ресурс при различных внешних воздействиях в том числе и при облучении быстрыми частицами. Частицы излучений ядерных и термоядерных реакторов взаимодействуют с конструктивными элементами установок (оболочки тепловыделяющих элементов, корпуса реакторов, первая стенка и др.), выбивают атомы, изменяя структуру используемых материалов. При этом свойства материалов также изменяются. Первые замеченные человеком изменения материалов под действием излучений оказались вредными, поэтому появился термин «радиационные повреждения материалов». Теперь, однако, возможно с помощью быстрых частиц целенаправленно видоизменять строение материалов при определённых условиях, тем самым управляя их макро-скопическими свойствами. Это открывает широкие возможности для применения радиационных технологий при получении, например, кристаллов, а иногда и готовых изделий из них со специальными заданными свойствами.

К сожалению, опасные, повреждающие материал изменения под действием

излучений до сих пор представляют собой до конца не решённую проблему, как физическую, так и технологическую. Это связано со сложностью тех физических процессов, которые происходят в веществе, когда в него проникают жёсткие излучения. Различные излучения могут вносить свои особенности в изменение свойств облучённых материалов. Развитие процесса радиационного повреждения зависит от исходной структуры материала и условий, при которых проводится облучение. Под условиями облучения понимаются следующие факторы:

- тип, энергия и спектр бомбардирующих частиц;
- плотность потока частиц;
- продолжительность облучения (доза);
- температура облучения;
- иные внешние воздействия.

В основном условия облучения определяются типом установок. Перечислим экстремальные условия работы конструкционных материалов современных облучательных аппаратах реакторного типа:

- максимальная энергия бомбардирующих частиц 14,1 МэВ;
- максимальная плотность потока  $10^{16}$ – $10^{17}$  нейтр.см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>;
- доза  $10^{22}$  см<sup>-2</sup>;
- максимальная температура облучения – порядка 1200°С.

Раздел физики, занимающийся исследованием поведения твёрдых тел под облучением, получил название *радиационная физика твёрдого тела*. Это направление в науке начало развиваться сразу после создания первых ядерных реакторов в 40-х годах XX века. Именно интенсивное развитие современной энергетики, связанное с созданием ядерных реакторов и проектированием термоядерных установок, заставило физиков обратить пристальное внимание на изучение закономерностей в поведении конструкционных материалов, подверженных действию высокоэнергетического облучения, непременно сопровождающего высвобождение энергии в ядерных и термоядерных процессах. Недостаток знаний о радиационных воздействиях на вещества является иногда основной причиной, сдерживающей темпы развития и совершенствования современных энергетических установок и радиационных технологий.

При создании действующих установок приходится сталкиваться со многими трудностями как принципиального, физического характера, так и технического. Необходимо понимать, что любые ядерные реакции сопровождаются интенсивными ядерными излучениями, имеющими в своём составе нейтроны, заряженные частицы, гамма-лучи. А это означает, что практически все материалы, из которых изготавливаются различные конструктивные узлы и рабочие части установок, подвергаются действию этих излучений во время их работы. Поскольку длительность работы ядерных реакторов и проектируемых

термоядерных аппаратов должна быть не менее 20 лет (иначе они будут экономически не выгодными), то в течение этого же времени должны бесперебойно «работать» и материалы конструкций. Однако излучения реакторов, воздействуя на материалы, изменяют их структуру, а значит, и их прочностные, электрические и другие свойства. Поэтому проблема выбора из числа имеющихся или создания новых конструкционных радиационно-стойких материалов приобретает принципиальное значение в дальнейшем прогрессе человечества в освоении новых источников энергии. Чтобы используемые в различных узлах конструкций энергетических установок материалы не сдерживали темпов развития энергетики, необходимо детальное понимание физических процессов взаимодействия жёстких излучений с веществом, и на основе этого создание таких материалов, которые выдерживали бы действие обрушивающихся на них излучений в течение длительного времени.

Конструкционные материалы, используемые и создаваемые для нужд современной энергетики и технологий, как правило, являются сплавами, в основе получения которых лежит их легирование различными примесями. Особое значение имеют материалы со структурой твёрдых растворов, распадающихся в процессе эксплуатации, как на основе металлов, так и полупроводников. Причём в режимах интенсивных и высокоэнергетических облучений поведение таких материалов может изменяться. Исследовать закономерности таких изменений и использовать их – одна из задач радиационной физики твёрдого тела и радиационного материаловедения.

Влияние атомов примесей, введённых в кристалл, сказывается на всех стадиях радиационного повреждения. В твёрдых растворах различных концентраций, а также на разных стадиях их распада протекание радиационных процессов определяется также ещё и формирующимися выделениями вторичных фаз. В свою очередь, изменение под облучением свойств сплавов является следствием указанных особенностей и образующейся при этом дефектной структуры.

## 18.2 Пробег и смещения атомов

Радиационная повреждаемость материалов со всеми её важными технологическими последствиями – это широкий набор физических процессов, включающий:

- упругие и неупругие взаимодействия бомбардирующих частиц излучения с атомами (молекулами) твёрдого тела;
- каскады атомных соударений;
- диффузию атомов вещества во всех её проявлениях;
- процессы эволюции дефектной структуры, различного рода деформации материалов и т. д., приводящие к изменению их свойств.

Впервые радиационные повреждения материалов привлекли к себе присталь

ное внимание при разработке первых атомных реакторов. Распухание делящихся материалов, деформация графитовых блоков вынудили создателей реакторов направить усилия и средства на выяснение причин этих явлений. Вигнер был одним из первых, кто предположил, что «нейтроны деления, обладающие большой энергией, должны смещать атомы кристаллических

твёрдых тел из положений равновесия» и что «именно эти смещения приведут к серьёзным технологическим эффектам». Исходя из результатов исследований, общая картина радиационной повреждаемости материалов представляется следующей (рис.18.1). Облучающие частицы, взаимодействуя с материалом, смещают атомы из узлов кристаллической решётки, передавая им часть своей энергии. Если эта энергия превышает пороговую энергию смещения  $\epsilon_d$ , характерную для данного вещества, то атом оказывается выбитым из узла решётки. Такие атомы называются первично выбитыми атомами - (ПВА).



Рисунок 18.1.Схема основных стадий радиационной повреждаемости материалов:

- I* – динамическая стадия;
- II* – диффузионная стадия;
- III* – стадия эволюции стоков

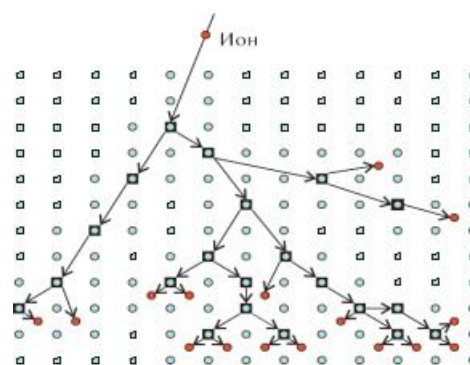


Рисунок 18.2 Схема развития каскада движущихся атомов. Квадраты – вакансии, красные кружки – межузельный атом

При дальнейших столкновениях ПВА с атомами решётки образуются вторичные частицы, рождающие в свою очередь третичные и т. д. Образуется



каскад движущихся атомов (рис. 18.2). В области облучаемого твёрдого тела, по которой прошёл каскад (каскадная область), возникает большое количество (до нескольких тысяч) френкелевских пар (вакансий и межузельных атомов) и происходит локальный нагрев материала. Прохождение каскада движущихся атомов сопровождается тем, что вокруг мест соударений облучающей частицы с атомами вещества возникают тепловые пики (выделение энергии при выбивании атомов решётки), коллективные смещения групп атомов (пики смещения).

В результате формируется сложная по составу область, состоящая из зон обеднения и обогащения. Вместе они образуют так называемое *эмбриональное повреждение материала*. Современная экспериментальная техника изучения дефектов в кристаллах и, в первую очередь, автоионная микроскопия позволяют наблюдать не только скопления структурных дефектов, но и отдельные межузельные атомы и вакансии. Имеющиеся сегодня результаты исследований позволяют построить физическую картину развития радиационного каскада от момента возникновения ПВА с энергией  $\varepsilon_0$  до образования в этой области твёрдого тела характерных структур. К настоящему времени построены модели и проведены автоионно-микроскопические исследования зон обеднения и обогащения, тепловых пиков, изучены условия образования и распространения каналонных, динамических краудионов и фокусонных, получены распределения дефектов в области каскада, среднее число смещённых атомов, средние размеры каскадных областей, исследованы вопросы влияния примесей на развитие каскадов движущихся атомов.

Проникновение облучающих частиц в глубь вещества зависит от энергии частиц, а также от числа соударений, в которых участвует каждая частица. Это число может быть различным для разных частиц. Поэтому всегда есть распределение частиц по глубине, т. е. по *пробегам* частиц. Уравнение Больцмана для функции распределения движущихся атомов в твердом теле даёт информацию о первых моментах поведения частиц как функции энергии. Это позволяет проводить оценки пробегов частиц в веществе, а значит, рассчитывать распределение частиц по глубине материала. Поэтому здесь не будет лишним вспомнить некоторые определения пробегов (рис. 18.3).

*Полный пробег частицы*  $R_L$  – полная длина пути, пройденного частицей.

*Векторный пробег*  $R$  – вектор, проведённый из начальной точки траектории в точку остановки частицы.

*Продольный пробег* (глубина проникновения)  $R_p$  – проекция  $R$  на исходное направление. Величина  $R_p$  характеризует толщину вещества, через которое прошла частица.

*Поперечный пробег*  $R_{\perp}$  – это расстояние от точки остановки до прямой, проходящей через исходную точку траектории вдоль первоначального направления. Величина  $R_{\perp}$  – мера блуждания частицы. На рис. 18.3 схематически изображена связь различных пробегов частицы и соотношения

между ними.



**Рисунок 18.3. Связь различных пробегов частицы между собой**

$$R^2 = R_p^2 + R_{\perp}^2 \quad (18.1)$$

Поскольку пробеги частиц в веществе являются результатом многократных случайных столкновений, то частицы с одной и той же начальной энергией в том же веществе будут двигаться по разным траекториям, следовательно, будут иметь разные пробеги. Поэтому все перечисленные выше характеристики пробегов будут обладать распределением по энергии относительно соответствующих средних величин. И для сравнения с экспериментом следует вычислять средние значения изучаемых физических величин. Эти средние значения пробегов будут зависеть от тормозной способности вещества.

При высоких энергиях ПВА  $\varepsilon_0$  (более  $10^4-10^5$  эВ) формирующаяся в кристалле каскадная область может расщепляться на подобласти — *субкаскады*, что, естественно, ещё более усложняет структуру материала, подверженного облучению. Однако процесс расщепления на субкаскады существенным образом зависит и от торможения ПВА электронами кристалла, и от его температуры. Таким образом, область эмбрионального повреждения, оставшаяся в кристалле после прохождения каскада движущихся атомов, представляет собой сложное структурное образование, последующая эволюция которого приводит к формированию более стабильных дефектных структур в облучённых материалах. При больших потоках и дозах облучения возрастает вероятность прохождения каскада движущихся атомов по уже повреждённым участкам кристалла. Каждое после каскадное распределение дефектов по размерам и в пространстве, образовавшееся за времена порядка  $10^{-13}-10^{-14}$ с, стремится прийти в равновесие с окружающей кристаллической решёткой. Но при облучении потоками частиц высокой плотности по этому неустановившемуся

дефектному состоянию может пройти новый каскад атом-атомных соударений, причём его эволюция будет осложнена. На всё это накладывается ещё влияние тепловых колебаний решётки, механических напряжений и других внешних воздействий.

Одновременно с генерацией точечных дефектов, энергия излучения расходуется на ионизацию и возбуждение электронов регулярных атомов решётки, а также на увеличение тепловой энергии электронов проводимости. Происходит сложная перестройка электронной подсистемы кристалла, в результате которой в действие вступают дополнительные механизмы образования точечных дефектов. Кроме того, сильное возбуждение электронной подсистемы может привести к возникновению резких локальных повышений температуры и, естественно, к эффектам, аналогичным местному нагреву. После прохождения каскада движущихся атомов и сопутствующих ему динамических процессов, завершается *динамическая стадия* радиационной повреждаемости (рис.18.3, уровень *I*) и начинается *диффузионная стадия* (рис. 18.3, уровень *II*).

«Судьба» точечных дефектов существенным образом зависит и от внешних факторов: температуры, приложенных напряжений. В результате вакансии и межузельные атомы, возникающие в кристалле, начинают мигрировать, диффундировать по нему. При этом они либо уходят на стоки (дислокации, границы зёрен, выделения вторичных фаз и т. д.), либо объединяются в кластеры, образуя тем самым поры и дислокационные петли – вакансионные или межузельные.

Таким образом, под действием облучения формируется специфическая дефектная структура материала, т. е. начинается стадия *эволюции стоков* (рис.18.3, уровень *III*). На этой стадии происходит радиационно - стимулиро-ванное зарождение скоплений точечных дефектов, как собственных, так и примесных, и она может закончиться *коалесценцией*. Коалесценция наступает при достижении определённых критических размеров структурных неоднородностей материала (пор, межузельных и вакансионных дислокационных петель, *преципи-татов* и т.п.), когда их рост значительно ускоряется за счёт «испарения» более мелких скоплений того же сорта *q* и поглощения их скоплениями большего размера.

Необходимо учитывать, что сплавы на основе твёрдых растворов, которые без облучения были в равновесии, под облучением могут оказаться неравновесными, и в них пойдёт распад. Отличительной чертой такого *радиационно-индуцированного распада* является изменение фазовой диаграммы под облучением и обращение радиационно-индуцированных атомных перестроек после прекращения облучения. Если же неравновесный твёрдый раствор, в котором процесс распада идёт с определённой скоростью или из за низкой температуры практически заморожен, подвергнуть облучению, произойдёт *радиационное ускорение распада*. Аналогично определяются радиационно – индуцированное и радиационно - ускоренное растворение неравновесных

преципитатов (*выделений вторичных фаз*). Обнаружено, что рост преципитатов под облучением значительно облегчается, если примесные атомы образуют с вакансиями и межузлиями подвижные комплексы, которые диффундируют к стокам, где вакансии и межузлия рекомбинируют.

Поскольку концентрации радиационных дефектов значительно превышают равновесные концентрации вакансий и межузельных атомов, они сильно изменяют кинетику зарождения преципитатов. Зарождение может происходить как однородно по объёму материала, так и вблизи линейных, плоских и объёмных дефектов решётки. Облучение может стимулировать не только рост, но и растворение преципитатов. Один из механизмов растворения заключается в том, что первичные или вторичные быстрые частицы сообщают примесным атомам преципитата при столкновениях такую энергию (больше пороговой), при которой их пробег превышает расстояние до поверхности преципитата, так что они возвращаются в матрицу.

Таким образом, в облучаемом материале формируется сложная дефектная структура, включающая как имевшиеся до облучения структурные дефекты (дислокации, границы зёрен, первичные выделения вторичных фаз), так и собственно радиационные (вакансионные поры, дислокационные петли, преципитаты). Структурные дефекты эволюционируют под действием внешних факторов (облучения, температуры, деформации), что, в свою очередь, приводит к изменению поведения материалов под облучением.

### **18.3 Источники ионизирующих излучений**

**Ионизирующее излучение** – это поток элементарных частиц или квантов электромагнитного излучения, который создается при радиоактивном распаде, ядерных превращениях, торможении заряженных частиц в веществе, прохождение которых через вещество приводит к ионизации и возбуждению атомов или молекул среды. Ионизацию среды могут производить только заряженные частицы – электроны, протоны и другие элементарные частицы и ядра химических элементов. Процесс ионизации заключается в том, что заряженная частица, кинетическая энергия которых достаточна для ионизации атомов, при своем движении в среде взаимодействует с электрическим полем атомов и теряет часть своей энергии на выбивание электронов с электронных оболочек атомов. Нейтральные частицы и электромагнитное излучение производят ионизацию, но ионизируют среду косвенно, через различные процессы передачи своей энергии среде с порождением вторичного излучения в виде заряженных частиц (электронов, протонов), которые и производят ионизацию среды.

Ионизирующие излучения разделяют на *фотонные* и *корпускулярные*.

**Фотонное ионизирующее излучение** – это все виды электромагнитного излучения, возникающее при изменении энергетического состояния атомных ядер, электронов атомов или аннигиляции частиц – ультрафиолетовое и

характеристическое рентгеновское излучение, излучения, возникающие при радиоактивном распаде и других ядерных реакциях и при торможении заряженных частиц в электрическом или магнитном поле.

**Корпускулярное ионизирующее излучение** – потоки альфа - и бета частиц, протонов, ускоренных ионов и электронов, нейтронов и др. Корпускулярное излучение потока заряженных частиц относится к классу непосредственно ионизирующего излучения. Корпускулярное излучение потока не заряженных частиц называют *косвенно ионизирующим излучением*.

**Источник ионизирующего излучения** – объект, содержащий радиоактивный материал (радионуклид) или техническое устройство, испускающее или способное в определенных условиях испускать ионизирующее излучение. Предназначен для получения (генерации, индуцирования) потока ионизирующих частиц с определенными свойствами.

**По физической основе генерации излучения** разделяют радионуклидные источники на основе естественных и искусственных радиоактивных изотопов и физико-технические источники (нейтронные и рентгеновские трубки, ускорители заряженных частиц и пр.).

Для радионуклидных источников различают *открытые и закрытые* источники излучения. *Открытым* называется источник ионизирующего излучения, при использовании которого возможно поступление содержащихся в нём радиоактивных веществ в окружающую среду. *Закрытым* называется источник ионизирующего излучения, в котором радиоактивный материал заключён в оболочку (ампула или защитное покрытие), предотвращающую контакт персонала с радиоактивным материалом и его поступление в окружающую среду свыше допустимых уровней в условиях применения и износа, на которые он рассчитан, исключено.

**По видам излучения** выделяют источники гамма-излучения, источники заряженных частиц и источники нейтронов. Для радионуклидных источников такое разделение не является обязательным.

**По назначению** выделяют калибровочные (образцовые), контрольные (рабочие) и промышленные (технологические) источники.

**Промышленные источники излучения** применяют в различных производственных процессах и установках производственного назначения (ядерные методы каротажа, бесконтактные методы контроля технологических процессов, методы анализа вещества, дефектоскопия и т.п.).

**Контрольные источники** используются для проверки и настройки ядерно-физических приборов и установок (спектрометров, радиометров, дозиметров и пр.) путем контроля за стабильностью и повторяемостью показаний.

**Калибровочные источники** используются при калибровке и метрологической поверке ядерно-физической аппаратуры.

**Источники заряженных частиц.** Известны десятки элементарных заряженных частиц, но время жизни большинства из них не превышает микросекунд. К элементарным заряженным частицам, участвующим в ядерных реакциях, относят бета-частицы (электроны и позитроны), протоны и альфа-

частицы (ядра гелия  ${}^4\text{He}$ , заряд +2, масса 4).

**Пробег заряженных частиц в веществе.** Заряженные частицы относятся к мало проникающим видам ионизирующего излучения. При своем движении в веществе они взаимодействуют с электрическими полями атомов среды. В результате взаимодействия электроны атомов среды получают дополнительную энергию и переходят на более удаленные от ядра энергетические уровни (процесс возбуждения) или совсем покидают атомы (процесс ионизации). При прохождении вблизи атомного ядра частицы испытывают торможение в его электрическом поле, которое сопровождается испусканием тормозного гамма-излучения. Длина пробега частицы в веществе зависит от ее заряда, массы, начальной кинетической энергии и от свойств среды. Пробег увеличивается с возрастанием энергии частицы и уменьшением плотности среды. Массивные частицы обладают меньшими скоростями, чем легкие, взаимодействуют с атомами более эффективно и быстрее теряют свою энергию.

Пробег бета-частиц в воздухе достигает нескольких метров в зависимости от энергии. От потока бета-частиц с максимальной энергией 2 МэВ полностью защищает слой алюминия толщиной 3,5 мм, железа—1,2 мм, свинца—0,8 мм. Одежда поглощает до 50% бета-частиц. При внешнем облучении организма на глубину более 1 мм проникает 20 – 25% бета-частиц.

Альфа-частицы, имеющие большую массу, при столкновениях с электронами атомных оболочек испытывают небольшие отклонения от своего первоначального направления и движутся почти прямолинейно. Пробеги альфа-частиц в веществе очень малы. Например, у альфа-частицы с энергией 4 МэВ длина пробега в воздухе примерно 2,5 см, в воде или в мягких тканях животных и человека—сотые доли миллиметра.

**Источники бета-излучения.** Бета-излучение (beta radiation)— это корпускулярное ионизирующее излучение, представляющее поток электронов или позитронов, возникающее при бета-распаде атомных ядер с выбросом из ядра электрона или позитрона со скоростью, близкой к скорости света. Бета-распад радионуклидов сопровождается излучением нейтрино, при этом распределение энергии распада между электроном и нейтрино имеет случайный характер. Это приводит к тому, что энергетическое распределение излучаемых бета-частиц является непрерывным от нуля до определенной для каждого изотопа максимальной энергии  $E_{\text{max}}$ . Мода распределения сдвинута в область низких энергий, а среднее значение энергии частиц порядка  $(0,25-0,45)E_{\text{max}}$ . Бета-распад для большинства радионуклидов сопровождается сильным гамма-излучением. Это объясняется тем, что конечное ядро распада образуется в возбужденном состоянии, энергия которого снимается испусканием гамма-квантов. Кроме того, при торможении бета-частиц в плотной среде возникает тормозное гамма-излучение, а перестройка электронной оболочки нового атома сопровождается появлением характеристического рентгеновского излучения.

## 18.4 Энергетические источники ионизирующих излучений.

К энергетическим источникам излучений относятся различные ускорители заряженных частиц. Ускорителем в самом общем смысле слова является любая установка, сообщающая кинетическую энергию ионам или электронам. Исходя из этого, ускорителем можно назвать электронно-лучевые трубки, рентгеновские трубки, трубки электронного микроскопа и т.д. Ускорители различаются по форме траектории ускоряемых частиц и разделяются на *линейные и циклические*.

*Линейный ускоритель* основан на использовании высокочастотного напряжения, прикладываемого к ряду промежутков, через которые проходят частицы. Частота и время прохождения частицей пути между двумя соседними промежутками связаны таким образом, что в момент прохождения каждого промежутка поле в нем всегда оказывает ускоряющее действие. Напряжение может подводиться с помощью бегущей волны, обладающей соответствующей скоростью. Частицы в процессе ускорения движутся прямолинейно, поэтому ускоритель называется линейным

*Циклотрон*. Для получения с помощью линейного ускорителя очень больших энергий потребовались бы трубки колоссальной длины. Если бы удалось осуществить многократное прохождение частицы через одни и те же ускоряющие промежутки, это позволило бы резко сократить размеры установки. Для этого используется магнитное поле, заставляющее частицы двигаться по окружности. С этой целью на ускоряющие электроды подают переменное напряжение. Если частица при первом прохождении промежутка испытывает ускорение, то к моменту следующего прохождения электроды перезарядятся и поле по-прежнему будет ускорять частицу. В результате траектория частицы опишет спираль. *Максимально достижимая энергия частицы на ускорителях* зависит от протяженности и индукции магнитного поля:

$$W = \frac{1}{2} \frac{q^2 r_{\max}^2 B^2}{m}. \quad (18.2)$$

**Источники альфа-излучения.** Альфа-излучение – это корпускулярное ионизирующее излучение, представляющее собой поток альфа-частиц (ядер атомов гелия) с энергией до 10 МэВ, начальная скорость которых может достигать около 20 тыс. км/с. Эти частицы испускаются при распаде радионуклидов с большим атомным номером, в основном, это трансурановые элементы с атомными номерами более 92. Их ионизирующая способность огромна, а проникающая способность незначительна. Длина пробега в воздухе составляет 3-11 см, в жидких и твердых средах – сотые доли миллиметра. Слой вещества с поверхностной плотностью 0,01 г/см<sup>2</sup> полностью поглощает излучение с энергией до 10 МэВ. Внешнее альфа-излучение поглощается в роговом слое кожи человека.

Диапазон энергий альфа-частиц, возникающих при распаде, находится в пределах от 4 до 8 МэВ. Энергетическое распределение излучения дискретно и представлено альфа-частицами нескольких групп энергий. Выход альфа-частиц с максимальной энергией обычно также максимален, но ширина энергетических линий излучения очень мала. *К физико-техническим источникам* пучков ионов гелия, протонов или тяжелых ионов относится циклотрон. Это ускоритель протонов (или ионов), в котором частота ускоряющего электрического поля и магнитное поле постоянны во времени. Частицы движутся в циклотроне по плоской развертывающейся спирали. Максимальная энергия ускоренных протонов достигает 30 МэВ.

#### **Источники электромагнитного *гамма* (фотонного) излучения.**

*Гамма-излучение* (gamma radiation) – коротковолновое электромагнитное излучение с длиной волны менее 0,1 нм, которое возникает при распаде радиоактивных ядер, переходе ядер из возбужденного состояния в основное, при взаимодействии быстрых заряженных частиц с веществом, аннигиляции электронно-позитронных пар и при других превращениях элементарных частиц. В виду того, что ядра имеют только определенные разрешенные уровни энергетического состояния, спектр гамма-излучения дискретен и состоит, как правило, из нескольких групп энергий в диапазоне от нескольких кэВ до десятка МэВ. Поток гамма-квантов обладает волновыми и корпускулярными свойствами и распространяется со скоростью света. Высокая проникающая способность гамма-излучения объясняется отсутствием электрического заряда и значительным запасом энергии. Интенсивность облучения гамма-лучами снижается обратно пропорционально квадрату расстояния от точечного источника. Пути пробега гамма-квантов в воздухе измеряются сотнями метров, в твердом веществе – десятками сантиметров в зависимости от энергии. Проникающая способность гамма-излучения увеличивается с ростом энергии и уменьшается с увеличением плотности среды. Ослабление фотонного ионизирующего излучения слоем вещества происходит по экспоненциальному закону. Для энергии излучения 1 МэВ толщина слоя десятикратного ослабления составляет порядка 30 г/см<sup>2</sup> (2,5 см свинца, 4 см железа или 12-15 см бетона).

*Физико-технические источники гамма-излучения* представляют собой ускорители электронов, которые используются для генерации гамма-излучения. В этих ускорителях электронный поток разгоняется до энергий в несколько МэВ и направляется на мишень (цирконий, барий, висмут и др.), в которой возникает мощный поток гамма-квантов тормозного излучения с непрерывным спектром от нуля до максимальной энергии электронов.

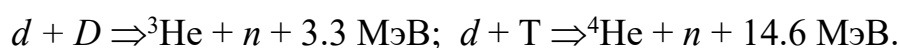
*Источники рентгеновского излучения.* Рентгеновское излучение по своим физическим свойствам аналогично гамма-излучению, но природа его совсем другая. Это низкоэнергетическое (не более 100 кэВ) электромагнитное излучение. Оно возникает при возбуждении атомов элементов потоком электронов, альфа-частиц или гамма-квантов, при котором происходит выброс электронов с электронных оболочек атома. Восстановление электронных



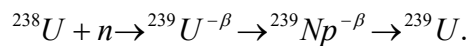
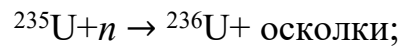
оболочек атома сопровождается излучением рентгеновских квантов и имеет линейчатый спектр энергий связи электронов с ядром на электронных оболочках. **Физико-технические источники** рентгеновского излучения – это рентгеновские трубки, в которых под воздействием потока электронов, разогнанных до нескольких десятков кэВ, в мишени (аноде трубки) возбуждается излучение.

**Источники нейтронов.** *Нейтронное излучение* – это поток нейтральных частиц, имеющих массу, примерно равную массе протона. Эти частицы вылетают из ядер атомов при некоторых ядерных реакциях, в частности, при реакциях деления ядер урана и плутония. Вследствие того, что нейтроны не имеют электрического заряда, нейтронное излучение взаимодействует только с атомными ядрами среды и обладает достаточно большой проникающей способностью. В зависимости от кинетической энергии (в сравнении со средней энергией теплового движения  $E_t \approx 0,025$  эВ) нейтроны условно подразделяют на *тепловые* ( $E \sim E_t$ ), *медленные* ( $E_t < E < 1$  кэВ), *промежуточные* ( $1 < E < 500$  кэВ) и *быстрые* ( $E > 500$  кэВ). Процесс ослабления нейтронного излучения при прохождении через вещество складывается из процессов замедления быстрых и промежуточных нейтронов, диффузии тепловых нейтронов и их захвата ядрами среды.

**Физико-техническим источником нейтронов** является нейтронная трубка. Она представляет собой малогабаритный электростатический ускоритель заряженных частиц – дейтронов (ядер атомов дейтерия  ${}^2\text{H} \equiv \text{D}$ ), которые разгоняются до энергии более 100 кэВ и направляются на тонкие мишени из дейтерия или трития ( ${}^3\text{H} \equiv \text{T}$ ), в которых индуцируются ядерные реакции:



**Принцип работы и основные компоненты атомного реактора.** Основой любой ядерной энергетической установки является реактор, в котором размещается активная зона реактора, где происходит цепная реакция деления ядерного горючего с выделением тепловой энергии. Ядерный реактор представляет собой устройство, предназначенное для организации и поддержания управляемой цепной реакции деления ядер некоторых тяжелых элементов, в результате которой высвобождается ядерная энергия, преобразуемая в тепловую с последующим использованием ее внешним потребителем. В качестве природного ядерного топлива используется уран. В природном уране содержатся три изотопа:  ${}^{234}\text{U}$ ,  ${}^{235}\text{U}$ ,  ${}^{238}\text{U}$ . Из этого числа путем деления цепную реакцию поддерживает только изотоп  ${}^{235}\text{U}$ . В природном уране содержится 0,71%  ${}^{235}\text{U}$ , или 7,1 кг на тонну. Более 99% приходится на неделящийся изотоп  ${}^{238}\text{U}$ . Содержанием третьего изотопа в виду малости пренебрегают. При облучении урана нейтронами происходят следующие ядерные реакции:



Таким образом, при поглощении нейтрона  ${}^{235}\text{U}$  вероятны два возможных события: либо деление ядра на два более легких осколка (наиболее вероятная реакция), либо радиационный захват нейтрона с образованием неделящегося изотопа  ${}^{236}\text{U}$ . В расчете на одно деление в толще урана выделяется энергия  $\sim 200$  МэВ и образуются 2-3 свободных нейтрона. Выделившаяся тепловая энергия отводится во внешний контур реактора. Появившиеся новые нейтроны используются в последующих ядерных реакциях, в том числе для поддержания цепной реакции деления.

В соответствии со второй реакцией,  ${}^{238}\text{U}$  также поглощает нейтроны. В результате радиационного захвата образуется короткоживущий изотоп  ${}^{239}\text{U}$ . Последний посредством излучения  $\beta^-$ -частицы с периодом полураспада 23,5 мин, превращается в новый изотоп  ${}^{239}\text{Np}$ , который также испытывает  $\beta^-$  распад с периодом 2,3 суток. По мере распада нептуния в толще урана накапливается  ${}^{239}\text{Pu}$ , который под действием нейтронов может делиться. Следовательно, нуклид  ${}^{239}\text{Pu}$  также может быть использован в качестве ядерного топлива. Поэтому  ${}^{239}\text{Pu}$  называют вторичным ядерным горючим.

### 18.5. Тормозная способность вещества

При замедлении в веществе быстрые частицы теряют свою энергию вследствие взаимодействия с атомами материала. Это взаимодействие может осуществляться в зависимости от энергии налетающей частицы либо в виде *электронного торможения*, либо в виде *ядерных (упругих) столкновений*.

Пусть  $\lambda(\varepsilon_1)$  – длина свободного пробега, т. е. среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями, которое частица с энергией  $\varepsilon_1$  может пройти без существенного искажения своего движения. При этом

$$\lambda(\varepsilon_1) = [\rho_{nc} \cdot \sigma(\varepsilon_1)]^{-1} \quad (18.3)$$

где  $\sigma(\varepsilon_1)$  – полное сечение упругого рассеяния,  $\rho_{nc}$  – ядерная плотность вещества. Тогда на пути  $\Delta R$  частица участвует в  $\Delta R / \lambda$  столкновениях. Введём величину средней энергии  $\langle \varepsilon'' \rangle$ , теряемой при одном столкновении:

$$\langle \varepsilon'' \rangle = \sigma^{-1}(\varepsilon_1) \int \varepsilon'' \sigma(\varepsilon_1, \varepsilon'') d\varepsilon'' \quad (18.4)$$

Тогда энергию, теряемую частицей на пути  $\Delta R$ , можно оценить как

$$\Delta \varepsilon_1 = \langle \varepsilon'' \rangle \cdot \Delta R / \lambda. \quad (18.5)$$

Следовательно, дифференциальные потери энергии запишутся в виде:

$$\frac{\Delta \varepsilon_1}{\Delta R} \rightarrow \frac{d\varepsilon_1}{dR} = \frac{\langle \varepsilon'' \rangle}{\lambda(\varepsilon_1)} = \rho_{nc} \int \varepsilon'' \sigma(\varepsilon_1 \cdot \varepsilon'') d\varepsilon'' \quad (18.6)$$

Это и есть *тормозная способность вещества*. В задачах радиационного дефектообразования основным видом потерь энергии будут *упругие ядерные и неупругие электронные столкновения*. В силу зависимости процессов потери энергии от энергии налетающей частицы  $\varepsilon_1$ , они входят в общую тормозную способность аддитивно. При больших энергиях  $\varepsilon_1$  замедление происходит в основном в результате неупругого электронного торможения  $(d\varepsilon_1/dR)_{in}$  при низких энергиях преобладают упругие ядерные столкновения  $(d\varepsilon_1/dR)_{el}$ . Таким образом, можно записать:

$$\frac{d\varepsilon_1}{dR} = \left(\frac{d\varepsilon_1}{dR}\right)_{in} + \left(\frac{d\varepsilon_1}{dR}\right)_{el} \quad (18.7)$$

Это соотношение справедливо, если есть одновременное действие механизмов потерь без учёта их корреляции. Когда налетающая частица начинает взаимодействовать с кристаллом, она испытывает электронное торможение (неупругие потери). По мере торможения частицы в веществе будут преобладать процессы упругого торможения.

Вне *упругих процессов торможения* движущейся частицы (возбуждение, ионизация, обмен зарядами) можно отметить следующие особенности:

- неупругие потери  $(d\varepsilon_1/dR)_{in}$  являются функцией скорости  $v_1$  налетающей частицы;
- поскольку масса электрона мала, то в столкновении с электроном малы и потери энергии  $\langle \varepsilon'' \rangle$ , поэтому неупругое торможение можно рассматривать как непрерывное замедление («трение») частицы;
- передача импульса электронам также мала, т. е. невелики угловые отклонения частицы, и, следовательно, при действии только неупругих потерь энергии траектория частицы практически прямолинейная;
- электронные потери имеют статистический характер.

При *упругих процессах торможения* движущейся частицы (ядерных столкновениях) можно выделить следующие особенности:

- потери энергии в упругих (ядерных) столкновениях зависят от кинетической энергии налетающей частицы  $\varepsilon_1$ , а не от её скорости. Поэтому  $(d\varepsilon_1/dR)_{in}$  является функцией  $\varepsilon_1$ ;
- потери энергии в каждом упругом соударении  $\langle \varepsilon'' \rangle$  сравнимы с энергией налетающей частицы  $\varepsilon_1$ ;
- передача импульса в таких столкновениях может стать большой, и при этом может быть значительное изменение угла, т. е. траектория частицы вследствие упругих взаимодействий существенно отклоняется от прямолинейной;
- ядерные потери в отдельном столкновении однозначно определяются прицельным параметром и энергией налетающей частицы  $\varepsilon_1$ .

Перечисленные особенности потерь энергии как функции скорости  $v_1$  налетающей частицы представлены на рис. 18.4.

### 18.6 Первичные сведения о радиационной повреждаемости материалов

В условиях эксплуатации современные материалы могут подвергаться воздействию на них электронов, легких и тяжелых ионов, нейтронов,  $\gamma$  - излучения и т.п. Таковыми являются материалы конструктивных элементов ядерных реакторов, мощных ускорителей,

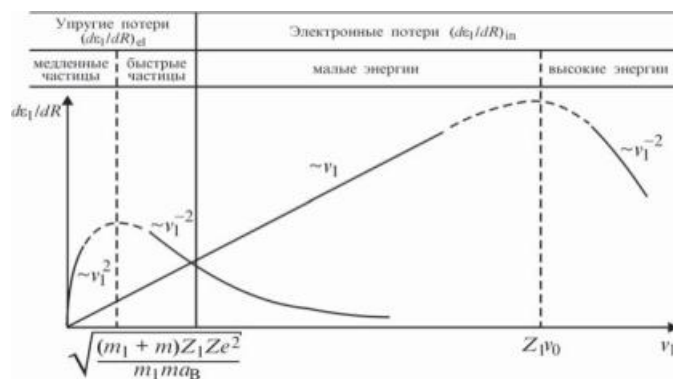


Рисунок 18.4 Функции распределения скорости налетающей частицы на вещество

космических аппаратов. Облучение ядерными частицами для материалов не проходит бесследно. При достаточной энергии этих частиц столкновение их с атомами материала ведет к образованию радиационных дефектов. Постепенно накапливаясь, они меняют свойства материалов. Этот процесс имеет свою специфику и не может быть повторен другим способом. Образование радиационных дефектов в металлах обычно разделяют на две стадии – *первичную* и *вторичную*. К первичной относят акты смещения атомов из нормальных положений в узле решетки. Результатом этой стадии является появление в металле единичных точечных дефектов – вакансий и МУА. Вторичная стадия включает в себя объединение точечных дефектов в комплексы, образование обедненных зон, дислокационных петель и т.д.

Бомбардирующая частица, влетая в металл, взаимодействует с атомами кристаллической решетки. Данное взаимодействие может носить двойной характер – *неупругий и упругий*. При неупругом взаимодействии происходит ионизация атомов или ядерная реакция. Процесс ионизации в металле быстро нейтрализуется, а в случае ядерной реакции может образоваться новое ядро с выделением какой – либо частицы. При упругом взаимодействии ядру атома матрицы (следовательно, атому в целом) передается определенная кинетическая энергия  $E'_0$ . Если ее величина достаточна, т.е. больше, чем энергия связи атомов в решетке, то он выталкивается из своего места в узле кристаллической решетки и смещается в направлении переданного импульса.

Первичным процессом, возникающим в результате облучения ядерными частицами, это – смещение атомов твердого тела из их нормального положения до облучения. Для оценки числа таких смещений необходимо знать механизм смещения атомов при непосредственном взаимодействии с бомбардирующими частицами и механизм последующих смещений, производимых первично смещенными атомами.

Чтобы рассчитать число смещенных атомов, необходимо оценить величину энергии, требуемой для необратимого смещения атома из узла кристаллической решетки в какое-либо промежуточное положение. Обозначим минимальную энергию, необходимую для такого смещения, через  $E_d$ . Эту величину можно оценить исходя из следующих соображений. Энергия сублимации атома или иона в твердом кристалле  $E_c \approx 5 \text{ эВ}$ . Энергия связи внутреннего атома  $\sim 10 \text{ эВ}$ . Выбываемый в результате облучения атом получает резкий удар и переходит в межузельное положение, не имея возможности вернуться обратно. Причем, атом перемещается не по линии наименьшего сопротивления и соседние атомы не успевают релаксировать. Разумной оценкой для величины затрачиваемой энергии будет  $\sim (4-5) E_c$ , то есть 20-25 эВ. Следовательно,  $E_d = 25 \text{ эВ}$ .

Величину  $E_d$  можно измерить, используя для этого моноэнергетические электроны с  $E = 1 \text{ МэВ}$ . При этом определяется минимальная кинетическая энергия, необходимая для изменения свойств вещества, и таким образом получается значения  $E_d$ . Результаты измерения зависят от применяемого метода. Наиболее чувствительным методом является определение времени жизни носителей, который дает самую низкую величину  $E_d$ . Расчетные значения  $E_d$  для меди дают значения от 18 до 43 эВ. Оценка величины  $E_d$  необходимо для расчета минимальных значений энергий различных бомбардирующих частиц для смещения атомов кристалла. В соответствии с классической нерелятивистской механикой при упругих столкновениях частица с массой  $M_1$  и с кинетической энергией  $E$  может передать покоящейся частице с массой  $M_2$  максимальную энергию  $T$ , равную

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (18.8)$$

Минимальная величина энергии  $E_{\min}$ , которая необходима для передачи энергии  $E_d$ , равна

$$E_{\min} = \frac{(M_1 + M_2)^2 E_d}{4M_1 M_2}. \quad (18.9)$$

Данное рассуждение неприменимо для электронов и гамма – квантов. В случае электронов значение  $E_{\min}$  настолько велико, что необходимо для вычисления использовать релятивистскую механику:

$$T = E_d = \frac{2E_{\min} [E_{\min} + m_e c^2]}{M_2 c^2}, \quad (18.10)$$

где  $m_e$  -масса электрона;  $c$  -скорость света.

Гамма - кванты непосредственно не смещают атомы. Они передают свою энергию электронам атома, которые в свою очередь, сталкиваясь с атомами решетки, приводит к их смещению. Таким образом, минимальная энергия  $\gamma$  - квантов  $E_{\min}$ , необходимая для смещения атома, определяется из условия, что фотон, полностью поглощенный электроном, сообщает ему энергию, равную  $E_{\min}$ . Кинетическую энергию электрона до поглощения  $\gamma$  -кванта можно не учитывать. Тогда минимальная энергия  $\gamma$  -кванта, необходимая для смещения атома равна

$$E_d = \frac{2E_{\min} [E_{\gamma \min} + m_e c^2]}{M_2 c^2}. \quad (18.11)$$

Оценка энергии, затрачиваемой для смещения атома необходима для расчета полного числа смещений, вызываемых различными бомбардирующими частицами. Сечение образования первично смещенного атома фотоном с энергией  $E_\gamma$  будет равно

$$\delta_d(E_\gamma, E_d) = \frac{\partial \delta}{\partial T} (E_\gamma, E_d) dT. \quad (18.12)$$

Действительные процессы, происходящие при образовании смещений под действием рентгеновского и др. фотонных излучений, еще не выяснены окончательно и могут сильно отличаться для разных материалов. Вместе с тем подобное процессы образования дефектов не кажутся существенными в кристаллах с металлической и ковалентной связью.

Каждый металл характеризуется своим набором так называемых пороговых значений энергий –  $E_d(hkl)$ . Если полученная атомом от бомбардирующей частицы энергия  $E'$  равна или превышает  $E_d(hkl)$  и приобретенный атомом импульс совпадает с направлением  $(hkl)$ , его

смещение оказывается устойчивым. В этом случае смещенный атом не возвращается в исходное положение в узле, а занимает некоторое межузельное положение. Таким образом, в решетке металла образуется так называемая пара Френкеля – *МУА и вакансия*.

Величина энергии, переданная атому от бомбардирующей частицы при упругих взаимодействиях, так же, как сама вероятность того или иного взаимодействия, определяется многими факторами: и энергией бомбардирующих частиц, и их природой, и параметрами составляющих металл атомов. Так, например, тяжелая заряженная частица (протон, ион) с энергией  $\sim$  *и*МэВ, проходя сквозь металл, растрчивает свою энергию преимущественно в неупругих взаимодействиях, лишь изредка смещая атомы решетки. Правда, передаваемая энергия  $E'$  намного превосходит  $E_d$  и сместившиеся атомы не застревают в близлежащих межузельных положениях, а продвигаются на значительные расстояния по решетке. Такие атомы называются *первично выбитыми* (ПВА). В ходе своего движения, первично выбитые атомы смещают из своих мест новые атомы, производя вторичные, третичные и т.д. смещения. Процесс происходит до того, пока  $E' \leq E_d$ , т.е. полученная атомом энергия от столкновения не станет меньше пороговой.

Подобный процесс многократных атомных смещений ПВА называют *каскадом смещений*. Каскады характеризуют энергией  $E'$  и количеством смещенных в межузельное положение атомов, т.е. так называемой *каскадной функцией* ( $\vartheta$ ). В первом приближении эта величина может быть определена из простого соотношения, выведенного американскими физиками *Кинчином и Пизом*:

$$\vartheta = k \frac{E'}{2E_d}, \text{ где } k=0,7-0,8 \quad (18.13)$$

Постепенно замедляясь в металле, бомбардирующая частица в конце своего пути произведет последнее смещение и останавливается. Там она и застревает и становится уже нейтральным инородным атомом для решетки. В этом случае сама частица тоже становится дефектом, как и любой примесный атом. Таким образом, вдоль пути бомбардирующей частицы развивается каскады атомных смещений. Энергия этих каскадов различна так же, как и расстояния между каскадами. В этой области, где развивается каскад смещений, формируется специфическая дефектная область – *обедненная зона*, по которой возникает ореол межузельных атомов (рис.18.5). Процесс образования каскадов моделируется в компьютерах с помощью специальной программы, ибо реальные эксперименты с облучением затруднены двояко. С одной стороны, это очень трудоемкий процесс, требует большого времени для набора требуемой дозы облучения. Одновременно возникает вероятность радиационного поражения персонала как в ходе облучения, так и при работе радиационно активированным материалом. Наконец, кинетику радиационных повреждений в ходе облучения никогда не удастся проследить, анализу

подвергается лишь конечный результат – сформированная структура облученного металла.

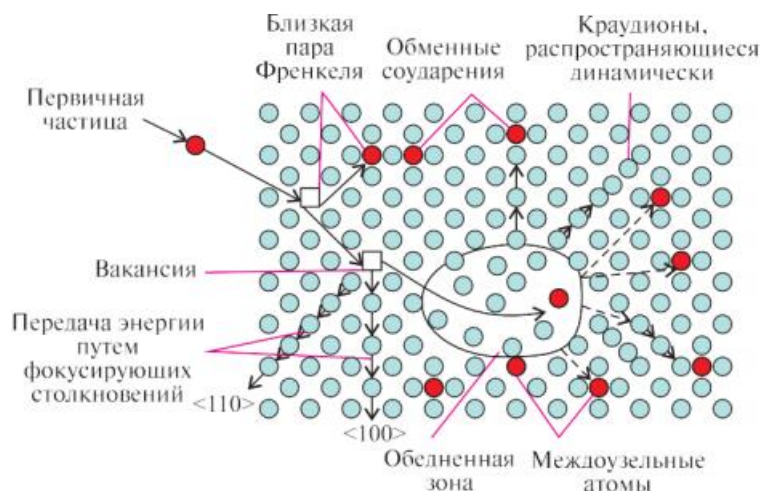


Рисунок 18.5 Модель радиационных повреждений, производимых при соударении нейтрона с атомами решетки

Машинный эксперимент не несет в себе радиационной опасности, обладает высокой скоростью, позволяет проследить всю кинетику радиационного дефектообразования. Однако надежность и точность полученных результатов при машинном эксперименте определяется уровнем развития теории, положенной в основу моделирования. Кроме того, ввиду сложности, чаще всего моделирование процесса радиационного повреждения осуществляется ограниченным количеством атомов в решетке и, чаще всего, на плоскости, т.е. при двумерном расположении атомов, что приводит к существенным погрешностям, поэтому реальная картина образованной структуры может быть установлена только в ходе прямого эксперимента. Поэтому развитие того или иного направления обычно идет параллельно, они не исключают друг друга, а чаще дополняют. Точную структуру облученного металла можно установить с помощью атомно-ионного микроскопа. Большинство таких экспериментов было выполнено на вольфраме, облученном собственными ионами с энергией  $\sim 20\div 50$  кэВ. Такой вид облучения является модельным, то есть эксперимент является имитационным, собственные ионы имитирует высокие дозы нейтронного облучения. Тем не менее, этот эксперимент позволил установить, что при низких температурах  $\sim 10$  К изолированные дефектные области единичных каскадов представляли собой обедненные зоны с концентрацией вакансий в них на уровне  $\sim 10$  ат. %.

### 18.7 Особенности взаимодействия разных видов излучений с веществом

**Облучение электронами.** Вследствие малой массы энергия электронов, способных привести к структурным нарушениям в металлах, превышает 0,5 МэВ. Для электронов с такой высокой энергией можно пренебречь



экранированием, обусловленным орбитальными электронами, и использовать релятивистское описание процесса передачи энергии электронов ядрам мишени. При энергии пучка электронов около 1 МэВ расчет скорости образования смещений наиболее прост, поскольку первично-выбитые атомы не способны вызвать повторного смещения и развития каскадов смещений. При упругом кулоновском рассеянии электронов средняя энергия, переданная атомам электронами с энергией  $E_1$ , имеет вид:

$$\bar{T}_{12} = \frac{\alpha_{12} E_1 T_d}{\alpha_{12} E_1 - T_d} \ln \frac{\alpha_{12} E_1}{T_d}, \quad T_{12}^{\ominus} = \alpha_{12} E_1 = \frac{2(E_1 + 2m_e c^2) E_1}{M_2 c^2}, \quad (18.14)$$

где  $T_{12}^Y$  – максимальная энергия, которую способен передать атому электрон с энергией  $E_1$ ,  $m_e$  – масса электрона;  $c$  – скорость света.

При энергии электронов выше порога ядерных реакций ( $E_1 \gg 10$  МэВ) в дополнение к упругому рассеянию частиц необходимо учесть нарушения засчет протекания процессов неупругого взаимодействия (ядер отдачи, нуклонов,  $\gamma$ -квантов). Прохождение высокоэнергетичных (десятки-сотни МэВ) электронов через вещество связано с развитием электронно-фотонного ливня. С увеличением глубины проникновения электронов в твердое тело возрастает число лавинных частиц, уменьшается их энергия и увеличивается количество  $\gamma$ -квантов, способных внести существенный вклад в дефектообразование.

**Облучение  $\gamma$ -квантами.** Несмотря на то, что дефектообразующая способность  $\gamma$ -квантов по сравнению с быстрыми нейтронами мала, этот вид облучения имеет место в активной зоне реакторов всех типов. Максимальная энергия, которую способен передать атомам  $\gamma$ -квант с энергией  $E_1$ , имеет вид:

$$T_{12}^{\ominus} = E_1 \left( 1 + \frac{M_2 c^2}{2E_1} \right)^{-1}. \quad (18.15)$$

При  $E_1 \gg M_2 c^2$  эта формула принимает вид:

$$T_{12}^{\ominus} = E_1 - \frac{M_2 c^2}{2}. \quad (18.16)$$

При энергии  $E_1 = 1$  МэВ значение  $T_{12}^Y$  составляет несколько десятков электрон-вольт и непосредственное взаимодействие  $\gamma$ -квантов с атомами не приводит к существенным структурным нарушениям. Кроме того, сечение прямого взаимодействия  $\gamma$ -квантов указанной энергии с ядрами очень мало. В основном, смещения атомов решетки при облучении  $\gamma$ -квантами вызывают не прямые процессы их взаимодействия с атомами мишени (фотоэффект, эффект

Комптона, образование пар), в результате которых образуются высокоэнергетичные электроны, способные привести к смещению атомов.

**Облучение ионами.** Для описания процесса рассеяния ионов на атомах решетки обычно пользуются простым кулоновским потенциалом (при  $l \ll a$ , где  $l$  - расстояние максимального сближения атомов,  $a$  - радиус экранирования), экранированный кулоновским потенциалом при  $l \sim a$  и экранированным кулоновским потенциалом с учетом потенциала Борна – Майера при  $a < l < 10a$ . При кулоновском рассеянии ион с энергией  $E_1$  передает покоящемуся атому энергию от 0 до  $T_{12}$ :

$$\bar{T}_{12} = \alpha_{12} E_1 = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1, \quad (18.17)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – массовые числа взаимодействующих частиц. Средняя энергия, переданная атомам частицей с энергией  $E_1$ :

$$\bar{T}_{12} = \frac{T_d \ln(\alpha_{12} E_1 / T_d)}{1 - T_d / \alpha_{12} E_1}. \quad (18.18)$$

Полное сечение образования смещений при кулоновском рассеянии частиц вычисляется по формуле:

$$\sigma_d = \frac{4\pi\alpha_0^2 M_1 Z_1^2 Z_2^2 E_R^2}{M_2 E_1 T_d} (1 - T_d / \alpha_{12} E_1), \quad (18.19)$$

где  $E_R$  – энергия Ридберга (13,605 эВ);  $Z_1, Z_2$  – порядковый номер взаимодействующих частиц. Высокоэнергетичные ионы могут проникнуть под облако атомных электронов, при этом часть энергии ионов расходуется на ионизацию. Для ионов, способных передать решеточным атомам энергию больше  $T_C$  ( $T_C \sim Ak$ эВ), число смещений в каскаде рассчитывается по формуле:

$$\nu(T_{12}) = \frac{T_C}{2T_d}, \alpha_{12} E_1 > T_C, \quad (18.20)$$

где  $T_C$  – энергия, выше которой вся энергия тратится на ионизацию, ниже – на смещение атомов при кулоновском рассеянии. По мере проникновения в глубь мишени уменьшается энергия ионов, изменяется механизм и сечение их взаимодействия с атомами мишени, что вызывает изменение скорости повреждения по глубине пробега ионов. Разработан ряд программ для расчета профилей повреждения и созданы таблицы профилей повреждений. Эти программы и таблицы следует использовать как стандарты на расчет уровня повреждений при ионном облучении.

**Особенности взаимодействия нейтронов с материалами.** Основной вклад в создание дефектов вносит упругое рассеяние нейтронов. Максимальная энергия, которую способны передать атому нейтроны с энергией  $E_1$ , имеет вид:

$$\bar{T}_{12} = \alpha_{12} E_1 = \frac{4A}{(A+1)} E_1, \quad (18.21)$$

где  $A = M/M_2$  — приблизительно равно массовому числу ядра мишени. Средняя энергия, переданная атомам при упругом рассеянии нейтронов:

$$\bar{T}_{12} = \frac{T_{12}}{2} = \frac{\alpha_{12} E_1}{2} = \frac{2A}{(A+1)} E_1, \quad (18.22)$$

Для большинства атомных ядер в широком интервале энергий нейтронов (0,02-15 МэВ) дифференциальное сечение передачи энергии можно записать так:

$$\sigma_d(T, E) = \frac{const}{\alpha_{12} E_1}. \quad (18.23)$$

С увеличением энергии растет вероятность неупругого рассеяния нейтронов. При неупругом рассеянии ядром поглощается некоторая часть энергии падающего нейтрона, и ядро переходит в возбужденное состояние. Возврат возбужденного ядра в равновесное состояние сопровождается вторичным излучением (испусканием гамма-квантов). Средняя энергия, переданная атомам при неупругом рассеянии:

$$\bar{T}_{12} = \frac{2AE_1}{(A+1)} - \frac{E_\lambda}{A+1}, \quad (18.24)$$

где  $E_\lambda$  — энергия, израсходованная на возбуждение ядра, испускаемая с вторичным излучением. При ядерных реакциях на нейтронах  $[(n, \beta); (n, \alpha); (n, f); (n, \gamma)]$  ядра отдачи иногда получают энергию, достаточную для смещения атомов. Число смещений, вызываемых атомом при испускании ядром гамма-кванта, определяется из формулы:

$$\nu(\bar{T}_{12}) = \frac{1}{4M_2 T_d} \frac{\bar{T}_\gamma^2}{c}, \quad (18.25)$$

где  $T_\gamma$  — энергия  $\gamma$ -кванта,

$$\bar{T}_\gamma^2 = 2M_2 E_{omd} c^2, \quad (18.26)$$

где  $E_{omd}$  – энергия ядра отдачи. Радиационный захват вносит ощутимый вклад в создание смещений только на медленной составляющей нейтронного потока. При плотности потока тепловых нейтронов  $\varphi_T$  и сечении  $\sigma_T$  реакции  $(n, \gamma)$  скорость повреждения определяется через:

$$K_1 = \sigma_T \varphi_T \frac{1}{4M_2 T_d} \frac{\bar{T}_\gamma^2}{c}. \quad (18.27)$$

При испускании  $\beta$ -частиц ядра отдачи также обладают энергией, достаточной для смещения атомов. В этом случае

$$v(\bar{T}_\beta) = \frac{1}{4M_2 T_d} \frac{\bar{E}_\beta^2}{c}, \quad (18.28)$$

где  $E_\beta$  – энергия  $\beta$ -частиц.

$$K_\beta = \varphi \sigma_{n,\beta} v(\bar{T}_\beta) \quad (18.29)$$

Ядерные реакции, в которых образуются высокоэнергетичные ионы, могут рассматриваться как внутренние источники бомбардирующих частиц, и число возникающих при этом смещений рассчитывается по формулам для расчета числа смещений, образуемых ионом, замедляющимся в твердом теле до полной остановки. Для определения скорости образования смещений при реакторном облучении материалов необходимо знать реальный энергетический спектр нейтронов. Обычно оценка повреждающей способности реакторного облучения сводится к расчету скорости образования смещений для нейтронов средней энергии.

В том случае, когда ПВА способен передать другому атому решетки энергию  $E \gg E_d$ , образуется второй выбитый атом, который при том же условии может создать третий выбитый атом и т.д. Таким образом, высокоэнергетичные частицы могут создавать целый каскад атом-атомных столкновений. Другими словами, в каскаде атомы отдачи, которые могут иметь энергию десятки килоэлектрон-вольт, теряют эту энергию в районе нескольких десятков нанометров в диаметре, создавая локально высокую концентрацию смещенных атомов, так называемую *обедненную зону* (рис.18.4). В общем случае образование каскадов происходит тогда, когда энергия ПВА превышает 10 пороговых энергий.

## 18.8 Сопоставление радиационных явлений при различных видах облучения материала

Проведение имитационных исследований для быстрой и термоядерной тематики, а сейчас и для реакторов на тепловых нейтронах, основывается на понимании физических аспектов проведения таких экспериментов. Анализ

показал, что для наиболее полного соответствия того или иного радиационного явления в материале при различных видах облучения необходимо соблюдение равенства основных характеристик условий облучения:

- 1) скоростей создания радиационных дефектов
- 2)

$$K_j = \int_{T_d} dT \nu(T) \int_{E_{min}} dE \varphi_j(E) \frac{d\sigma_j(E, T)}{dT}, \quad (18.30)$$

- 3) функций распределения дефектов по энергиям ПВА
- 4)

$$P_j = \frac{\nu(T)}{K_j} \int_{E_{min}} dE \varphi_j \frac{d\sigma_j(E, T)}{dT}, \quad (18.31)$$

- 2) скоростей образования продуктов ядерных реакций
- 3)

$$K_{pj} = \int_0 dE \varphi_j(E) d\sigma_{pj}(E), \quad (18.32)$$

- 4) функций корреляции координат образования ПВА
- 5)

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{K_j^2} \int_{T_j} dT \int_{T_d} dT \nu(T) \nu(T) p(T, \vec{r}, T, \vec{r}') - 1, \quad (18.33)$$

где  $\nu(T)$  - каскадная функция;  $\varphi_j(E)$  - спектральная плотность потока частиц сорта  $j$ ;  $d\sigma_j(E, T)/dT$  - дифференциальное сечение образования ПВА с энергией  $T$  частицей сорта  $j$  с энергией  $E$ ;  $E_{min}$  - минимальная энергия налетающей частицы, способной создавать ПВА;  $T_d$  - энергия порога смещения;  $\sigma_{pj}$  - полное сечение образования частицей  $j$  продукта реакции сорта  $p$ ;  $p(T, \vec{r}, T', \vec{r}')$  - вероятность образования ПВА с энергией  $T$  в точке  $r$  и ПВА с энергией  $T'$  в точке  $r'$ .

Очевидно, эти условия подобия эффектов облучения различными частицами не могут быть воспроизведены в полной мере даже при использовании однотипных источников излучений. В реальных имитационных экспериментах, например, при имитации реакторного облучения на ускорителях тяжелых ионов, все они в той или иной мере нарушаются. Первое условие противоречит идее экспрессности имитационных экспериментов; нарушение второго обусловлено спецификой взаимодействия различного рода частиц с веществом; третье существенно усложняет эксперимент, требуя использования многопучковой методики облучения и т. д. Поэтому для сравнения результатов облучения используют более «мягкие» условия подобия, справедливость которых подтверждается результатами экспериментов с облучением в реакторах и на ускорителях. К ним относятся:

1. Условие равенства дозы облучения, выраженной *числом смещений на атом (сна)*

$$D_j = \sigma_d \varphi_j t, (18.34)$$

где  $\varphi_j = \int_0^E dE \varphi_j(E)$  - плотность потока частиц сорта  $j$ ;  $\sigma_d$  полное сечение дефектообразования. Доза облучения в смещениях на атом - более обоснованная мера дозы повреждения, характеризующая полное число смещений на атом облучаемого материала (**сна**), так как определение интегральной дозы как количества частиц, приходящегося на единицу площади облучаемой мишени, не является адекватной мерой повреждающей способности частиц. При одной и той же интегральной дозе различные по типу частицы и однотипные по энергии частицы могут создавать неодинаковое количество дефектов кристаллической решетки.

Оценка повреждающей способности реакторного облучения обычно сводится к расчету скорости образования смещений (**сна/с**) для частиц (нейтронов) средней энергии. В случае облучения материалов на ускорителях тяжелых ионов степень повреждаемости оказывается существенно неоднородной по глубине материала, поэтому для облученного такими ионами образца необходимо знание пространственного распределения дозы облучения  $P(x)$ .

3. Условие подобия спектров ПВА. Этот критерий характеризует степень соответствия функций распределения дефектов по энергиям ПВА. Энергетический спектр ПВА определяет характер эволюции каскадов и, в конечном счете, структуру первичных радиационных повреждений в материале. Для расчета спектров ПВА используются либо экспериментальные данные сечений рассеяния различных частиц при соударении, либо различные модели, описывающие процессы ядерного взаимодействия. В общем случае спектр ПВА в объеме облучаемого материала определяется выражением

$$\left\langle \frac{d\sigma(E,T)}{dT} \right\rangle_{E_{\min}} = dE \varphi_1(E) \frac{d\sigma_j(E,T)}{dT}, (18.35)$$

где  $E_{\min}$  - наименьшая энергия частицы, способной создать ПВА с энергией  $T$ .

Само по себе выражение (19.35) не может быть использовано для сравнения различных условий облучения, так как оно еще не определяет количество радиационных нарушений, а сечения  $d\sigma(E,T)/dT$  для различных частиц существенно отличаются, поэтому необходимо введение функций, характеризующих эффективность ПВА в дефектообразовании, например, функции  $P_j$ , соответствующей плотности вероятностей образования ПВА с энергией  $T$  дефекта при облучении частицами разного типа или сопоставлять

распределение дефектов по энергиям создающих их ПВА с помощью функции вклада  $B_j(E)$ , которая через введенную величину  $P_j(E)$  может быть записана

$$B_j = \int_{T_d}^E P_j(T) dT$$

Величина  $\beta_j$ ; характеризует долю дефектов, образованную ПВА с энергиями  $T \ll E$ , причем  $B_j(T_d) = 0, B_j(\infty) = 1$ .

Условие равенства отношения скоростей дефектообразования и наработки газовых трансмутантов (ГТ), продуктов ядерных реакций (ПЯР)

$$\frac{K_{pn}}{K_n} = \frac{K_{pi}}{K_i} \quad (18.36)$$

что особенно важно при больших дозах облучения. Для установления соблюдения этого условия возникла необходимость расчета и сопоставления накопления ПЯР в исследуемых материалах под действием нейтронов, заряженных частиц и  $\gamma$ -квантов.

Условие равенства отношения скорости генерации точечных дефектов к скорости их исчезновения на стоках, для вакансий это условие записывается следующим образом:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{D_{v1}}{D_{v2}}, \quad (18.37)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  - скорости повреждения в сравниваемых экспериментах,  $D_{v1}$  и  $D_{v2}$  - коэффициенты диффузии вакансий в течение облучения.

$$D_{v(1,2)} = D_0 e^{-E_m / kT_{1,2}}, \quad (18.38)$$

где  $E_{mv}$  - энергия миграции вакансий,  $T_{1,2}$  - температура облучения в сравниваемых экспериментах,  $K$ .

4. Условие подобия протекания диффузионных процессов, включая диффузию газовых атомов, рекристаллизацию, распад твердого раствора и растворение выделений, перераспределение компонентов, сплавов. Это условие является одним из главных условий корректности имитации. Как известно, имитация реакторных повреждений на ускорителях происходит с гораздо более (на 2-3 порядка) высокими скоростями создания повреждений. При прочих равных условиях это приводит к нарушению подобия в протекании диффузионных процессов по сравнению с реакторным облучением. В простейшем случае, когда процесс контролируется одним каким-либо механизмом, характеризующимся энергией активации  $s_m$ , подобие диффузионных процессов может быть достигнуто повышением температуры в

имитационном эксперименте на величину  $\Delta T$  по сравнению с температурой облучения в реакторе  $T^0$

$$\frac{\Delta T}{T} = 1 - \frac{kT}{\varepsilon_m} \ln \frac{K_j}{K_m}^{-1} \cong \frac{kT^0}{\varepsilon_m} \ln \frac{K_j}{K_m}. \quad (18.39)$$

Установлено, что температурный сдвиг максимума распухания при имитационных условиях по сравнению с реакторами составляет 100-150°C. Соблюдение этого условия приводит к подобию в изменении структурно-фазового состояния (СФС) материалов в процессе облучения в реакторах и ускорителях. Это требует необходимых знаний по образованию дефектов и их скоплений при различных видах радиационного воздействия.

Кроме перечисленных условий при использовании ускорителей заряженных частиц, работающих в импульсном режиме, необходимо учитывать характер влияния импульсности облучения на создание и эволюцию дефектной структуры облучаемого материала.

Современные реакторы на тепловых и быстрых нейтронах имеют разные спектральные и энергетические параметры, эти различия будут сохраняться и в разрабатываемых в настоящее время реакторах новых поколений. В связи с этим важнейшим практическим вопросом является подсчет количества радиационных повреждений, которое в последнее время выражается в количестве атомных смещений, создаваемых на атом решетки. Смещение на атом (сна) в настоящее время рассматривается мировым сообществом как единица дозы облучения, являющаяся физическим базисом для сравнения уровня повреждений в реакторах с различным нейтронным спектром и при облучении различными частицами.

Среди существующих моделей подсчета ПВА наиболее известна сравнительно простая модель Кинчина-Пиза, в которой количество смещенных атомов  $N_d(P)$  определяется следующим образом:

$$N_d(P) = \begin{cases} 0; 0 < P < E_d \\ 1; E_d < P < 2,5 E_d \\ 0,8; E_d(P) / (2 E_d); 2,5 E_d < P < P_{\max} \end{cases}, \quad (18.40)$$

где  $E_d$  - средняя пороговая энергия смещения;  $P_{\max}$  - максимальная энергия, которая может быть передана налетающей частицей с энергией  $E$  и массой  $m_1$ , атомам мишени с массой  $m_2$ ;  $E_d(P)$  - энергия повреждения, т. е. энергия, диссипируемая в ядерных столкновениях (рис.18.5).

При энергиях выше  $2,5 E_d$  потери энергии происходят только за счет эмиссии электронов, а при энергии ниже  $2,5 E_d$  - за счет рассеяния на ядрах атомов как на твердых шарах. Атом, получивший энергию выше пороговой, смещается за пределы зоны спонтанной рекомбинации, в то время как атомы, получившие энергию меньше пороговой, будут возвращаться на свои места в решётке (см.рис. 18.4).



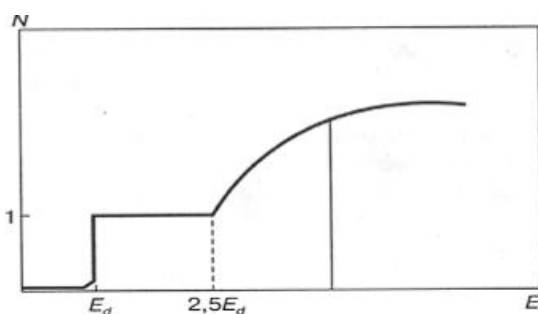


Рисунок 18.5. Модель Кинчина-Пиза для подсчета количества смещенных атомов

Различие в спектрах сечений образования ПВА в материале свидетельствует о наличии определенных различий между спектрами нейтронов и заряженных частиц. Разница в энергетических спектрах ПВА приводит к последующему различию в процессах радиационного повреждения. При этом начальное (первичное) распределение дефектов оказывает сильное влияние на микроструктурную эволюцию облучаемого материала. Количество дефектов увеличивается с повышением энергии ПВА: район энергий ПВА может достигать сотен килоэлектрон-вольт, но в общем случае только упругие столкновения смещают атомы в металлах. В результате передачи атому решетки энергии, значительно превышающей  $E_d$ , энергия, освобождающаяся в каскаде столкновений, трансформируется главным образом в тепловую, которая диссипирует по прилегающему объему материала. В этом временном интервале происходит интенсивное атомное перемешивание. При этом 70-80 % образовавшихся дефектов - вакансий и межузлий - рекомбинируют путем взаимной аннигиляции, а на месте прохождения каскада менее чем через 100 ps формируется обедненная зона - «вакансионное ядро», окруженное межузельной «шубой» (см.рис.19.4). Дефекты, избежавшие внутрикаскадной рекомбинации, могут вступать в реакцию с дефектами, выжившими в других каскадах.

Тип кристаллической решетки облучаемого материала не оказывает заметного влияния на характеристики субкаскадной структуры. Количество субкаскадов на единицу уменьшения энергии ПВА приблизительно одинаково для всех металлов с различными кристаллическими решетками. Среднее расстояние между субкаскадами составляет около 40 параметров решетки в Cu и Au (ГЦК), Fe и W (ОЦК), облученных энергией в 300 кэВ ионами Ni. Конфигурация субкаскадов при заданных условиях облучения зависит только от энергетического спектра ПВА, создаваемого налетающими частицами.

Расчет количества смещений в каскадах является сложной математической задачей, так как многие физические аспекты формирования каскадов и точечных дефектов еще не достаточно понятны. Предложены различные модели расчета повреждений в каскадах. В качестве международного стандарта для подсчета числа смещений в каскадах в

настоящее время обычно используется модель Торренса-Робинсона-Норретта (ТРН-стандарт), в которой использован более реалистичский вариант атомного рассеяния, описываемый уравнением

$$v = \frac{k(E-Q)}{2E_d} = \frac{kE}{2E_d}, \dot{E} > 2E_{d/k}, \quad (18.40)$$

где  $v$  - число пар Френкеля в каскаде;  $k$  - эффективность смещений (0,8 для всех значений первично выбитых атомов);  $Q$  - общие электронные потери в каскаде;  $E_d$  - энергия смещения, обычно принимающая значения от 25 до 50 эВ. Знание числа  $v$  и дифференциального сечения взаимодействия  $d_a(T, E)$  для энергии, передаваемой ПВА, позволяет подсчитать скорость образования смещений  $K$ , которая является одним из ключевых параметров, характеризующих явление радиационного повреждения. Она определяется следующим образом:

$$K = \iint_0^{E_m} v(T) \frac{d\sigma(T, E)}{dT} \frac{d\Phi(E)}{dE} dT dE = \sigma_d \Phi \quad (18.41)$$

где  $d\Phi$  - поток налетающих частиц в энергетическом интервале  $dE$ ;  $\sigma_d$  - поперечное сечение смещения;  $\Phi$  - суммарный поток частиц.

Для определения скорости образования смещений при реакторном облучении материалов необходимо знать реальный энергетический спектр нейтронов. Обычно оценка повреждающей способности реакторного облучения сводится к расчету скорости образования смещений для нейтронов средней энергии.

### 18.9 Физические механизмы изменения макроскопических свойств материалов под облучением

Под действием облучения тугоплавкие металлы распухают, упрочняются, охрупчиваются и испытывают ускорение ползучести. Рассмотрим эти явления раздельно.

**Радиационное распухание.** Радиационное распухание материала характеризует изменение объёма под облучением и связано с перераспределением вещества, вызванным облучением. Иными словами, можно сказать, что радиационное распухание оценивается исходя из знания кинетики ансамбля радиационных и структурных дефектов. Вакансии ( $j = v$ ) и межузельные атомы ( $j = i$ ) имеют разные релаксации объёмов  $\Delta\Omega_j$ , причём  $\Delta\Omega_i > |\Delta\Omega_v|$ , а значит, у вакансий межузлий и разные энергии взаимодействия со стоками (например, дислокациями, т. е.  $ED_i > ED_v$ ). В результате возникает предпочтение в поглощении подвижных дефектов одного сорта (например, межузельных атомов,  $j=i$ ) по сравнению с другим сортом (вакансиями,  $j=v$ ) на одном и том же стоке. Так, например, поглощение межузельных атомов краевой дислокацией происходит интенсивнее, чем поглощение вакансий.

Кроме того, поскольку энергия активации миграции вакансий  $\varepsilon_{mv}$  больше энергии активации миграции межузельных атомов  $\varepsilon_{mi}$ , последние быстрее диффундируют в объёме материала, уходя на стоки или образуя новые структурные неоднородности (например, межузельные петли). Это приводит к затруднению взаимной рекомбинации разноимённых собственных точечных дефектов – вакансий ( $v$ ) и межузельных атомов ( $i$ ), в результате чего менее подвижные вакансии также успевают либо уйти на свои стоки, либо образовать скопления, разрастающиеся в поры.

Исследования показали, что при оценке радиационного распухания необходимо учитывать упругие поля когерентных предвыделений. Было установлено, что в многокомпонентных хромоникелевых сплавах с развитым однородным распадом можно практически подавить радиационное распухание. Основные механизмы и пути ослабления радиационного распухания конструкционных материалов преимущественно связывались с легированием твёрдых растворов элементами (примесями), вызывающими значительные локальные искажения кристаллической решётки. В зависимости от знака и величины несоответствия размеров атомов легирующих примесей и атомов матрицы, вокруг примесей образуются сжатые или растянутые области. При этом легирующие элементы с малыми атомными размерами (например, Si, Be, В) преимущественно связываются с межузельными атомами, а атомы с большими размерами (например, Al, Ti, Mo, W) – с вакансиями.

Ослабление распухания в данном случае объясняется задержкой разноимённых точечных радиационных дефектов, вследствие чего предотвращается (или замедляется) их уход на стоки, и тем самым увеличивается вероятность их рекомбинации при встрече. Замедление ухода дефектов на стоки лежит и в основе механизма захвата точечных радиационных дефектов когерентными поверхностями раздела. Важно также так называемое «отравление» примесями дислокаций и границ раздела. Образование вокруг дислокаций примесных атмосфер и снижение энергии дефекта упаковки при легировании сопровождаются релаксацией упругих напряжений вокруг них и уменьшением эффекта предпочтения взаимодействия с межузельными атомами, что может способствовать усилению рекомбинации разноимённых точечных дефектов. Экспериментально показано, что определяющее влияние на повышение способности твёрдых тел к рекомбинации разноимённых точечных радиационных дефектов оказывают неконцентрационное и размерное несоответствия.

Тугоплавкие металлы с ОЦК структурой имеют традиционно низкое распухание при нейтронном облучении по сравнению с ГЦК металлами. При флюенсе быстрых нейтронов около  $10^{26}$  м<sup>-2</sup> распухание V, Nb и Mo при температурах от 450 до 790 °С не превышало 1-2 %. Максимум вакансионного распухания V и его сплавов наблюдается в интервале температур 550-600 °С, причем при  $\Phi_n = 1,4 \cdot 10^{26}$  м<sup>-2</sup> распухание достигало 2 %. Известные в литературе данные по распуханию ванадия и его сплавов свидетельствуют о том, что легирующие добавки снижают распухание ванадия, причем наиболее

эффективны добавки титана.

Введение Ti (в пределах 3-20 %) в V увеличивает не только сопротивление распуханию, но и снижает эффект радиационного упрочнения и охрупчивание. В определенной степени это связано с действием таких термически стабильных фаз, как TiO и TiO<sub>2</sub>. Распухание Nb и его сплавов при облучении нейтронами достигает наибольшего значения при температуре 750-800°C. Максимальное распухание после облучения до  $\Phi_n = 2,3 \div 10^{27} \text{ м}^{-2}$  для чистого металла составило 0,5 %, а для сплавов 2,5 %. Это свидетельствует о высокой стойкости Nb к распуханию. Есть мнение, что распухание Nb претерпевает насыщение, зависящее от температуры и флюенса. Например, при  $T_{\text{обл}} = 800^\circ\text{C}$  насыщение наступает при повреждающей дозе около 20 сна, а при 675 °C - при 50 сна.

В Nb эффективной добавкой является цирконий. Сплав Nb - 1 % Zr является более стойким к распуханию, чем Nb, причем роль циркония связывается с усилением рекомбинации вследствие захвата вакансий его атомами, т.к. атомный радиус Zr больше атомного радиуса ниобия. Приведенные выше данные относятся к нейтронному облучению. При ионном облучении результаты несколько иные. Так, известны данные по облучению Nb ионами Ta<sub>3</sub> с энергией 7,5 МэВ до высоких флюенсов. При уровне повреждения 10 сна распухание Nb было 4,5% при  $T_{\text{обл}} = 800^\circ\text{C}$  и 8-10 % при  $T_{\text{обл}} = 900^\circ\text{C}$ . Применение тугоплавких металлов и их сплавов в ядерной и других отраслях техники основано на отмеченных выше достоинствах этих металлов, но в то же время жестко ограничено присущими и трудноустраняемыми недостатками.

**Радиационное упрочнение.** Радиационное упрочнение металлов и сплавов зависит от флюенса нейтронов, температуры и состава облучаемого сплава (металла), флукса нейтронов и, возможно, от их спектра. В качестве меры радиационного упрочнения применяют прирост предела текучести  $\Delta\sigma_T$ . Зависимость радиационного упрочнения тугоплавких металлов от флюенса нейтронов  $\Phi_n$  можно записать формулой  $\Delta\sigma_T = A\Phi_n^n$ , где  $n$  - показатель степени, зависящий от флюенса и равный для V и Nb от 0,25 до 0,5;  $A$  - коэффициент пропорциональности. При больших флюенсах (более  $10^{23} \text{ м}^{-2}$ ) наблюдается насыщение радиационного упрочнения вследствие ряда причин: перекрытия полей упругих напряжений при достижении определенной плотности радиационных дефектов; дислокационного каналирования, т.е. сметания дислокациями препятствий на своем пути; Важно отметить, что в ОЦК металлах наблюдают дополнительное упрочнение в процессе последующего отжига образцов, облученных до флюенса менее  $10^{24} \text{ м}^{-2}$  при сравнительно низких температурах облучения (менее 400 °C).

Применительно к Nb и его сплавам такое *радиационно-термическое упрочнение* (РТУ) было обнаружено на образцах, облученных при 70 °C, при отжиге при 150 и 300 °C, причем эффект такого упрочнения явно зависит от содержания в металле O<sub>2</sub> и C. Явление РТУ может быть вызвано образованием при отжиге дополнительных центров закрепления дислокаций вследствие

скопления дефектов, покинувших стоки, стабилизации кластеров радиационных дефектов примесями, коагуляции вакансий в поры. У ванадия РТУ при 160-200 °С наблюдали при малых флюенсах (до  $10^{22}$  м<sup>-2</sup>) и низких (ниже 460 °С) температурах облучения, оно отсутствует после облучения нейтронами до флюенса  $4 \cdot 10^{24}$  м<sup>-2</sup>. Значение РТУ может достигать 200-250 МПа, зависит от содержания примесей внедрения, в частности, для V - кислорода, для Nb - кислорода, углерода, азота. В сплавах V с добавками Ti и в сверхчистом ванадии РТУ не наблюдали. Таким образом, наиболее вероятный механизм РТУ - миграция примесей внедрения к радиационным дефектам, их стабилизация и увеличение эффективности как барьеров движущимся дислокациям.

Радиационное упрочнение V и его сплавов зависит от температуры облучения и химического состава. Сплавы системы V – Ti, облученные до флюенса  $1,4 \cdot 10^{25}$  м<sup>-2</sup> при 50–100 °С, испытывают значительное радиационное упрочнение, которое снимается в процессе отжига при температурах около 650 °С. Заметный отжиг эффекта упрочнения в сплавах V – Ti, V – 10 % Ti – 5% Cr начинается при 400 °С и завершается при 650 – 750 °С. Добавки в ванадий O2 от 0,006 до 0,316 % увеличивают радиационное упрочнение при комнатной температуре испытания, но при 600 – 700 °С независимо от количества кислорода происходит полное восстановление свойств. В отличие от низкотемпературного высокотемпературное облучение (более 500 °С), как правило, приводит к незначительному изменению свойств V и сплава V–20 % Ti.

**Радиационное охрупчивание.** С ростом флюенса пластичность металлов снижается. Облучение приводит также к повышению температуры перехода тугоплавких металлов из пластичного состояния в хрупкое. Например, облучение Mo и W нейтронами до флюенса  $5 \cdot 10^{23}$  м<sup>-2</sup> ( $E \geq 1$  МэВ) увеличивает температуру перехода соответственно на 60 и 120 °С. Радиационное охрупчивание проявляется в снижении равномерного относительного удлинения ( $\delta_r$ ), а по мере роста флюенса – в наступлении стадии сосредоточенной деформации (пластическая нестабильность) и полного устранения пластической деформации, при которой разрушение материала происходит до наступления стадии пластической деформации.

У тугоплавких металлов наблюдается температурная зависимость охрупчивания: низкотемпературное (НТРО) и высокотемпературное (ВТРО). Явление НТРО проявляется одновременно с радиационным упрочнением в температурном интервале ниже  $T_x$ . Для ванадия это около 200 °С, причем имеются многочисленные данные о том, что облученные нейтронами до  $\Phi_n \approx 1,4 \cdot 10^{25}$  м<sup>-2</sup> сплавы ванадия с твердорастворным и дисперсионным упрочнением не обнаруживают НТРО при испытании выше 400 °С. Для облученных сплавов молибдена при  $T \leq T_x$  установлено полное отсутствие пластичности, причем малая пластическая деформация наблюдается до 800 °С, после которой наблюдали увеличение относительного удлинения ( $\delta$ ).

Явление ВТРО было обнаружено на сплаве с твердорастворным упрочнением типа V–14 % Nb, облученном при 750 °С нейтронами до флюенса  $4 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ . Причину возникновения ВТРО в сплавах ванадия связывают, как и в аустенитных сталях и никелевых сплавах, с нарушением баланса прочности тела зерна и границ зерен из-за ослабления последних цепочками выделившихся на них пор, возможно, стабилизированных гелием. Косвенно о роли гелия судят по результатам специально проведенных экспериментов, когда гелий вводили в сплавы на ускорителях, или другими методами. В сплавах V с дисперсионным упрочнением ВТРО не установлено, т.е. при температурах облучения выше 400 °С такие сплавы не охрупчиваются. Ниобий и его сплавы не подвержены ВТРО. Низкотемпературное охрупчивание обнаружено на Nb технической чистоты после облучения нейтронами ( $T_{\text{обл}} = 100 \text{ °С}$ ,  $\Phi_n = 2,9 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ ) только при температуре жидкого азота, при этом  $\delta = 0$ . При комнатной температуре облучение вызвало снижение относительного удлинения в 6 раз. Сплав Nb -1 % Zr, облученный при 450 °С нейтронами до  $\Phi_n = 3,6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$  при  $\delta_{\text{общ}} = 12 \div 17 \%$ , имел  $\delta_p < 1 \%$ . Снижение пластичности сплавов ниобия связывают с наличием примесей внедрения.

#### **Контрольные вопросы.**

1. В чем заключается суть рениевого эффекта?
2. Что такое каскадная функция?
3. В чем различие между нейтронным и ионным облучением?
4. Что такие статические и динамические смещения атомов?
5. От чего зависит сечение смещения атомов?
6. Чем отличается процесс смещения атомов в сплаве от смещения атомов в чистом металле?
7. Что такое смещение на атом?

## **19. МАТЕРИАЛЫ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ С ОСОБЫМИ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

### **19.1 Ядерное топливо**

*Цепная ядерная реакция*, являющаяся основой ядерной энергетики, представляет собой деление ядра на две части, называемые *осколками деления*, с одновременным выделением нескольких (2 - 3) нейтронов, которые, в свою очередь, могут вызвать деление следующих ядер. Такое деление происходит при попадании нейтрона в ядро атома исходного вещества. Образующиеся при делении ядра осколки деления обладают большой кинетической энергией. Торможение осколков деления в веществе сопровождается выделением большого количества тепла. Осколки деления — это ядра, образовавшиеся непосредственно в результате деления. Осколки деления и продукты их радиоактивного распада обычно

Кинетическая энергия осколков деления	162	81%
Кинетическая энергия нейтронов деления	5	2,5%
Энергия гамма-излучения, сопровождающего захват нейтронов	10	5%
Энергия гамма-излучения продуктов деления	6	3%
Энергия $\beta$ - излучения продуктов деления	5	2,5%
Энергия, уносимая нейтрино	11	5,5%
Полная энергия деления	200	100

называют *продуктами деления*. Ядра, делящиеся нейтронами любых энергий, называют ядерным горючим (как правило, это вещества с нечётным атомным числом). Существуют ядра, которые делятся только нейтронами с энергией выше некоторого порогового значения (как правило, это элементы с чётным атомным числом). Такие ядра называют сырьевым материалом, так как при захвате нейтрона пороговым ядром образуются ядра ядерного горючего. Комбинация ядерного горючего и сырьевого материала называется ядерным топливом. Ниже приведено распределение энергии деления ядра  $^{235}\text{U}$  между различными продуктами деления (в МэВ) (Таблица 19.1). Так как энергия нейтрино уносится безвозвратно, доступно для использования только  $188 \text{ МэВ/атом} = 30 \text{ пДж/атом} = 18 \text{ ТДж/моль} = 76,6 \text{ ТДж/кг}$  (по другим данным  $205,2 - 8,6 = 196,6 \text{ МэВ/атом}$ ).

Природный уран состоит из трёх изотопов:  $^{238}\text{U}$  (99,282 %),  $^{235}\text{U}$  (0,712 %) и  $^{234}\text{U}$  (0,006 %). Он не всегда пригоден как ядерное топливо, особенно если конструкционные материалы и замедлитель интенсивно поглощают нейтроны. В этом случае ядерное топливо изготавливают на основе обогащённого урана.

Таблица 19.1. Распределение энергии деления ядра  $^{235}\text{U}$  между продуктами деления

В энергетических реакторах на тепловых нейтронах используют уран с обогащением менее 6 %, а в реакторах на быстрых и промежуточных нейтронах обогащение урана превышает 20 %.

Обогащённый уран получают на специальных обогатительных заводах. Одна «таблетка» топлива для АЭС, весом 4,5 грамм даёт  $10^{10}$  Дж тепловой энергии.

Ядерное топливо делится на два вида:

- природное урановое, содержащее делящиеся ядра  $^{235}\text{U}$ , а также сырьё  $^{238}\text{U}$ , способное при захвате нейтрона образовывать плутоний  $^{239}\text{Pu}$ ;
- вторичное топливо, которое не встречается в природе, в том числе  $^{239}\text{Pu}$ , получаемый из топлива первого вида, а также изотопы  $^{233}\text{U}$ , образующиеся при захвате нейтронов ядрами тория  $^{232}\text{Th}$ .

По химическому составу ядерное топливо может быть:

- металлическим, включая сплавы;
- оксидным (например,  $\text{UO}_2$ );
- карбидным (например,  $\text{PuC}_{1-x}$ );
- нитридным;
- смешанным ( $\text{PuO}_2 + \text{UO}_2$ ).

Ядерное топливо используется в ядерных реакторах в виде таблеток размером в несколько сантиметров, где оно обычно располагается в герметично закрытых тепловыделяющих элементах (ТВЭЛх), которые в свою очередь для удобства использования объединяются по несколько сотен в тепловыделяющие сборки (ТВС). К ядерному топливу применяются высокие требования по химической совместимости с оболочками ТВЭЛов, у него должна быть достаточная температура плавления и испарения, хорошая теплопроводность, небольшое увеличение объёма при нейтронном облучении, технологичность производства.

Металлический уран сравнительно редко используют как ядерное топливо. Его максимальная температура ограничена  $660\text{ }^\circ\text{C}$ . При этой температуре происходит фазовый переход, в котором изменяется кристаллическая структура урана. Фазовый переход сопровождается увеличением объёма урана, что может привести к разрушению оболочки ТВЭЛов. При длительном облучении в температурном интервале  $200\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$  уран подвержен радиационному росту. Это явление заключается в том, что облучённый урановый стержень удлиняется. Экспериментально наблюдалось увеличение длины уранового стержня в два — три раза.

Использование металлического урана, особенно при температуре больше  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , затруднено из-за его распухания. После деления ядра образуются два осколка деления, суммарный объём которых больше объёма атома урана (плутония). Часть атомов — осколков деления являются атомами газов (криптона, ксенона и др.). Атомы газов накапливаются в порах урана и создают внутреннее давление, которое увеличивается с повышением температуры. За счёт изменения объёма атомов в процессе деления и повышения внутреннего давления газов уран и другие ядерные топлива начинают распухать. Под распуханием понимают относительное изменение объёма ядерного топлива, связанное с делением ядер.

Распухание зависит от выгорания и температуры ТВЭЛов. Количество осколков деления возрастает с увеличением выгорания, а внутреннее давление газа — с увеличением выгорания и температуры. Распухание ядерного топлива



может привести к разрушению оболочки ТВЭЛа. Ядерное топливо менее подвержено распуханию, если оно обладает высокими механическими свойствами. Металлический уран как раз не относится к таким материалам. Поэтому применение металлического урана в качестве ядерного топлива ограничивает глубину выгорания, которая является одной из главных характеристик ядерного топлива.

Радиационная стойкость и механические свойства топлива улучшаются после легирования урана, в процессе которого в уран добавляют небольшое количество молибдена, алюминия и других металлов. Легирующие добавки снижают число нейтронов деления на один захват нейтрона ядерным топливом. Поэтому легирующие добавки к урану стремятся выбрать из материалов, слабо поглощающих нейтроны.

К хорошим ядерным топливам относятся некоторые тугоплавкие соединения урана: оксиды, карбиды и интерметаллические соединения. Наиболее широкое применение получила керамика — диоксид урана  $UO_2$ . Её температура плавления равна  $2800\text{ }^\circ\text{C}$ , плотность —  $10,2\text{ г/см}^3$ . У диоксида урана нет фазовых переходов, она менее подвержена распуханию, чем сплавы урана. Это позволяет повысить выгорание до нескольких процентов. Диоксид урана не взаимодействует с цирконием, ниобием, нержавеющей сталью и другими материалами при высоких температурах. Основным недостатком керамики — низкая теплопроводность —  $4,5\text{ кДж/(м}\cdot\text{К)}$ , которая ограничивает удельную мощность реактора по температуре плавления. Так, максимальная плотность теплового потока в реакторах ВВЭР на диоксида урана не превышает  $1,4 \cdot 10^3\text{ кВт/м}^2$ , при этом максимальная температура в стержневых ТВЭЛах достигает  $2200\text{ }^\circ\text{C}$ . Кроме того, горячая керамика очень хрупка и может растрескиваться.

Плутоний относится к металлам с низкой температурой плавления -  $640\text{ }^\circ\text{C}$ . У плутония плохие пластические свойства, поэтому он почти не поддаётся механической обработке. Технология изготовления ТВЭЛов усложняется токсичностью плутония. Для приготовления ядерного топлива обычно применяются диоксид плутония, смесь карбидов плутония с карбидами урана, сплавы плутония с металлами.

Высокими теплопроводностью и механическими свойствами обладают дисперсионные топлива, в которых мелкие частицы  $UO_2$ ,  $UC$ ,  $PuO_2$  и других соединений урана и плутония размещают гетерогенный в металлической матрице из алюминия, молибдена, нержавеющей стали и др. Материал матрицы и определяет радиационную стойкость и теплопроводность дисперсионного топлива. Например, дисперсионное топливо первой АЭС состояло из частиц сплава урана с 9 % молибдена, залитых магнием.

На АЭС и другие ядерные установки топливо приходит в виде довольно сложных технических устройств — тепловыделяющих сборок (ТВС), которые в зависимости от типа реактора загружаются непосредственно во время его работы (как на реакторах типа РБМК в России) на место выгоревших ТВС или заменяют отработавшие сборки большими группами во

время ремонтной кампании (как на российских реакторах ВВЭР или их аналогах в других странах, PWR и других). В последнем случае при каждой новой загрузке меняется чаще всего треть топлива и полностью изменяется его расстановка в активной зоне реактора, наиболее выгоревшие сборки с топливом, из центра активной зоны, выгружаются, на их место ставится вторая треть сборок, со средним выгоранием и расположением. На их место в свою очередь ставятся наименее выгоревшие ТВС, с периферии активной зоны; в то время как на периферию загружается свежее топливо. Такая схема перестановки топлива является традиционной и обусловлена многими причинами, например, стремлением обеспечить равномерное энерговыделение в топливе и максимальный запас до кризиса теплообмена воды на оболочках ТВЭЛ.

В отработавших ТВС содержится большое количество осколков деления урана, сразу после выгрузки каждый ТВЭЛ в среднем содержит 300000 Кюри радиоактивных веществ, распад которых приводит к саморазогреву до значительных температур (недавно выгруженное топливо может разогреться на воздухе до 300 °С) и созданию опасных уровней ионизирующих излучений. Поэтому выгрузку отработавшего топлива из активной зоны реактора ведут под слоем воды, помещая его в специальный *бассейн выдержки* в непосредственной близости от реактора. Вода защищает персонал от ионизирующего излучения, а сами сборки от перегрева. По мере выдержки в бассейне уменьшается радиоактивность топлива и мощность его остаточного энерговыделения. Через несколько лет, когда саморазогрев ТВС сокращается до 50-60 °С, его извлекают из бассейна и отправляют на сухое длительное хранение или переработку. Также изучаются возможности окончательного захоронения обработанного ядерного топлива (ОЯТ) без переработки, однако подобные решения еще не нашли практического воплощения в силу огромных сроков радиационной опасности непереработанного ОЯТ, исчисляемых сотнями тысяч лет.

**Ториевое топливо.** Торий в настоящее время в качестве сырья для производства ядерного топлива не применяется в силу следующих причин:

1. Запасы урана достаточно велики;
2. Образование  $^{232}\text{U}$ , который, в свою очередь, образует  $\gamma$ -активные ядра  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ , затрудняющие производство ТВЭЛов;
3. Переработка облученных ториевых ТВЭЛов сложнее и дороже переработки урановых.

**Плутониевое топливо.** Плутониевое ядерное топливо в настоящее время также не применяется, что связано с его крайне сложной химией. За многолетнюю историю атомной промышленности неоднократно предпринимались попытки использования плутония как в виде чистых соединений, так и в смеси с соединениями урана, однако успехом они не увенчались. Топливо для АЭС, содержащее плутоний, называется МОХ-топливо (оксиды урана и плутония) и СМУП-топливо (нитриды урана и плутония). Применение его в реакторах ВВЭР нецелесообразно из-за

уменьшения примерно в 2 раза периода разгона, на что не рассчитаны штатные системы управления реактором. Период разгона реактора — время, за которое мощность ядерного реактора изменяется в  $e$  раз.

**Регенерация отработанного ядерного топлива.** При работе ядерного реактора топливо выгорает не полностью, имеет место процесс воспроизводства отдельных изотопов (Pu). В связи с этим отработавшие ТВЭЛы направляют на переработку для регенерации топлива и повторного его использования. В настоящее время для этих целей наиболее широко применяется пьюрекс-процесс, суть которого состоит в следующем: ТВЭЛы разрезают на части и растворяют в азотной кислоте, далее раствор очищают от продуктов деления и элементов оболочки, выделяют чистые соединения U и Pu. Затем полученный диоксид плутония  $PuO_2$  направляют на изготовление новых сердечников, а уран - либо на изготовление сердечников, либо на обогащение  $^{235}U$ . Переработка и регенерация высокорadioактивных веществ — сложный и дорогостоящий процесс. ТВЭЛы после извлечения из реакторов проходят выдержку в течение нескольких лет (обычно 3 - 6) в специальных хранилищах. Трудности вызывает также переработка и захоронение отходов, непригодных к регенерации. Стоимость всех этих мер оказывает существенное влияние на экономическую эффективность атомных электростанций.

## 19.2 Материалы с малым сечением захвата тепловых нейтронов

В числе материалов с особыми ядерно-физическими свойствами рассмотрим материалы с низким и высоким сечением захвата нейтронов. Для исключения паразитного захвата нейтронов материалы активной зоны должны иметь минимальное сечение захвата нейтронов. Это особенно важно для материалов активной зоны реакторов на тепловых нейтронах. Наоборот, материалы органов управления реактором, элементов защиты должны иметь максимальные сечения захвата или отражения нейтронов.

Материалы оболочек твэлов, деталей ТВС и внутрикорпусных устройств (ВКУ) реакторов на тепловых нейтронах — это материалы с минимальными сечениями захвата нейтронов. К их числу можно отнести бериллий, магний, цирконий и алюминий. По сути, это материалы двойного назначения, так как, являясь конструкционными, они выполняют функцию материалов, защищающих ядерное топливо от взаимодействия с теплоносителем. Физические и механические свойства отдельных видов этих металлов будут изложены далее.

**Алюминий** с массовым числом 27 не имеет изотопов. Он обладает хорошими ядерными свойствами: малым сечением поглощения тепловых нейтронов (в 10 раз меньше, чем у Fe — основы сталей), слабой наведенной активностью, имеет малую плотность, высокую стабильность под облучением, достаточно хорошую коррозионную стойкость в воде и воздухе, технологичен, доступен и имеет невысокую стоимость. К недостаткам алюминия следует отнести низкую температуру плавления (660 °C) и низкую жаропрочность. Именно преимущества алюминия явились причиной выбора его в качестве

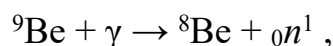
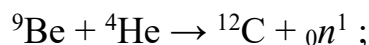
оболочечного материала топливных элементов исследовательских реакторов, работающих при низких температурах. В целом сплавы на основе алюминия находят применение в активной зоне реакторов на тепловых нейтронах в качестве оболочек твэлов, канальных труб, арматура и др. Кроме алюминия и его сплавов, в ядерной технике находят применение оксид  $Al_2O_3$  в качестве уплотняющего, изолирующего, герметизирующего материала.

**Цирконий** обладает весьма низким сечением захвата тепловых нейтронов и по совокупности необходимых свойств считается «реакторным материалом № 1 атомного века». В естественной смеси Zr состоит из пяти изотопов с массовыми числами 90 (51,46 %), 91 (11,23 %), 92 (17,11 %), 94 (17,4 %) и 96 (2,8 %). Основной вклад в величину сечения захвата  $\sigma_a$  вносит изотоп с массовым числом 91 ( $\sigma_a = 1,58 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$ ). Необходимо иметь в виду, что в природе спутником циркония является гафний, содержание которого в руде достигает 1–3 %. Гафний имеет сечение захвата тепловых нейтронов в 500 раз выше, чем цирконий. Поэтому в производстве циркония проблемой является выделение гафния и снижения его содержания в цирконии до 0,010–0,015 %. Сплавы циркония находят применение в изготовлении конструктивных элементов активных зон реакторов на тепловых нейтронах различного назначения. Работоспособность циркониевых изделий определяется оптимальным сочетанием коррозионной стойкости, сопротивления радиационной ползучести и радиационному росту, приемлемого уровня пластичности, трещиностойкости и технологичности.

**Магний** в природе состоит из трех стабильных изотопов с массовыми числами 24 (78,6 %), 25 (10,11 %) и 26 (11,29 %), которые имеют малое сечение захвата тепловых нейтронов, что обеспечивает весьма низкое значение  $\sigma_a$  естественного Mg. Магний является материалом для оболочек твэлов реакторов на тепловых нейтронах. Специфика магния состоит в том, что он имеет низкую температуру плавления, склонность к самовоспламенению, низкую коррозионную стойкость на воздухе (особенно во влажном воздухе), в воде, Na и эвтектике Na–K, большую склонность к росту зерна. Кроме того, сплавы системы Mg-Al-Zn обладают большой склонностью к коррозионному растрескиванию под напряжением. Только в атмосфере сухого углекислого газа магниевые сплавы обладают достаточной коррозионной стойкостью при температуре до 550 °С и давлении до 5 МПа. Поэтому магниевые сплавы применяют в качестве оболочек твэлов в реакторах с графитовым замедлителем, использующих в качестве теплоносителя углекислый газ. Для сплавов на основе Mg получило распространение легирование следующими элементами: Al, Zn, Mn, Zr, Be и др. Легирующие элементы положительно влияют на жаропрочность и улучшают коррозионную стойкость магниевых сплавов, но существенно увеличивают сечение захвата тепловых нейтронов.

**Бериллий**. Естественный Be с массовым числом 9 не имеет изотопов. Уникальные свойства бериллия, имеющие высокие значения коэффициентов тепло- и электропроводности, низкое сечение захвата тепловых нейтронов и высокое сечение рассеяния нейтронов, малый удельный вес и большое

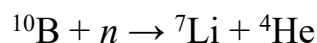
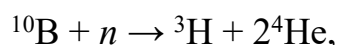
значение модуля нормальной упругости делают его весьма привлекательным материалом для использования в активных зонах реакторов на тепловых нейтронах. Среди легких металлов Be обладает максимальной температурой плавления (1284°C). Бериллий находит применение в нейтронных источниках для пуска ядерных реакторов. Материалы этих источников ( $^{239}\text{Pu}-^9\text{Be}$ ,  $^{226}\text{Ra}-^9\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Po}-^9\text{Be}$ ,  $^{124}\text{Sb}-^9\text{Be}$ ) способны по реакциям типа  $(\alpha, n)$  и  $(\gamma, n)$  рождают нейтроны:



где  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{210}\text{Po}$  являются источниками  $\alpha$ -частиц,  $^{226}\text{Ra}$  – источником и  $\alpha$ -, и  $\gamma$ -лучей, а  $^{124}\text{Sb}$  – только  $\gamma$ -лучей.

### 19.3 Материалы органов регулирования работы ядерного реактора

В процессе работы активная зона реактора находится в критическом состоянии при регулируемом избытке реактивности. Необходимая реактивность поддерживается путем поглощения избыточных нейтронов деления ядерного топлива специальными поглощающими материалами. К поглощающим относят материалы с высокими значениями сечений захвата нейтронов, например, более  $100 \cdot 10^{-28}\text{м}^2$  - для тепловых нейтронов и  $1 \cdot 10^{-28}\text{м}^2$  - для быстрых нейтронов. Управление реактивностью осуществляется также изменением концентрации борной кислоты в теплоносителе. В ядерной физике известно, что в зависимости от энергии нейтронов и размера ядер материалов поглощение может проходить в режиме *резонансного* или *нерезонансного поглощения*. Исходя из этих представлений поглощающие материалы можно отнести к группе резонансного и нерезонансного поглощения нейтронов. К последней группе материалов относятся боросодержащие материалы. Во всем диапазоне энергии нейтронов их сечение поглощения изменяется по закону  $1/v$ , где  $v$  – скорость нейтронов. К резонансным поглотителям относятся Hf, Eu, Dy, Gd, Sm и другие. С точки зрения реакций взаимодействия нейтронов с ядрами поглощающие материалы являются  $(n, \alpha)$ - и  $(n, \gamma)$ -поглотителями. К первой группе относятся материалы на основе изотопа  $^{10}\text{B}$ , в которых при поглощении нейтронов образуется гелий и радиоактивный тритий по реакциям:



Поглощающие материалы бывают *выгорающие* и *невыгорающие*. К первым относятся материалы, плотность поглощающих ядер которых в процессе облучения уменьшается. Например, гадолиний и европий. Наличие цепочки

дочерних изотопов последнего с большим сечением поглощения нейтронов не только не снижает его эффективность, но в определенных случаях может вызвать ее увеличение. К выгорающим относятся также ( $n, \alpha$ )-поглотители. В качестве элементов с большими сечениями поглощения тепловых нейтронов часто используются бор, кадмий, гадолиний и гафний, причем бор и гадолиний только в виде соединений. Например, бор используют в трех модификациях: в соединении с углеродом ( $B_4C$ ), в металлических матрицах (коррозионностойкие стали или сплавы) и в виде боридов. Редкоземельные элементы (Eu, Gd, Dy и Sm) применяют в соединениях с кислородом (оксиды) или в виде дисперсных включений в сталях, цирконий, алюминий и тугоплавких металлах

#### 19.4 Перспективные материалы органов регулирования

Поскольку сплав Ag–In–Cd имеет высокую стоимость, а при использовании  $B_4C$  встречаются определенные технические проблемы, поиски материалов для органов регулирования реакторов не прекращаются. Среди них ведущая роль отводится гафнию. Гафний привлекает все большее внимание как материал органов регулирования, который можно использовать вместо дорогостоящего сплава Ag–In–Cd и вместо  $B_4C$ , склонного к газовому набуханию под действием гелия. Естественный гафний является смесью из шести изотопов, два из которых ( $^{174}Hf$  и  $^{177}Hf$ ) имеют очень большие сечения поглощения тепловых нейтронов. Большое сечение резонансного поглощения надтепловых нейтронов делает Hf особо эффективным поглощающим материалом. Принципиальные преимущества Hf заключаются в том, что его коррозионная стойкость превышает коррозионную стойкость циркония и его сплавов, так что он может применяться без оболочки; обладает необходимой механической прочностью, хорошей стабильностью и способен сохранять высокие механические свойства при облучении, легко обрабатывается с помощью общепринятых методов обработки металлов.

Гафний имеет меньшую стоимость, чем сплав Ag–In–Cd, но большую, чем  $B_4C$ . Срок службы стержней из гафния может превышать срок службы регулирующих стержней из сплава Ag–In–Cd и карбида  $B_4C$ . Гафний используется во многих ядерных реакторах, включая реакторы военно-морского флота, и показывает хорошую работоспособность. В реакторах типа BWR предполагается использовать регулирующие стержни из сплава гафния, легированного небольшими добавками циркония, без оболочек. Рассматривается также возможность использования комбинации различных материалов в том числе так называемые пирогафнаты, представляющие собой смеси одного или нескольких редкоземельных элементов с гафнием. При нейтронном облучении изменяется изотопный и химический состав гафния. После облучения в реакторе SM-2 в течение 500 эфф. суток накопление тантала в гафнии может составлять более 5 %, причем его накопление растет линейно. Наряду с танталом при больших временах облучения накапливаются изотопы вольфрама  $^{183}W$  и  $^{184}W$ . При этом, некоторые образующиеся в Hf

изотопы имеют высокую скорость поглощения нейтронов, особенно – изотоп  $^{182}\text{Ta}$ .

### 19.5 Выгорающие поглотители

В легководных реакторах современных конструкций применяются стержневые выгорающие поглотители (СВП), предназначенные для компенсации избыточной реактивности в начале топливного цикла, а также для профилирования мощности в активной зоне для достижения оптимального выгорания топлива. Они представляют собой стержневые конструкции из твердых поглотителей, расположенные в определенных участках активной зоны реактора. При нейтронном облучении количество ядер поглощающего материала постепенно уменьшается, причем это уменьшение приблизительно соответствует уменьшению количества делящихся ядер в активной зоне. В качестве выгорающих поглотителей используют материалы на основе бора: либо таблетки из смеси оксида алюминия и карбида бора ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_4\text{C}$ ), либо боросиликатное стекло. Стержневые выгорающие поглотители размещают в определенных тепловыделяющих сборках (ТВС) либо в свободных направляющих каналах для регулирующих стержней, либо вместо некоторых ТВЭЛов.

В реакторах ВВР в каждой ТВС имеется несколько ТВЭЛов, полностью заполненных таблетками из однородной смеси диоксида урана и оксида гадолиния ( $\text{UO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ ). Концентрация  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  изменяется в пределах от 1 до 5 %. Выгорающие поглотители применяют в виде таблеток из смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 3,5–6,9 %  $\text{B}_4\text{C}$  и боросиликатного стекла. Таблетки изготавливают методом горячего прессования или методом холодного прессования и спекания порошков с плотностью менее 90 % от теоретической, загружают в циркониевые трубки и устанавливают в определенные ТВС. Основная проблема заключается в возможном гидрировании циркониевых трубок. При использовании боросиликатного стекла (массовое содержание  $\text{B}_2\text{O}_3$  около 12,5 %) возникает проблема обращения с трансмутационным гелием, выделяющимся внутри оболочки.

Большой интерес представляет использование в качестве выгорающего поглотителя гадолиния в водо-водяных реакторах. Во-первых, Gd обеспечивает хорошую компенсацию реактивности в начале топливного цикла. Во-вторых, оксид гадолиния в отличие от бористых соединений можно легко смешивать с  $\text{UO}_2$ , а не загружать его в отдельные стержни. В результате большого сечения захвата тепловых нейтронов (обусловленного высокими сечениями захвата нечетных изотопов гадолиния  $^{155}\text{Gd}$  и  $^{157}\text{Gd}$ ) гадолиний более полно выгорает к концу топливного цикла, превращаясь в изотопы  $^{156}\text{Gd}$  и  $^{158}\text{Gd}$  с низкими значениями сечения захвата нейтронов. Это приводит к лучшему балансу нейтронов и, следовательно, к лучшему использованию топлива.

Применение Gd не лишено недостатков и, в частности, смесь  $\text{UO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$  имеет меньшую (по сравнению с  $\text{UO}_2$ ) теплопроводность и более низкую

температуру плавления, что вынуждает осуществлять эксплуатацию при пониженных тепловых нагрузках и изготовление ТВС становится более сложным. Однако преимущества применения гадолиния весьма весомые и существует несколько возможных конфигураций взаимного расположения диоксидов урана и гадолиния, показанных на рис.20.1. Комбинированные таблетки могут иметь определенные преимущества, однако они более сложны по конфигурации и требуют больших материальных затрат при изготовлении.

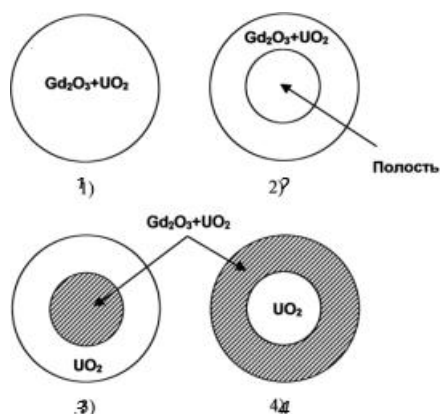


Рисунок 20.1 Различные конструкции (1–4) таблеток из смесей оксидов гадолиния и урана

### 19.6 Материалы – замедлители нейтронов

Реакторы на тепловых нейтронах работают на медленных или тепловых нейтронах (с энергией около 0,025 эВ). При этом используется то преимущество, что медленные нейтроны легче поглощаются ядрами  $^{235}\text{U}$  и вызывают большее число делений, чем нейтроны более высоких энергий. Однако образующиеся при делении нейтроны имеют высокую энергию, которая в среднем составляет от 1 до 2 МэВ, что требует их замедления. Процесс замедления можно наглядно продемонстрировать на примере бильярдных шаров, сталкивающихся с другими шарами. При столкновении с шаром той же массы движущийся бильярдный шар может терять большую часть своей энергии и даже всю энергию, если столкновение лобовое и без вращения. Если бильярдный шар сталкивается со значительно более тяжелым шаром, скажем, с шаром для игры в кегли, то последнему будет передана очень малая часть энергии, и бильярдный шар просто отскочит в другую сторону. Этот пример показывает, что эффективными замедлителями нейтронов являются материалы с легкими ядрами. С этой точки зрения ядра водорода, масса которых почти равна массе нейтронов, являются наилучшими замедлителями нейтронов.

*Вода* – хороший замедлитель, поскольку она содержит большое количество водорода. Расчеты показывают, что нейтрон с энергией 2 МэВ претерпевает в воде в среднем 19,6 столкновения, прежде чем он замедлится до энергии 0,025 эВ. Другое требование к хорошему замедлителю заключается в том, что он должен иметь высокое сечение рассеяния нейтронов. В этом случае будет иметь место большое число столкновений в единицу времени и



повысится вероятность замедления нейтрона до того, как он будет захвачен или потеряется в результате утечки. Произведение среднего числа столкновений  $\xi$  до термализации нейтрона на макроскопическое сечение рассеяния  $\Sigma_s$  называется *замедляющей способностью* материала. Еще одно требование к хорошему замедлителю состоит в том, что он должен иметь низкое сечение поглощения нейтронов  $\Sigma_a$ , чтобы баланс нейтронов не слишком ухудшался из-за непродуктивного поглощения нейтронов в массе замедлителя. Мерой этой характеристики может служить отношение  $\xi\Sigma_s/\Sigma_a$ , которое называется коэффициентом замедления. *Обычная вода* имеет наиболее высокую замедляющую способность, но и наиболее высокое сечение поглощения (микроскопическое сечение поглощения водорода составляет около  $0,33 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$ ). Из-за этого вода в некоторых случаях не может быть использована в качестве замедлителя. Например, ядерный реактор с природным ураном нельзя сделать критическим, если нейтроны будут замедляться обычной водой. Воду можно с успехом использовать в качестве замедлителя, если топливо будет слегка обогащено.

**Тяжелая вода** вместо атомов водорода содержит атомы дейтерия. Ее замедляющая способность не так высока, как у обычной воды, однако сечение поглощения нейтронов тяжелой воды значительно меньше, чем легкой. Из всех материалов замедлителей тяжелая вода характеризуется наиболее высоким коэффициентом замедления. Гетерогенный реактор с природным ураном может быть сделан критическим, если в качестве замедлителя используется тяжелая вода, например, канадские реакторы CANDU. В реакторе тяжелая вода применяется в качестве замедлителя, а легкая вода – в качестве теплоносителя, но тяжелая вода может использоваться одновременно для обеих целей. Основным недостатком тяжелой воды заключается в ее высокой стоимости. Из 6666 молекул обычной воды одна является молекулой тяжелой воды. Для разделения воды на тяжелую и легкую фракции были разработаны промышленные методы. Физические свойства тяжелой воды похожи на свойства обычной воды. Она замерзает при температуре  $3,82^\circ\text{C}$  и закипает при  $101,42^\circ\text{C}$ , в связи с чем в тяжеловодных реакторах, как и в легководных, необходимо поддерживать высокое рабочее давление. Плотность тяжелой воды при комнатной температуре составляет  $1100 \text{ кг/м}^3$ .

**Замедлители из других водородосодержащих материалов.** Водород в замедлителях может использоваться в форме органических углеводородов и в форме гидридов металлов. Идея использования в реакторах органических полифенилов (воскоподобных материалов) изучалась в течение ряда лет, но не вышла за пределы экспериментальной стадии. Были изучены замедлители в виде различных смесей изомерных полифенилов, характеристики замедления которых не очень сильно отличались от характеристик замедления воды. Однако было установлено, что свойства органических материалов ухудшаются в результате совместного воздействия облучения и температуры. Другая форма водородосодержащего замедлителя – гидрид циркония  $\text{ZrH}_2$ , получаемый путем нагревания металлического Zr в газообразном водороде при температуре

около 350°C. Материал имеет хорошие характеристики замедления и используется в экспериментальных реакторах. Например, в конструкции реактора TRIGA (США), предназначенного для обучения, исследований и получения изотопов замедлитель в виде  $ZrH_2$  однородно перемешан с ураном в твэлах. Поэтому температура замедлителя точно и быстро повторяет температуру топлива. Ввиду этого реакторам TRIGA свойственны безопасность и высокая стабильность, так как они характеризуются большими отрицательными температурными коэффициентами реактивности.

**Графит** широко используется в энергетических реакторах в качестве замедлителя. В России и ближнем зарубежье работают несколько канальных реакторов большой мощности с графитовым замедлителем и легководным теплоносителем (РБМК), в США на АЭС Fort St. Vrain – охлаждаемый гелием, в Великобритании – углекислым газом реакторы с графитовым замедлителем. Графит высокой чистоты имеет хорошие характеристики замедления нейтронов и удовлетворительные механические свойства. Он является хорошим проводником тепла и относительно недорогостоящим материалом. Реакторный графит получают искусственно (встречающийся в природе графит довольно сильно загрязнен) путем графитизации нефтяного кокса. Графит является аллотропической формой углерода и стабилен при всех температурах. В процессе нагрева при атмосферном давлении графит не плавится, а переходит в газообразную фазу (сублимирует) при 3650 °С. Графит имеет гексагональную кристаллическую структуру, состоящую из слоев атомов углерода, плотно упакованных в базовой плоскости, расположенных друг над другом. Из-за относительно большого расстояния между слоями напряжение сдвига слоев небольшое (это делает порошок графита хорошим смазочным материалом).

Особое внимание уделялось поведению графита при облучении. Бомбардировка нейтронами может привести к изменению размеров изделия, хотя при повышенных температурах этот эффект менее выражен вследствие влияния отжига на кристаллическую структуру графита. Хорошо известное воздействие облучения на графит заключается в накоплении внутренней энергии и в последствиях, связанных с выделением этой энергии. Явление имеет название «*эффект Вигнера*». При температурах ниже 350°C, когда отжиг радиационных дефектов не происходит, степень радиационного повреждения графита со временем увеличивается и в кристаллической решетке аккумулируется накопленная энергия.

Если метастабильный материал (с накопленной энергией) быстро переходит в стабильную форму, накопленная избыточная энергия может мгновенно выделяться и вызывать резкое повышение температуры. Например, в результате облучения при невысоких температурах до флюенса нейтронов  $\sim 10^{23} \text{ м}^{-2}$  в материале может накопиться до 1,69 МДж/кг графита. При выделении этой энергии графит может нагреться до  $10^3$  °С. Реакторы с графитовыми замедлителями, работающие при низких температурах, периодически подвергаются контролируемому медленному нагреву так, чтобы

отжиг радиационных повреждений происходил без катастрофического повышения температуры графита. Крупная авария с перегревом реактора, предназначенного для производства плутония, произошла в 1957 г. в Уиндсейле (Великобритания). Авария началась при нормальном периодическом отжиге реактора для удаления накопленной энергии, вызвала серьезные повреждения реактора и привела к большому выделению радиоактивности в окружающую среду. В случае работы при высоких температурах эта проблема несущественна, поскольку отжиг и выделение накопленной энергии происходят непрерывно.

### **19.7 Материалы – отражатели нейтронов.**

Нейтроны, находящиеся вблизи поверхности активной зоны ядерного реактора, могут покинуть ее и, следовательно, не будут принимать участие в цепной реакции. Такая утечка нейтронов наружу активной зоны ухудшает баланс нейтронов и должна быть сведена к минимуму. Для уменьшения потерь нейтронов в результате утечки вокруг активной зоны используют отражатели, назначение которых состоит в рассеянии нейтронов, покидающих активную зону, и отражении их обратно в зону без поглощения. Отношение числа нейтронов, отраженных в активную зону с поверхности отражателя, к числу нейтронов, достигших поверхности отражателя, называется *альбедо*. К хорошим отражателям предъявляются те же требования, что и к хорошим замедлителям. Поэтому в качестве отражателей тепловых нейтронов используются такие материалы-замедлители, как обычная и тяжелая вода, бериллий и графит. Их альбедо составляет от 0,82 (для H<sub>2</sub>O) до 0,97 (для D<sub>2</sub>O). В быстрых реакторах замедление нейтронов нежелательно, и в качестве отражателей можно использовать материалы, хорошо рассеивающие нейтроны. Материалами отражателей быстрых нейтронов обычно являются тяжелые элементы, имеющие высокую плотность и большое сечение рассеяния быстрых нейтронов. В качестве отражателей можно использовать также воспроизводящие материалы (<sup>232</sup>Th и <sup>238</sup>U).

Низкое сечение захвата тепловых нейтронов и малая плотность обеспечили широкое применение Be и его оксида BeO в ядерноэнергетических установках подводных лодок и космических спутников, в исследовательских реакторах в качестве замедлителя и отражателя нейтронов. По этой причине Be и его оксид нашли применение в различных конструкциях испытательных реакторов типа MTR (материаловедческий), ETR (технологический) и др.

### **19.8 Материалы защиты от излучения.**

Материалы защиты от нейтронов и излучения используют в ядерных установках для защиты персонала и оборудования. Защита осуществляется окружением источника излучения защитными или строительными стенами, которые поглощают большую часть испускаемого излучения и доводят это излучение до безопасного уровня. Применительно к ядерно-энергетическим установкам требуется защита от нейтронов, гамма-излучения, электронов и

тяжелых ионизированных частиц, включая  $\alpha$ -частицы, протоны, осколки деления и т. д. Тяжелые ионы и  $\beta$ -частицы имеют небольшую длину свободного пробега, и защита от них не представляет проблемы. Следует отметить, что  $\beta$ -частицы дают вторичное излучение в процессе ослабления и поглощения в материалах. Это излучение состоит из рентгеновского излучения, имеющего непрерывный спектр (так называемое *тормозное излучение*), и из пар  $\gamma$ -квантов с энергией 0,511 МэВ, образующихся при аннигиляции позитрона и электрона.

Для защиты от нейтронов материал должен обладать хорошей замедляющей способностью (включать легкие элементы) и иметь большое сечение поглощения нейтронов. Для защиты от  $\gamma$ -излучения материал должен иметь высокие характеристики рассеяния и поглощения  $\gamma$ -излучения. Ослабление  $\gamma$ -излучения происходит в результате его взаимодействия с электронами и электромагнитным полем ядер. Поэтому если объем защиты имеет критическое значение, предпочтительно использовать тяжелые материалы (например, свинец), имеющие большое число электронов, хотя при равной массе все материалы имеют более или менее одинаковые характеристики защиты. В промышленных энергетических реакторах, где свободного пространства много, а стоимость материалов должна быть сведена к минимуму, используются такие распространенные и дешевые материалы, как вода и бетон (тяжелый бетон). Последний является дешевым и эффективным материалом защиты и используется в качестве строительного материала для создания элементов конструкций.

*Контрольные вопросы.*

1. Опишите основные достоинства и недостатки ОЦК металлов Va и VIa подгрупп таблицы химических элементов.
2. Каковы цели, направления и особенности легирования тугоплавких металлов?
3. В чем достоинства и недостатки V? Опишите принципы легирования V.
4. Как влияет Ti на структуру и свойства ванадия.
5. Назовите их достоинства и недостатки сплавов системы V-Nb.
6. Каковы перспективы использования V и сплавов на его основе в ЯЭУ.
7. Опишите достоинства, недостатки Nb и принципы его легирования.
8. Как влияет Zr на структуру и свойства ниобия?
9. Перечислите достоинства и недостатки сплавы системы Nb-Zr-Mo(W).
10. В чем заключаются проблемы жаростойкости сплавов ниобия?
11. Приведите классификация сплавов ниобия.
12. Достоинства и недостатки Ta, принципы легирования.
13. Сплавы системы Ta-W, их достоинства и недостатки.
14. Применение сплавов тантала.
15. Назовите достоинства, недостатки Cr и принципы его легирования.
16. Какие возникают проблемы при использовании сплавов на основе хрома?
17. Перечислите достоинства, недостатки Mo и принципы его легирования.
18. Назовите достоинства и недостатки сплавов системы Mo-Zr-Ti.
19. Какова роль углерода в сплавах на основе молибдена?

20. Как влияет Re на механические свойства Mo?
21. Какие материалы с особыми ядерно-физическими свойствами используются в реакторах деления?
22. Какими свойствами должны обладать материалы органов управления реактора и какие существуют основные материалы регулирующих стержней реакторов?
23. Что такое выгорающие поглотители и в чем их назначение?
24. Какие материалы используются в качестве замедлителей в реакторах на тепловых нейтронах?
25. Какие материалы применяются в качестве отражателей и защиты от вредного влияния излучения в реакторах?
26. Какие материалы с особыми ядерно-физическими свойствами используются в реакторах деления?

### **19.9 Взаимодействие тугоплавких металлов с жидкометаллическими теплоносителями**

Тугоплавкие металлы IVa, Va и VIa подгрупп Периодической системы элементов, и особенно V, Nb, Ta, Mo и W, считаются наиболее перспективными конструкционными материалами для использования в высокотемпературных установках с жидкометаллическими теплоносителями, в частности с щелочными металлами - Li, Na, K, эвтектическим сплавом Na-K. Это обусловлено, в первую очередь, малой растворимостью тугоплавких металлов в расплавах щелочных металлов, достаточно чистых по неметаллическим примесям (кислороду, азоту, углероду, водороду). Несмотря на значительный разброс имеющихся данных, как правило, растворимость этих элементов не превышает долей процента даже при очень высокой температуре.

Однако на практике не всегда можно обеспечить необходимую чистоту теплоносителя из-за того, что в реальных системах существуют неконтролируемые источники примесей, такие, например, как инородные материалы или натекание газов из окружающей атмосферы. В этих условиях коррозия тугоплавких металлов в расплавленных щелочных металлах, как правило, усиливается. Установлено, что при увеличении содержания кислорода и азота в щелочных металлах количество тугоплавкого металла, перешедшего в расплав, может возрастать. Обычно это связывают с тем, что указанные примеси увеличивают растворимость тугоплавких металлов. Однако применение термина «*растворимость*» в данном случае условно, так как в настоящее время не выяснено, в каком виде присутствуют тугоплавкие металлы в загрязненных примесями расплавах щелочных металлов - в растворенном виде, в виде химических соединений с примесями или в другом. Независимо от этого, влияние примесей может быть одной из причин существенного разброса экспериментальных данных по растворимости, полученных разными исследователями при неодинаковых условиях испытания.

Большинство экспериментальных данных показывает, что по влиянию на растворение и процессы переноса массы тугоплавких металлов в Na, K и их

сплавах *наиболее вредной примесью* является кислород. Это влияние отмечалось главным образом при исследовании систем с V, Nb, Ta, реже - систем с Mo и W. В Li примесь кислорода меньше влияет на растворение и перенос массы тугоплавких металлов. Более вредной примесью в Li является *азот*, который значительно увеличивает растворимость Cr, Mo и Nb. Насыщение тугоплавких металлов примесями из жидкометаллического расплава в основных чертах сходно с их окислением. Оно приводит к образованию химических соединений, которые обычно присутствуют на поверхности твердого металла в виде пленки.

Для предотвращения указанных эффектов необходимо поддерживать в жидком металле низкую концентрацию примесей. В этом отношении наиболее эффективны *«горячие» ловушки*, в которых жидкий металл очищают от примесей геттером – высокоактивным в химическом отношении металлом (цирконием, титаном и др.). Так, в танталовом контуре с жидким Na применение горячей ловушки снижает потери массы Ta при 650 °C за 50 ч примерно в 30 раз по сравнению с системой, в которой Na очищался от кислорода холодной ловушкой, т.е. путем осаждения твердых оксидов при низкой температуре.

Аналогичное явление наблюдалось и в других системах, например, Ta-Li и Ta-Na. Одним из путей предотвращения проникновения Li в Nb и Ta могла бы явиться более полная очистка их от кислорода. Экспериментально установлено, что концентрация кислорода на уровне 0,02-0,04 % вполне допустима. Однако в ряде случаев, например, в сварных конструкциях, возможно дополнительное локальное загрязнение металла кислородом. Кроме того, очистка металла до такой и даже более низкой концентрации не исключает возможности диффузионного перераспределения кислорода из твердого металла в жидкий литий. Поэтому более эффективным путем повышения коррозионной стойкости в подобных случаях, является легирование тугоплавких металлов элементами, резко понижающими термодинамический потенциал кислорода. Для Nb и Ta такими элементами являются Zr и Hf, которые связывают кислород в оксиды, обладающие достаточно высокой стойкостью в литии. Минимальное количество легирующего элемента, необходимое для полного подавления проникновения лития, определяется стехиометрией образующегося оксида и содержанием кислорода в сплаве. Так, при легировании Nb и Ta цирконием или гафнием атомная концентрация последних в соответствии с формулами их оксидов ( $ZrO_2$  и  $HfO_2$ ) должна составлять не менее половины атомной концентрации кислорода.

Преимущественное направление процессов переноса массы в системах из разнородных материалов зависит от соотношения площадей их поверхностей, контактирующих с жидким металлом. Так, при испытании Nb при 816-927°C в ампулах из коррозионностойкой аустенитной стали, содержащих жидкий Li, при соотношении площадей поверхностей стали и ниобия 10:1 доминирующим процессом является перенос N и C из стали в ниобий. Перенос массы металлических компонентов Fe, Cr и Ni на Nb и Nb на сталь происходит в

значительно меньшей степени. В результате протекающих процессов на поверхности Nb образуется хрупкая и твердая карбонитридная пленка, состоящая из двух слоев – наружного со структурой Nb (C, N) и внутреннего со структурой Nb<sub>2</sub>(C, N).

С ростом температуры испытания перенос массы усиливается и толщина пленки растет: от 5 мкм при 816°C до 13 мкм при 927°C за 500 ч. Одновременно увеличивается твердость металла под пленкой, возрастает прочность и снижается пластичность, что, по-видимому, связано главным образом с насыщением подпленочных слоев металла азотом. При испытании стали в ампулах из Nb в соотношении площадей поверхностей стали и ниобия 1:10 происходит преимущественный перенос Nb на сталь с образованием на ее поверхности пленки, состоящей из Nb и его карбонитридов. Содержание азота и углерода в Nb изменяется незначительно, и пленка на его поверхности не образуется. В неизотермических системах с разнородными конструкционными материалами процессы переноса массы под действием температурного градиента и процессы концентрационного переноса массы протекают одновременно. Например, в конвекционной петле с жидким Li, изготовленной из сплава Nb + 1 % Zr, содержащей образцы из молибденового сплава (Mo + 0,5 % Ti + 0,1 % Zr ++ 0,01 % C), которая проработала 3000 ч при температуре горячей зоны 1210 °C и максимальном перепаде температуры 150 °C, наблюдались следующие процессы:

1) термический перенос Zr, N и C из горячей зоны в холодную с отложением осадков карбида и нитрида циркония на поверхности обоих сплавов;

2) перенос C с молибденового сплава на ниобиевый во всех зонах петли;

3) перенос Mo на ниобиевый сплав и перенос Nb и Zr на молибденовый сплав в горячей зоне.

Наиболее реальным путем подавления процессов переноса массы является легирование. Например, введение 10 % W в сплав Nb + 1 % Zr в 2–3 раза уменьшает различие концентрации Zr по периметру конвекционной петли с жидким литием: одновременно значительно уменьшается степень термического переноса N и C, а также степень изменения массы в различных участках петли. Легирование хромоникелевой коррозионно-стойкой стали сильным нитридо- и карбидообразователем – титаном резко снижает изотермический перенос N и C на ниобий. Есть основания считать, что существующие сплавы на основе рассмотренных тугоплавких металлов в состоянии работать в контакте с расплавленными щелочными металлами при температуре до 1200 °C в течение  $(5 - 10) \cdot 10^3$  ч. без значительных коррозионных повреждений. При более высокой температуре срок службы таких систем ограничен либо коррозионными эффектами, либо явлением ползучести, развитию которых могут способствовать возрастание давления пара жидкого металла и снижение жаропрочных свойств материалов, вызванное, с одной стороны, повышением температуры, а с другой адсорбционным и коррозионным воздействием теплоносителя. Несомненно,

что обоснованный выбор материалов и их сочетаний для рассматриваемых систем позволит значительно увеличить их ресурс и максимальную рабочую температуру.

### 19.10 Радиационная стойкость тугоплавких металлов и применение их в ЯЭУ и ТЯР

Тугоплавкие металлы хорошо противостоят воздействию жидких щелочных металлов, применяющихся в ядерной энергетике в качестве теплоносителей, пленок на эмиттерах в термоэмиссионных преобразователях. Они обладают хорошей совместимостью с ядерным топливом, особенно Та и W; при этом наилучшая совместимость наблюдается в системах с неметаллическим топливом, например, диоксидом, монокарбидом и сульфидом урана. Однако наиболее перспективными для применения в ядерных реакторах являются V, Nb и их сплавы, что обусловлено благоприятным сочетанием их жаропрочных, коррозионных и ядерных характеристик с технологическими свойствами - деформируемостью, свариваемостью и др. Из Nb и его сплавов можно изготавливать оболочки твэлов, трубопроводы, пароперегреватели, детали насосов и др. В настоящее время уже накоплен значительный опыт эксплуатации ниобиевых контуров с K, Na, Li при температуре до 1100 °С в течение нескольких сот и даже тысяч часов. Разрабатываются сплавы Nb, пригодные для использования при температуре до 700 °С в пароперегревателях реакторов с водяным охлаждением.

**Ванадий.** Считается, что среди радиационно-стойких сплавов ванадия для работы с литиевым охлаждением предпочтение следует отдавать сплавам V-Ti-Cr. Действительно, для проекта энергетического термоядерного реактора *DEMO* широко исследуется сплав V-4 % Cr-4 % Ti (проект США). В российском проекте *DEMO* наряду со сплавами V-Ti-Cr рассматриваются сплавы системы V-(5÷10) % Ti. В качестве перспективных исследуются сплавы V с W или в комбинации W с Ti (Япония, Китай). Достоинство сплавов системы V-Ti-Cr как конструкционного материала ядерных и термоядерных реакторов - быстрый спад наведенной активности после облучения в реакторе. Ванадий, хром и титан имеют быстрый спад наведенной активности. вследствие чего спад мощности дозы облучения ванадиевого сплава до допустимого уровня происходит значительно быстрее, чем малоактивируемой мартенситной стали 10X9ВФ, поскольку у основы стали - железа достаточно длительный период спада радиоактивности.

**Черная металлургия** - основной потребитель V (до 95 % всего производимого металла) как легирующего элемента сталей и сплавов. Так, стали для корпусов ядерных реакторов обязательно содержат V. Ванадийсодержащие стали широко применяют в военной технике: для изготовления коленчатых валов корабельных двигателей, отдельных деталей торпед, авиамоторов, бронебойных снарядов и т.д. Новым потребителем выступает быстро развивающаяся промышленность титановых сплавов -



некоторые титановые сплавы содержат до 13 % V. Разрабатываются различные по составу жаропрочные и коррозионно-стойкие сплавы на основе V с добавлением Ti, Cr, Nb, W, Zr и Al, применение которых ожидается в авиационной, ракетной и атомной технике. Интересны сверхпроводящие сплавы и соединения V с Ga, Si и Ti. Чистый металлический V используют в атомной энергетике (оболочки для тепловыделяющих элементов, трубы) и в производстве электронных приборов. Хлорид ванадия применяется при термохимическом разложении воды в атомно-водородной энергетике (ванадий-хлоридный цикл «Дженерал Моторс», США). Пятиоксид ванадия широко применяется в качестве положительного электрода (анода) в мощных литиевых батареях и аккумуляторах, ванадат серебра в резервных батареях - в качестве катода. Соединения V применяют в химической промышленности как катализаторы, в сельском хозяйстве и медицине, в текстильной, лакокрасочной, резиновой, керамической, стекольной, фото- и кинопромышленности.

**Ниобий** или его сплавы являются перспективными для оболочек урановых и плутониевых тепловыделяющих элементов, контейнеров и труб для жидких металлов. Соединение Nb<sub>3</sub>Sn и сплавы ниобия с титаном и цирконием применяются для изготовления сверхпроводящих соленоидов. В связи со строительством термоядерных реакторов (начало стройки *ITER* в 2008 году в ядерном центре *Кадараш* во Франции) и расширением термоядерной энергетики в ближайшие 8-12 лет потребуются очень большое количество ниобия для сверхпроводящих обмоток. Исключительная стойкость ниобия и его сплавов с танталом в перегретом паре <sup>133</sup>Cs делает его одним из наиболее предпочтительных и дешевых конструкционных материалов для термоэмиссионных генераторов большой мощности. Из сплавов ниобия изготавливают детали летательных аппаратов (для ракетостроения, авиационной и космической техники); детали электрических конденсаторов; «горячую» арматуру электронных (для радарных установок) и мощных генераторных ламп (аноды, катоды, сетки и др.); коррозионно-устойчивую аппаратуру для химической промышленности. Ниобий применяется как легирующая добавка в сталях и никелевых сплавах, им легируют другие цветные металлы, в том числе уран. Ниобий применяют в криотронах - сверхпроводящих элементах вычислительных машин. Ниобий и сплавы с танталом во многих случаях заменяют тантал, что дает большой экономический эффект (ниобий дешевле и почти вдвое легче, чем тантал).

**Тантал** находит применение ядерной энергетике. Из него изготавливают теплообменники для ядерно-энергетических систем (тантал наиболее из всех металлов устойчив в перегретых расплавах и парах <sup>133</sup>Cs). Пятиоксид тантала используется в атомной технике для варки стекла, поглощающего  $\gamma$ -излучение. Один из наиболее широко применяемых составов такого стекла 2 % SiO<sub>2</sub> - 82 % PbO (глет) - 14%VO-2%Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ядерный изотоп <sup>182m2</sup>Ta, накапливающийся в конструкционных материалах атомных реакторов, может наряду с <sup>178m2</sup>Hf служить источником  $\gamma$ -лучей и энергии при разработке оружия и специальных транспортных средств. Тантал применяют в

электронике, химическом машиностроении, в металлургии (производство жаропрочных сплавов, коррозионно-стойких сталей), в медицине; в виде TaC его применяют в производстве твердых сплавов. Около 35-45 % всего производимого тантала, используется в виде порошка при изготовлении танталовых конденсаторов (танталовые конденсаторы обладают намного большим сроком службы по сравнению с алюминиевыми электролитическими) и других электронных приборов (аноды, сетки, катоды и другие детали электронных ламп); 20-25 % Ta применяется в виде карбидов (TaC входит в состав некоторых твердых сплавов: смеси карбидов вольфрама и тантала марки с индексом ТТ1 для тяжелых условий металлообработки и ударно поворотного бурения крепчайших материалов - камня, композитов); 15-20 % Ta - в виде проката, а также присадок к сталям и сплавам.

**Хром** - важный компонент во многих легированных сталях (в частности, коррозионно-стойких), а также и в ряде других сплавов. Он используется в качестве износостойчивых и гальванических покрытий (хромирование). Поскольку Cr хорошо сопротивляется окислению на воздухе и устойчив действию кислот, его часто наносят на поверхность других материалов для защиты их от коррозии. Хром применяется в производстве сплавов, незаменимых для изготовления сопел мощных плазмотронов и в авиакосмической промышленности.

**Молибден** перспективен для применения как конструкционный материал в энергетических ядерных реакторах в связи со сравнительно малым сечением захвата тепловых нейтронов. До 70-80 % добываемого Mo идет на производство легированных сталей. Остальное количество применяется в форме чистого металла и сплавов на его основе, сплавов с цветными и редкими металлами, а также в виде химических соединений.

**Металлический Mo** - важнейший конструкционный материал в производстве электроосветительных ламп и электровакуумных приборов (радиолампы, генераторные лампы, рентгеновские трубки и другие); из Mo изготавливают аноды, сетки, катоды, держатели нити накала в электролампах. Молибденовые проволока и лента широко используются в качестве нагревателей для высокотемпературных печей. После освоения производства крупных заготовок Mo стали применять (в чистом виде или с легирующими добавками других металлов) в тех случаях, когда необходимо сохранение прочности при высоких температурах, например, для изготовления деталей ракет и других летательных аппаратов. Для предохранения Mo от окисления при высоких температурах используют покрытия деталей силицидом молибдена, жаростойкими эмалями и другие способы защиты. Для изготовления обшивки головных частей ракет и самолетов тугоплавкие металлы и сплавы на их основе используют в двух вариантах. В одном из вариантов эти металлы служат лишь тепловыми экранами, которые отделены от основного конструкционного материала теплоизоляцией. Во втором случае тугоплавкие металлы и их сплавы служат основным конструкционным

материалом. Среди тугоплавких металлов Мо занимает второе место после вольфрама и его сплавов по прочностным свойствам, однако по удельной прочности при температурах ниже 1350-1450 °С Мо и его сплавы занимают первое место. Таким образом, наибольшее распространение для изготовления обшивки и элементов каркаса ракет и сверх звуковых самолетов получают Мо и Nb и их сплавы, обладающие большей удельной прочностью до 1370°С по сравнению с Ta, W и сплавами на их основе. тока.

**Вольфрамовые сплавы** обладают многими замечательными качествами. Так называемый тяжелый металл (из вольфрама, никеля и меди) служит для изготовления контейнеров, в которых хранят радиоактивные вещества. Его защитное действие на 40 % выше, чем у свинца. Этот сплав применяют и при радиотерапии, так как он создает достаточную защиту при сравнительно небольшой толщине экрана. Искусственный радионуклид  $^{185}\text{W}$  используется в качестве радиоактивной метки при исследованиях веществ. Стабильный изотоп  $^{184}\text{W}$  применяется как компонент сплавов с  $^{235}\text{U}$ , применяемых в твердофазных ядерных ракетных двигателях, поскольку это единственный из распространенных изотопов вольфрама, имеющий низкое сечение захвата тепловых нейтронов (около  $2 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$ ). Монокристаллы вольфраматов (вольфраматы свинца, кадмия, кальция) используются как сцинтилляционные детекторы рентгеновского излучения и других ионизирующих излучений в ядерной физике и ядерной медицине. Более половины (58%) всего потребляемого W используется в производстве карбида вольфрама, почти четверть (23 %) – в различных сплавах и сталях.

**Металлы Va и VIa** подгрупп имеют небольшую работу выхода электронов. Поэтому наиболее тугоплавкие из них и, в первую очередь W и Mo, которые выделяются высокой прочностью и хорошими теплофизическими свойствами, используют для изготовления катодов термоэмиссионных преобразователей ядерной энергии, бортовых источников питания в космических и других летательных аппаратах. Из тугоплавких металлов делают также и другие узлы и детали термоэмиссионных преобразователей энергии - коллекторы, экраны, трубопроводы, резервуары для щелочных металлов и т.п. Применению тугоплавких металлов при высокой температуре в глубоком вакууме, в том числе и в космических условиях, благоприятствует то, что все они, кроме Cr, имеют низкую упругость пара, особенно W (у Cr давление пара велико даже в твердом состоянии, поэтому в вакууме он подвержен испарению при температуре, значительно меньшей, чем температура плавления).

#### *Контрольные вопросы*

1. Приведите типичные режимы термообработки сплавов молибдена.
2. Назовите достоинства, недостатки W и принципы его легирования.
3. Перечислите области применения сплавов вольфрама.
4. В чем заключаются механизмы охрупчивания тугоплавких ОЦК металлов?
5. Опишите направления и способы повышения пластичности ОЦК металлов.
6. В чем заключаются особенности технологии обработки ОЦК металлов давлением?

7. Перечислите основные стадии окисления тугоплавких ОЦК металлов (V, Nb, Mo).
8. Назовите способы повышения жаростойкости ОЦК металлов.
9. Приведите сравнительную характеристику совместимости с Li и Na тугоплавких металлов: V, Nb, Mo.
10. Перечислите основные факторы, определяющие совместимость V, Nb и Mo с натрием и литием.
11. На примере диаграмм состояния систем сплавов Nb-Mo, Mo-Zr и W-Ti предскажите структуру и свойства сплавов Nb - 5 % Mo, Mo - 2 % Zr и W - 10 % Ti после закалки от 1600 °С; в состоянии термодинамического равновесия.
12. Предскажите структуру и механические свойства сплава V - 2,5 % Zr - 0,3 % C (по сравнению с V) в состоянии термодинамического равновесия при 20 °С.
13. Предскажите структуру сплава V - 20% Ti в состоянии закалки с температуры 1000°С.
14. Предскажите структуру сплава Mo - 0,4 % Zr - 0,1 % C в состоянии термодинамического равновесия при 20 °С и 1300 °С.
15. Предскажите структуру и фазовый состав сплава Mo - 10 % W при 1700 °С.
16. Обоснуйте легирующий комплекс пластичного сплава на основе Mo и его обработку.
17. Обоснуйте легирующий комплекс ванадия для получения жаропрочного сплава.
18. Обоснуйте легирующий комплекс для получения пластичного и жаропрочного сплава на основе ниобия.
19. Охарактеризуйте радиационную стойкость тугоплавких металлов и сплавов.

## **20.МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

### **20.1 Классификация материалов по применению**

Материалы, применяемые в электронной технике, принято классифицировать на электротехнические, конструкционные и материалы специального назначения. Электротехническими называют материалы, обладающие особыми свойствами по отношению к электромагнитному полю. К ним относятся: проводники, диэлектрики, полупроводники и магнитные материалы.

*Проводники* - это материалы с сильно выраженной электропроводностью. По применению их делят на материалы высокой проводимости (для проводов различного назначения, токопроводящих деталей, электрических контактов) и материалы высокого сопротивления (для резисторов и нагревательных элементов).

*Диэлектрики* - это материалы, способные поляризоваться и сохранять электростатическое поле. По применению различают пассивные диэлектрики (электроизоляционные) и активные диэлектрики (сегнетоэлектрики,

пьезоэлектрики и др.), свойствами которых можно управлять внешним энергетическим воздействием.

*Полупроводники* - это материалы с сильной зависимостью электропроводности от концентрации и вида примесей, дефектов структуры и внешних энергетических воздействий (температуры, электромагнитных полей, освещенности и т.д.).

По отношению к магнитному полю большинство электротехнических материалов немагнитные либо слабомагнитные вещества. Существует особая группа материалов, проявляющих сильные магнитные свойства. Магнитные материалы способны сильно намагничиваться во внешнем магнитном поле. По особенностям процесса намагничивания, связанным с их строением, они делятся на ферромагнетики и ферримагнетики (ферриты). Различают магнитомягкие и магнитотвердые материалы. Магнитомягкие материалы легко перемагничиваются. Их применяют в электромагнитах и переменных магнитных полях в качестве сердечников трансформаторов, магнитопроводов электрических машин, реле и т.д. Магнитотвердые материалы трудно размагничиваются, обладают большим запасом магнитной энергии; их используют для изготовления постоянных магнитов и устройств для записи и хранения информации.

Основной характеристикой электротехнических материалов является удельная электропроводность  $\gamma$  (Сименс/м), как коэффициент пропорциональности между плотностью тока  $j$  (А/м<sup>2</sup>) и напряженностью электрического поля  $E$  (В/м):

$$j = \gamma \cdot E. \quad (20.1)$$

Удельная электропроводность зависит только от свойств материала. Этой характеристикой обычно пользуются в теории. На практике, для оценки электропроводности материалов и систем более широко используется величина, обратная удельной проводимости: удельное электрическое сопротивление  $\rho$  (Ом·м):

$$\rho = 1 / \gamma \quad (20.2)$$

Для основных групп электротехнических материалов значение  $\rho$  составляет:

- проводники  $\rho < 10^{-5}$  Ом·м;
- диэлектрики  $\rho > 10^8$  (до  $10^{16}$ ) Ом·м;
- полупроводники  $\rho = 10^{-5} \dots 10^8$  Ом·м.

Что касается магнитных материалов, по величине удельной проводимости (удельному сопротивлению) они могут быть проводниками, полупроводниками или диэлектриками. Среди материалов, применяемых в электротехнических устройствах и приборах, особое место занимают сплавы с высокими упругими свойствами, которые применяются для упругих элементов (токопроводящие пружины, подвески, растяжки, мембраны и т.д.), и сплавы с

особыми свойствами теплового расширения (сплавы инварного типа). Различают сплавы с минимальным коэффициентом линейного расширения, предназначенные для деталей приборов с повышенными требованиями постоянства линейных размеров при изменении температуры, и сплавы с заданным коэффициентом линейного расширения для создания вакуумноплотных спаев с другими материалами (стеклом, керамикой и т.д.).

## 20.2 Материалы с особыми электрическими свойствами

Это материалы с низким (проводники) или высоким электрическим сопротивлением  $\rho$ , жаростойкие сплавы, термоэлектродные сплавы.

**Металлы высокой проводимости** должны обладать высокой электропроводностью, т. е. низким удельным электрическим сопротивлением  $\rho < 0,1$  мкОм-м. Одним из лучших и наиболее применяемых проводников является *медь* ( $\rho = 0,017... 0,018$  мкОм-м; меньшие значения  $\rho$  только у серебра 0,016 мкОм-м). Примеси сильно снижают электропроводность меди, поэтому их содержание ограничивают до 0,05 % (марка МО) и до 0,1 % (марка МІ).

Медные проволока и лента поставляются в отожженном состоянии — марка ММ (мягкая медь) или после холодной пластической деформации (наклепа) — марка МТ (твердая медь). Мягкую медь ММ применяют для изготовления обмоточных и монтажных проводов, токопроводящих шин, кабелей, где важна гибкость и пластичность. Твердую медь МТ используют для обеспечения высокой твердости и сопротивления истиранию, более высокой механической прочности. Из нее изготавливают провода для воздушных линий, коллекторные пластины электрических машин и др.

**Алюминий** является вторым по применимости (после меди) проводниковым материалом. Он обладает высокой электропроводностью (~60% от электропроводности меди) и малой плотностью (2,7 г/см<sup>3</sup> — легче меди почти в 3,5 раза, ее плотность — 8,9 г/см<sup>3</sup>). Замена меди на алюминий позволяет примерно в 2 раза снизить вес при той же передаваемой мощности электроэнергии. Это определило его широкое применение для изготовления проводов электропередач воздушных линий. Кроме того, алюминий используют для производства кабелей, обмоток трансформаторов и электрических машин, электромагнитов. Из алюминия изготавливают провода диаметром от 0,06 до 8 мм, фольгу толщиной от 0,006 до 0,15 мм, а также шины толщиной от 3 до 12 мм.

**Сплавы с высоким удельным электрическим сопротивлением** представляют собой твердые растворы различных компонентов. Различают реостатные (для изготовления реостатов, элементов электроизмерительных приборов) и жаростойкие (для нагревательных элементов печей и электронагревательных приборов) сплавы.

В качестве *реостатных сплавов* широкое применение нашли сплавы меди и никеля — константан (40 % Ni, 1,5 % Mn, остальное — Cu) и никелин (45 % Ni, остальное — Cu). В качестве *жаростойких сталей* применяют нихромы

(например, X20H80 — 80 % Ni, 20 % Cr), фехрали (X13Ю4 — 13 % Cr, 4 % Al, остальное — Fe), хромали (X23Ю5 — 23 % Cr, 5 % Al, остальное — Fe). Эти сплавы используют для эксплуатации при температурах до 1100... 1200 °С. Для более высоких температур — 1500...2500°С применяют тугоплавкие металлы — вольфрам и молибден (температуры плавления 3380 и 2990°С соответственно) и сплавы на их основе.

### 20.3 Магнитные стали и сплавы

**Общие сведения.** Различают три группы магнитных сталей и сплавов: магнитотвердые, магнитомягкие и парамагнитные. В зависимости от формы гистерезисной кривой и значений основных магнитных характеристик, различают: магнитотвердые и магнитомягкие сплавы. Магнитотвердые сплавы (рис. 1,а) характеризуются широкой петлей гистерезиса, высоким значением коэрцитивной силы  $H_c$  и применяются для изготовления постоянных магнитов.

Магнитомягкие сплавы работают в условиях циклически изменяющихся магнитных полей и непрерывного перемагничивания. Они, наоборот, имеют узкую петлю гистерезиса, малые значения  $H_c$  и характеризуются небольшими потерями на гистерезис (рис.1,б). Из них изготавливают сердечники трансформаторов, электродвигателей и генераторов, детали слаботочной техники, т. е. такие изделия, которые подвергаются многократному переменному намагничиванию.

**Магнитотвёрдые стали и сплавы.** Такие стали и сплавы применяют для изготовления постоянных магнитов. Магнитная энергия постоянного магнита тем выше, чем больше остаточная индукция  $B_r$  и коэрцитивная сила  $H_c$ . Магнитная энергия пропорциональна произведению  $B_r \cdot H_c$  (площади гистерезиса на графике, рис. 20.1). Учитывая, что величина остаточной индукции  $B_r$  ограничена магнитным насыщением ферромагнетика, (железа), увеличение магнитной энергии (площади гистерезиса) достигается повышением коэрцитивной силы  $H_c$ . Эта группа материалов должна обладать высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции и сохранять высокий уровень этих свойств в течение длительного времени. Для получения высокой коэрцитивной силы стали должны иметь неравновесную структуру, обычно — мартенсит с большим количеством дефектов строения (дислокаций, блоков, границ-зерен и т. д.), являющихся источником искажений кристаллической решетки и внутренних напряжений.

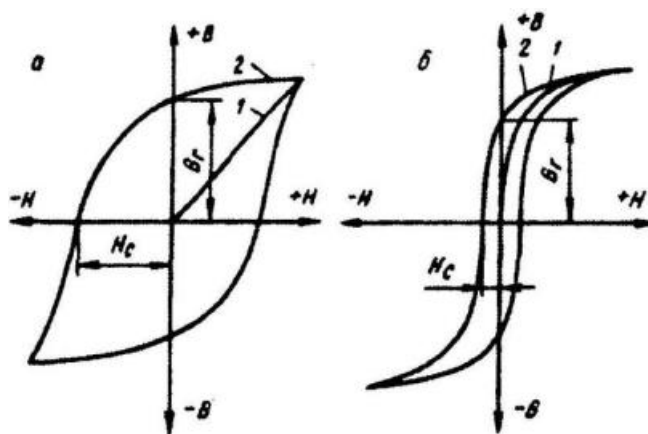


Рис.20.1. Зависимость магнитной индукции от напряжённости магнитного поля:  $B=f(H)$ : а) магнитотвёрдые материалы; б) магнитомягкие материалы; 1 — первичная кривая намагничивания; 2 — гистерезисная кривая намагничивания

Условно к магнитотвердым материалам (высококоэрцитивным) относят материалы  $H_c > 4$  кА/м. Изделия из магнитотвердых материалов работают в магнитной цепи, включающей воздушный зазор и магнитопровод из магнитомягкого материала. Благодаря наличию воздушного зазора образуются свободные магнитные полюса и размагничивающее поле, в котором находится магнитотвердый материал. Для полной характеристики магнитотвердого материала необходимо знать остаточную индукцию  $B_p$ , коэрцитивную силу  $H_c$  и величину  $(BH)_{max}$ . Остаточная индукция определяет магнитный поток, создаваемый магнитотвердым материалом в магнитной цепи. Коэрцитивная сила — сопротивляемость данного материала воздействию собственного размагничивающего поля и внешних размагничивающих полей. Произведение  $(BH)_{max}$  — энергию магнитного поля в материале. Заготовки для постоянных магнитов обычно изготавливают литьем или методами порошковой металлургии.

Для постоянных магнитов применяют высокоуглеродистые стали со структурой мартенсита, содержащие около 1 % С, дополнительно легированные хромом (3%) — ЕХЗ, а также одновременно хромом и кобальтом — ЕХ5К5, ЕХ9К15М2. Например, сталь ЕХ6К6 содержит 1 % С, 6 % Сг и 6 % Со. Легирующие элементы повышают магнитные характеристики, одновременно улучшая механическую и температурную стабильность постоянных магнитов. Эти стали подвергают нормализации, закалке и низкому отпуску. Высокие магнитные свойства и наибольшее промышленное значение имеют сплавы на основе Fe—Ni—Al и Fe—Ni—Al—Со с добавкой 2-4 % Си. Иногда их называют сплавами типа «альнико». В маркировке этих сплавов присутствуют те же буквы, что и в маркировке сталей. Эти сплавы тверды, хрупки и не поддаются деформации, поэтому магниты производят в литом виде. После литья проводят только шлифование. Сплавы этой системы подвергают термомагнитной обработке, которая состоит из нагрева до 1280-



1300 °С, выдержки при этой температуре для получения однофазного состояния, быстрого охлаждения до 900 °С с последующим медленным охлаждением в магнитном поле с  $H_c = 160-280$  кА/м. Затем проводится отпуск при 560 - 630 °С, длительность которого определяется маркой сплава.

В процессе охлаждения при 900-650 °С в магнитном поле анизотропные по форме выделившиеся частицы фазы с высоким магнитным насыщением располагаются своей длинной осью в направлении, параллельном вектору напряженности магнитного поля. Для изготовления небольших и точных по размерам магнитов из сплавов типа «альнико» применяют методы порошковой металлургии. По составу спеченные сплавы близки к литым, они легче обрабатываются, но по магнитным свойствам несколько им уступают.

Очень хорошие, но дорогие магниты изготавливают из сплавов с высоким содержанием кобальта, составляющего 25-50 %. Эти сплавы известны под названием «пермендур» (50%Fe, 50%Co), «перминвар» (45 % Ni, 25 % Co, 23 % Fe). Их обычно легируют небольшими добавками Mo, V или Cr. Недавно разработанный сплав гиперко 5-NS содержит 2 %V, 48,5%Co, остальное - железо.

Сплавы системы Fe – Cr - Co по своим магнитным свойствам близки к сплавам типа «альнико», но обладают более высокими механическими свойствами и деформируются не только в горячем, но и в холодном состоянии. Сплавы подвергают закалке при 950 -1000 °С, холодной прокатке и старению при 600 °С. Высокая коэрцитивная сила в сплавах системы Fe-V-Co («викаллоу») возникает в результате  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения (V - ванадий). Магнитные свойства формируются благодаря холодному деформированию и последующему отпуску. В сплавах этой системы  $\gamma \rightarrow \alpha$  - превращение происходит именно при холодном деформировании. Увеличение степени деформирования (обычно не менее 80-90 %) приводит к полному  $\gamma \rightarrow \alpha$  - превращению и созданию в сплаве кристаллической текстуры. Рост  $H_c$  происходит в процессе последующего отпуска в двухфазной  $\alpha + \gamma$  - области вследствие обратного превращения.

Сплавы, содержащие 12% Co и 10-20 % Mo, называют «комол». Эти сплавы деформируются только в горячем состоянии, так как высокое значение коэрцитивной силы достигается в результате распада пересыщенного твердого раствора. Постоянные магниты по порошковой технологии изготавливают как из хрупких сплавов систем Fe-Ni-Al и Fe-Co-Ni-Al, так и из пластичных сплавов систем Si-Ni-Co, Fe-Co-Mo и др. Как правило, в качестве исходных материалов используют порошки чистых металлов и лигатур. Порошки смешивают в пропорции, необходимой для получения порошкового сплава заданного состава. Полученную смесь прессуют в виде магнитов нужной формы и проводят высокотемпературное спекание в защитной атмосфере или вакууме.

В настоящее время созданы новые магнитные материалы с применением таких редкоземельных элементов, как неодим и самарий. В России широко осуществляют производство магнитов на основе химического соединения

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (неодим — железо - бор), полученные методом порошковой металлургии с последующим прессованием и спеканием в атмосфере аргона при 1370 °С. Необходимость расширения области применения магнитотвердых материалов позволила разработать принципиально новые материалы: магнитопласты и магнитоэласты. В них используется смесь резины и пластмассы с размолотым порошком магнитотвердого феррита. Вместо феррита применяют порошки «альнико», соединений РЗМ, например, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (неодим - железо - бор).

Существенное преимущество формообразования магнитов с помощью различных связующих веществ - возможность получения сложных магнитных текстур, например, в многополюсных кольцевых магнитах с количеством полюсов от двух до нескольких десятков.

**Магнитомягкие материалы.** Основными требованиями к магнитомягким материалам, относящимся к ферромагнетикам, являются:

- низкие значения коэрцитивной силы и высокая магнитная проницаемость;
- способность намагничиваться до насыщения в слабых полях;
- малые потери при перемагничивании и на вихревые токи.

Для удовлетворения этих требований металл должен обладать гомогенной структурой, быть чистым от примесей и включений и иметь крупнозернистое строение, свободное от внутренних напряжений, вызываемых наклепом. Общие требования, предъявляемые к магнитомягким материалам: высокая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила и малые потери при перемагничивании. Для получения минимальной коэрцитивной силы и высокой магнитной проницаемости ферромагнитный материал должен быть чистым от примесей и включений, иметь гомогенную структуру (чистый металл или твердый раствор).

Наиболее вредными примесями являются углерод (в виде Fe<sub>3</sub>C), кислород и сера. Магнитная проницаемость возрастает с увеличением зерна феррита. Наклеп, даже слабый, снижает магнитную проницаемость и повышает H<sub>c</sub>, поэтому материал должен быть полностью рекристаллизован для устранения внутренних напряжений, вызываемых наклепом.

В качестве магнитомягкого материала применяют технически чистое железо, в котором все примеси, особенно углерод, являются вредными. Содержание углерода не должно быть более 0,025 %. Для устранения наклепа и получения крупного зерна листовой металл подвергают высокотемпературному отжигу в безокислительной атмосфере. Технически чистое железо применяют для изготовления реле, сердечников, электромагнитов постоянного тока. Низкое удельное электрическое сопротивление увеличивает потери при перемагничивании. Поэтому применение технически чистого железа ограничивается устройствами с постоянным магнитным полем. Магнитную текстуру получают с помощью термомагнитной обработки. С этой целью изделие подвергают высоко-температурному отжигу и охлаждают затем в магнитном поле. Магнитомягкие стали (электротехнические тонколистовые стали) применяют

для якорей и полюсов электротехнических машин, магнитопроводов, статоров и роторов электродвигателей, для силовых трансформаторов и т. д. Широко применяют низкоуглеродистые (0,05 — 0,005% C) железокремнистые сплавы (0,8 — 4,8% Si). Кремний, образуя с железом твердый раствор, сильно повышает электросопротивление, следовательно, уменьшает потери на вихревые токи, повышает магнитную проницаемость, немного снижает коэрцитивную силу и потери на гистерезис вследствие вызываемого им укрупнения зерна, графитизирующего действия и лучшей раскисления стали.

Однако кремний понижает индукцию в сильных полях и повышает хрупкость сплава, особенно при содержании его в количестве 3 - 4%. Листовую электротехническую сталь (сплавы Fe - Si) для рекристаллизации, укрупнения зерна и выгорания углерода подвергают специальному отжигу. Лучшие результаты дает отжиг в водороде, диссоциированном аммиаке или в вакууме при 1100 -1200°С. Резание, холодная штамповка, навивка ленточных сердечников ухудшают магнитные свойства стали; возрастает коэрцитивная сила, следовательно, и потери на гистерезис, резко падает индукция в слабых и средних полях. Для восстановления магнитных свойств рекомендуется отжиг при нагреве до 750-900°С.

Электротехническую сталь, предназначенную для магнитных цепей электрических машин, аппаратов и приборов, изготавливают в виде рулонов, листов и резаной ленты. Сталь подразделяют (ГОСТ 21427.0 - 75):

а) по структурному состоянию и виду прокатки на классы:

1. Горячекатаная изотропная (ГОСТ 21427.3 - 75);
2. Холоднокатаная изотропная (ГОСТ 21427.2- 75);
3. Холоднокатаная анизотропная с ребровой текстурой (ГОСТ 21427.1-75);

б) по содержанию кремния на группы:

0 -е с содержанием кремния до 0,4%;

1-е 0,4- 0,8% Si,

2-е 0,8-1,8% Si;

3-е 1,8-2,8% Si;

4-е 2,8-3,8% Si;

5-с 3,8-4,8% Si.

в) по основной нормируемой характеристике на группы в зависимости от удельных потерь при магнитной индукции (в Теслах) и частоте (Гц).

Холоднокатаную изотропную тонколистовую электротехническую сталь выпускают следующих марок: 2011, 2012, 2013; 2111, 2112, 2211, 2212; 2311, 2312; 2411 и 2412. Удельные потери у этих сталей ниже, чем у горячекатаной стали. Чем тоньше лист, тем меньше потери. Магнитная индукция при напряжении магнитного поля 2500 А/м составляет для малокремнистых сплавов 1,6 Т и для сплавов, содержащих 4,0% Si,- 1,5 Т. Холоднокатаная анизотропная (текстурованная) листовая содержит 2,8-3,8% Si (марки 3411, 3412, 3413; 3414, 3415, 3416, 3404, 3405 и 3406). Эта сталь относится к ферритному классу сталей, не испытывающих при нагреве  $\alpha$ - и  $\gamma$ - превращений.

Магнитные свойства анизотропной стали в продольном направлении прокатки значительно выше, чем в поперечном. Это связано с тем, что в каждом зерне текстурованной стали кристаллографическая решетка ориентирована так, что в плоскости прокатки лежит плоскость (ПО), а в направлении прокатки — ребро куба [100]. Такую текстуру называют ребровой. Для железа и сплавов Fe - Si ребро куба [100] является направлением легкого намагничивания. Подобная текстура достигается многократной холодной прокаткой и отжигом. В текстурованной холоднокатаной стали по сравнению с изотропной сталью, содержащей то же количество кремния, при больших значениях индукции (1,75 - 1,9 Т) потери на перемагничивание меньше.

Магнитномягкие сплавы классифицируют по химическому составу, магнитным свойствам и качеству. По химическому составу сплавы разделяют на:

- сплавы железа с никелем;
- железа с кобальтом;
- железа с алюминием;
- железа с хромом.

Пермаллой — железоникелевые сплавы с высокими значениями магнитной проницаемости  $\mu$ . Пермаллой содержат никель в количестве 30-35 %, 45-53 %, 64- 68 % и 71-83 %. Для получения высоких значений индукции в слабых магнитных полях используют сплавы с высокой начальной и максимальной магнитной проницаемостью, называемые пермаллоем. Различают пермаллой:

- низконикелевые: 50Н, 65НП, 50НХС (40 — 65% Ni), у которых начальная проницаемость  $\rho_0 < 4000$  Гс/Э и намагнитненность насыщения  $\sim 15\ 000$  Гс;
- высоконикелевые 79НМА (78 — 80% Ni)  $\rho_0 < 35\ 000$  Гс/Э, но меньшей намагнитненностью насыщения — 7500 Гс.

Пермаллой нередко легируют молибденом и хромом, которые уменьшают чувствительность к механической деформации и повышают удельное электросопротивление и магнитную проницаемость. Медь повышает электросопротивление и стабилизирует свойства. Пермаллой изготавливают из чистейших сортов железа и никеля вакуумной переплавкой. Термическая обработка сводится к отжигу при 1100 -1300°С в вакууме (водороде) с последующим охлаждением с определенной скоростью. Наивысшую магнитную проницаемость имеют пермаллой с наиболее высоким содержанием никеля - 72-83 %. Железкокобальтовые сплавы характеризует большая магнитострикция, низкое  $\rho$  (0,06 мкОм•м) и низкая технологическая пластичность. Пластичность сплавов с 50 % кобальта улучшают легированием ванадием (1,5-2,0 %), а в сплавах с низким содержанием кобальта (18-27%) для этой цели используют хром (0,5-0,7 %). Тройные сплавы являются основой для перминваров и изопермов - сплавов, которые сохраняют постоянной магнитную проницаемость с точностью  $\pm 5$  % в магнитных полях невысокой напряженности.

К ним относятся сплавы железа с 45-47 % никеля и 25 % кобальта. Сохранение постоянной магнитной проницаемости в слабых полях свойственно также тройным сплавам железо – никель - медь при содержании 10 % никеля и 5 % меди. Главным достоинством сплавов железа с хромом (13 - 17 %) является их хорошая коррозионная стойкость в пресной и морской воде, атмосфере (в том числе во влажной и морском тумане) и различных слабоагрессивных промышленных средах. По сравнению с коррозионностойкими сталями с тем же содержанием хрома, магнитомягкие сплавы содержат не более 0,02 % углерода во избежание образования карбидов хрома и ухудшения магнитных характеристик.

**Парамагнитные стали.** Многие детали приборов и машин должны быть изготовлены из немагнитного материала. Ранее для этой цели применяли цветные металлы (латунь, бронзу). В настоящее время широко используют парамагнитные аустенитные стали 12Х18Н9, 55Г9Н9Х3.

Контрольные вопросы:

1. Классификация магнитных материалов
2. Магнитомягкие материалы. Основные характеристики.
3. Низкочастотные магнитомягкие материалы.
4. Высокочастотные магнитомягкие материалы.
5. Магнитные материалы специального назначения.
6. Магнитотвёрдые материалы.
7. Понятия: намагниченность насыщения, остаточная намагниченность магнитно-мягкие, магнитно-жесткие материалы.
8. Магнитно-твёрдые стали и сплавы. Примеры составов. Свойства. Применение.
9. Магнитно-мягкие материалы. Примеры составов. Свойства. Применение.
10. Классификация магнитно-мягких сплавов по химическому составу, магнитным свойствам и качеству.

## 20.4 Электротехнические стали

**Общие сведения.** К электротехническим сталям (ЭТС) относится большой класс магнитомягких ферромагнитных материалов, используемых для изготовления магнитопроводов электрических машин и приборов, вырабатывающих или преобразующих электрическую энергию. Электротехнические стали используют в генераторах, электродвигателях, трансформаторах, реле, пускателях, электромагнитах и др. Для экономии электроэнергии очень важно снижение магнитных потерь и повышение магнитной проницаемости, т. е. улучшение. В качестве ЭТС можно использовать технически чистое железо. Однако низкое электрическое сопротивление железа увеличивает потери при перемагничивании. Более высокое электрическое сопротивление имеют электротехнические низкоуглеродистые стали, дополнительно легированные 0,8-4,8 % кремния. Кремний образует с  $\alpha$ -железом легированный твердый раствор.

Благодаря более высокому электрическому сопротивлению снижаются потери на вихревые токи. Введение кремния одновременно повышает магнитную проницаемость, а вследствие роста зерна снижаются потери на гистерезис. Однако при содержании около 4 % Si происходит охрупчивание стали, что затрудняет получение тонколистового металла. Листовую электротехническую сталь после прокатки подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме или в атмосфере сухого водорода при 1100-1200 °С. Для уменьшения тепловых потерь сердечники кремнистой стали изготавливают из тонких (менее 1 мм) листов с прослойками из изоляционных материалов. Кристаллы  $\alpha$ -железа характеризуются ярко выраженной анизотропией магнитных свойств.

В анизотропных ЭТС, благодаря определенной ориентации зерен (текстуры), можно получать очень высокие магнитные свойства вдоль направления легкого намагничивания. В решетке  $\alpha$  - Fe таким направлением является ребро куба (100), вдоль диагонали (111) намагничивание происходит труднее и наиболее трудно — вдоль диагонали куба (110). При одинаковой толщине листа и химическом составе наибольшие удельные потери имеет горячекатаная изотропная сталь, а наименьшие - холоднокатаная анизотропная. В холоднокатаной листовой стали с высоким содержанием кремния можно получить такое расположение кристаллитов, когда направление прокатки будет совпадать с направлением легкого намагничивания (ребро куба (100)), а направление поперек прокатки в плоскости листа будет совпадать с диагональю плоскости элементарной кубической ячейки (рис.20.2). По имени изобретателя такая текстура называется текстурой Госса (Goss - Texture).

Современная технология производства высших сортов электротехнической стали предусматривает ее выплавку с минимальным содержанием углерода и заданным содержанием кремния, прокатку листа в горячем состоянии на толщину около 2,5 мм, отжиг при 800 °С и холодную прокатку на толщину 0,35-

0,50 мм. При большей холодной деформации (45-60 %) сталь получает текстурированную до 90 % структуру, при деформации около 10 % - мало текстурированную структуру. Если прокатка проводится только в горячем состоянии, то текстура не образуется, и магнитные свойства вдоль и поперек прокатки будут одинаковы.

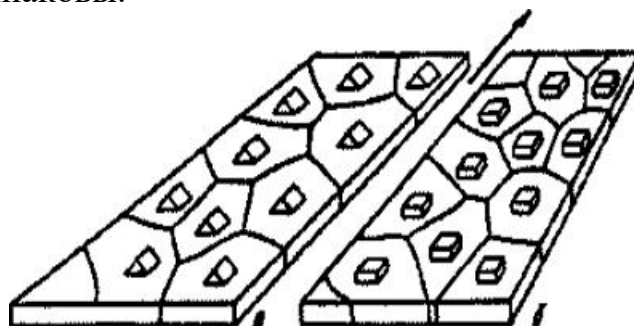


Рисунок 20.2. Положение элементарных ячеек кристаллической решетки в листе с ребровой текстурой (текстурой Госса) (а) и кубической текстурой (б) (стрелкой показано направление прокатки)

Основными деталями таких электрических машин, как электродвигатели, генераторы, трансформаторы, дроссели и т. д., являются магнитопроводы, составленные из тонких листов. После технологических операций (штамповки, резки и т. д.), необходимых для изготовления.

**Анизотропную сталь** применяют для изготовления таких электромашин, в которых возможно направить магнитный поток в направлении прокатки, где сталь имеет самые высокие магнитные свойства, — крупногабаритных трансформаторов и электромашин, а также электромашин и приборов с витым сердечником. Чем лучше магнитные свойства ЭТС, тем больше ухудшаются ее свойства при отклонении магнитного потока от направления прокатки и тем выше требования к конструкции машины и технологии изготовления ее магнитопровода, деталей магнитопроводов, во избежание наклепа и для укрупнения зерна проводят отжиг при 1100-1200 °С в атмосфере водорода.

**Изотропные ЭТС** применяют в основном для изготовления электромашин свращающимся магнитопроводом. Используют их также в распределительных трансформаторах некоторых видов, сварочных трансформаторах, силовых трансформаторах радиоаппаратуры, реле и других изделиях, где магнитный поток не вращается, но охватывает все направления в плоскости листа, что делает применение анизотропных сталей неэффективным. Требуемые показатели магнитных свойств изотропных ЭТС (следовательно, диапазон массовой доли кремния) устанавливают в зависимости от типа и размера изготавливаемых из них электромашин.

Вследствие роста цен на топливо и электроэнергию, главным фактором является повышение экономичности машин, повышение их КПД. Поэтому

область применения ЭТС с низким содержанием кремния и нелегированных — двигатели мощностью не более 2-3 кВт. Для машин мощностью 400-1000 кВт и более все шире применяют лучшие сорта высоколегированной стали. Для работы в слабых магнитных полях, например, в телекоммуникационных системах, применяют *пермаллои*, представляющие собой Fe—Ni сплавы с определенными узкими пределами содержания никеля (около 79 %). Иногда их дополнительно легируют Mo и Cr, улучшающими способность сплавов к пластической деформации и их магнитную проницаемость. Высоко никелевые пермаллои 79НМ, 81НМА характеризуются очень высокой магнитной проницаемостью в слабых полях, в десятки раз превышающей магнитную проницаемость чистого железа. Пермаллои получают вакуумным переплавом, прокатывают на ленты и листы магнитопроводов с последующим отжигом при 1100-1300 °С в вакууме или водорододе.

Для работы в слабых полях (радио, телефон) разработан заменитель дорогих пермаллоев — сплав *альсифер*, содержащий 5,4 %Al, 9,6%Si, остальное - железо.

Из-за хрупкости альсифера изделия из него изготавливают в виде тонкостенных отливок или методом порошковой металлургии. Для высокочастотной техники необходимы материалы с чрезвычайно высоким электросопротивлением, сохраняющие высокую магнитную проницаемость в широком частотном диапазоне. Этим требованиям отвечают *ферриты* (не путать с ферритом в сплавах железа!), представляющие собой магнитную керамику, полученную спеканием и состоящую из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксидов таких металлов, как Mn, Mg, Zn, Li (MnO, MgO, ZnO, Li<sub>2</sub>O). Фактически ферриты являются полупроводниками, их электросопротивление на 6 - 12 порядков превышает электросопротивление железа. Благодаря этому, даже при самых высоких частотах они имеют незначительные потери от вихревых токов.

**Ферриты.** Ферриты получают спеканием порошков, состоящих из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксидов двухвалентных металлов (ZnO, NiO, MnO и др.). Специфическими свойствами ферритов по сравнению с обычными ферромагнетиками являются высокое электрическое сопротивление  $10^3 - 10^7$  Ом·см (что приводит к малым потерям при высоких частотах) и относительно невысокая намагниченность насыщения ~ 100 - 20 000 Гс. Чаще применяют магнитомягкие ферриты NiO - ZnO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO - ZnO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ферриты применяют для работы при высоких и сверхвысоких частотах, где использование металлических ферромагнетиков невозможно из-за больших потерь электромагнитной энергии. Их используют в радиоэлектронике и радиотехнике для магнитных стержневых антен, сердечников магнитных усилителей, в импульсных трансформаторах и т. д. Ферриты обеспечивают миниатюризацию важных узлов современных приборов. В запоминающих устройствах ЭВМ применяют ферриты MgO - MnO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ) - 0,12ВТ (коэрцитивная сила H<sub>c</sub> = 0,12 Э, ВТ- вычислительная техника), 0,9ВТ, 1,3ВТ и др. Важной характеристикой ферритов ППГ является время



перемагничивания, необходимое для изменения магнитного состояния сердечника от  $+B$  до  $-B$ . Быстродействие растет с уменьшением коэрцитивной силы.

В сверхвысокочастотной технике (СВЧ) используют не только обычные ферриты, но и ферриты  $MgO - MnO - Fe_2O_3$ , обладающие очень высоким электросопротивлением:  $10^8 - 10^9$  Ом-см. Недостатки ферритов по сравнению с металлическими ферромагнетиками:

- низкая температурная стабильность (точка Кюри ниже  $200^\circ C$ );
- низкая индукция насыщения ( $\sim 4000$  Гс), затрудняющая использование их для мощных низкочастотных трансформаторов;
- высокие твердость и хрупкость (возможно только шлифование).

В ряде случаев для электромашиностроения необходимы немагнитные материалы. В качестве заменителей бронзы, латуни и других сплавов цветных металлов применяют немагнитные стали и чугуны, имеющие аустенитную структуру. Такая структура обеспечивается высоким содержанием марганца и никеля, расширяющих  $\gamma$ -область структурной диаграммы. Парамагнитными свойствами обладают стали марок 12Х18Н10Т, 10Х14Г14Н4Т, 40Г14Н9Ф2, 40Х14Н9ХЗЮФ2 и др.

**Электротехнические сплавы.** Стали и сплавы этого типа используют:

- либо для преобразования электрической энергии в тепловую, т.е. с высоким электросопротивлением;
- либо, наоборот, в качестве материалов, имеющих минимальное электросопротивление.

Первая группа электротехнических сплавов имеет высокое электросопротивление и используется для изготовления электронагревательных элементов и реостатов. Вторая группа электротехнических сплавов, имеющих низкое электросопротивление, используется для изготовления проводниковых элементов, проводов и др. Сплавы высокого электросопротивления представляют собой твердые растворы высокой концентрации, у которых электросопротивление меняется по криволинейному закону. Электросопротивление сплавов на основе твердого раствора намного выше электросопротивления чистых компонентов. Значения этой характеристики не должны существенно меняться при изменении температуры.

В качестве реостатных сплавов применяют сплавы на основе меди с добавками Ni, Mn и Zn. Медноникелевые сплавы с 40-50 % Ni (константан МНМц40-1,5, копель МНМц45-0,5) имеют максимальное электросопротивление, которое почти не меняется с температурой. Их максимальная рабочая температура во избежание окалинообразования не должна быть выше  $500^\circ C$ . Окалиностойкость определяет срок службы нагревательных элементов печей и приборов, имеющих значительно более высокую температуру.

**Применение электротехнических сплавов.** Для нагревателей применяют ферритные стали, легированные Cr и Al (хромали), а также сплавы на основе

хрома и никеля, например, нихром Х20Н80, содержащий около 20 % Cr и 80 % Ni. Его допустимая рабочая температура составляет не менее 1150°C. Молибденовые нагреватели, хотя и имеют более высокую температуру эксплуатации (до 1500 °C), но из-за низкой жаростойкости могут работать только в вакууме и в среде инертных газов.

*Для изготовления термопар* необходима проволока не только с высокой жаростойкостью, но и прямолинейной зависимостью электродвижущей силы от температуры. В качестве материала для электродов термопар применяют проволоку из платины (один электрод) и сплава платины с 10 % Rh (рутений). Такие термопары можно использовать для измерения высоких температур вплоть до температуры жидкой стали. Для измерения более низких температур (до 1000°C) применяют сплавы Ni с 2% Al (алюмель) и Ni с 10% Cr (хромель).

*В качестве проводниковых материалов* применяют не сплавы, а чистые металлы, такие как медь, алюминий, реже — серебро. Проводниковые металлы должны содержать минимальное количество примесей, так как легирование повышает их электро-сопротивление. Особую группу проводниковых материалов составляют сверхпроводники.

#### **Контрольные вопросы.**

1. Классификация материалов с особыми свойствами по применению.
2. Свойства проводниковых материалов.
3. Физическая природа электропроводности металлов.
4. Зависимость удельного сопротивления металлов и сплавов от температуры.
5. Влияние примесей и дефектов структуры на удельное сопротивление металлов.
6. Электросопротивление тонких металлических плёнок.
7. Материалы высокой проводимости.
8. Проводниковая медь и её сплавы.
9. Проводниковый алюминий.
10. Благородные металлы.
11. Тугоплавкие металлы.
12. Неметаллические проводники.
13. Материалы на основе графита.
14. Контактные материалы.
15. Материалы для неподвижных электрических контактов.
16. Материалы для разрывных электрических контактов.
17. Материалы для скользящих электрических контактов.
18. Материалы высокого удельного сопротивления.
19. Сплавы для резисторов и технических сопротивлений.
20. Материалы для нагревательных элементов.
21. Сплавы для термопар.
22. Сверхпроводящие материалы.
23. Основные свойства диэлектриков.
24. Газообразные диэлектрики.
25. Жидкие диэлектрики.
26. Неорганические твёрдые диэлектрики.

## 20.5 Диэлектрики с особыми свойствами - сегнетоэлектрики и электреты.

Диэлектрики в обычном понимании слова — это вещества, приобретающие электрический момент под действием внешнего электростатического поля. Однако среди диэлектриков существуют и такие, которые проявляют совершенно необычные свойства. К таким диэлектрикам с особыми свойствами относятся сегнетоэлектрики и электреты.

Сегнетоэлектрики и электреты - это два класса материалов, которые имеют связанные с электрическим полем свойства. Сегнетоэлектрики - это твердые диэлектрики, которые обладают спонтанной поляризацией в определенном интервале температур. Поляризация может быть переориентирована приложением внешнего электрического поля. Сегнетоэлектрики демонстрируют гистерезис, пьезоэффект, пирозэффект и другие явления. Сегнетоэлектрики применяются в современных приборах, таких как конденсаторы, память, датчики, преобразователи и т.д. Примеры сегнетоэлектриков - это титанат бария, цирконат-титанат свинца, ниобат калия и другие.

Электреты - это диэлектрики, которые имеют постоянную поляризацию или заряд, полученную в результате воздействия электрического поля, тепла, радиации или других факторов. Электреты сохраняют свою поляризацию или заряд в течение длительного времени. Электреты используются в микрофонах, генераторах, датчиках и т.д. Примеры электретов - это парафин, поливинилхлорид, политетрафторэтилен и другие.

**Сегнетоэлектрики.** Самопроизвольная или спонтанная поляризация вещества впервые была открыта в 1920 году у кристаллов сегнетовой соли, а позже и у других кристаллов. Однако в честь сегнетовой соли — первого открытого диэлектрика, проявившего данное свойство, всю группу подобных веществ стали называть сегнетоэлектриками или ферроэлектриками. В 1930-1934 годах подробное исследование спонтанной поляризации диэлектриков было проведено на ленинградском физическом факультете под руководством Игоря Васильевича Курчатова. Выяснилось, что все сегнетоэлектрики изначально демонстрируют ярко выраженную анизотропию сегнетоэлектрических свойств, и поляризацию можно наблюдать лишь вдоль одной из осей кристалла. Изотропные диэлектрики имеют одинаковую поляризацию у всех своих молекул, тогда как у анизотропных веществ вектора поляризации в разных направлениях различны. На данный момент открыты сотни сегнетоэлектриков.

Сегнетоэлектрики отличаются следующими особыми свойствами. Их диэлектрическая проницаемость в определенном интервале температур находится в пределах от 1000 до 10000, причем она изменяется в зависимости от величины напряженности приложенного электростатического поля, да изменяется к тому же нелинейно. Это проявление так называемого диэлектрического гистерезиса, можно даже изобразить кривую поляризации сегнетоэлектрика — кривую гистерезиса (рис.20.3).

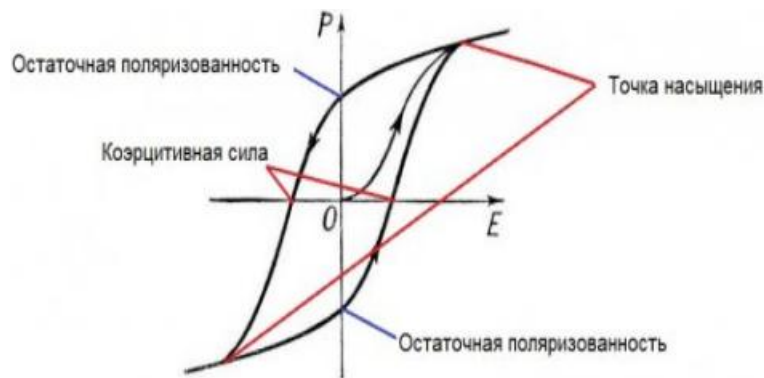


Рисунок 20.3. Кривая гистерезиса сегнетоэлектрика

Кривая гистерезиса сегнетоэлектрика подобна петле гистерезиса для ферромагнетика в магнитном поле. Здесь есть точка насыщения, но также можно видеть, что даже в отсутствие внешнего электрического поля, когда оно равно нулю, в кристалле наблюдается определенная остаточная поляризованность, для устранения которой придется приложить к образцу противоположно направленную коэрцитивную силу.

Для сегнетоэлектриков характерна и собственная точка Кюри, то есть та температура, при которой сегнетоэлектрик начинает терять свою остаточную поляризованность, при этом протекает фазовый переход второго рода. Для сегнетовой соли температура точки Кюри находится в интервале от  $+18$  до  $+24^{\circ}\text{C}$ . Причина наличия у диэлектрика сегнетоэлектрических свойств — спонтанная поляризация, возникающая из-за сильного взаимодействия между частицами вещества. Вещество стремится к минимуму потенциальной энергии, при этом из-за наличия так называемых дефектов структуры, кристалл как-бы разделен на домены. В результате когда внешнего электрического поля нет, суммарный электрический импульс кристалла равен нулю, а когда накладывается внешнее электрическое поле, данные домены стремятся сориентироваться вдоль него. Сегнетоэлектрики находят применение в радиотехнических приборах, таких как вариконды — конденсаторы с переменной емкостью.

**Электреты.** Электретами называют диэлектрики, способные сохранять поляризованное состояние в течение продолжительного времени даже после того, как внешнее электростатическое поле, вызвавшее поляризацию, отключено. Изначально молекулы диэлектрика обладают постоянными дипольными моментами. Но если такой диэлектрик расплавить, а затем включить сильное постоянное электростатическое поле, пока он расплавлен, то значительная часть молекул расплавленного вещества ориентируется по приложенному полю. Теперь расплавленное вещество следует охладить до полного затвердевания, но электростатическое поле оставить действовать до тех пор, пока вещество не затвердеет. Когда расплавленное вещество

полностью остынет, поле можно отключить. Поворот молекул, в затвердевшем после данной процедуры веществе, будет затруднен, это значит, что молекулы сохранят свою ориентацию. Так изготавливают электреты, способные сохранять поляризованное состояние от нескольких дней до многих лет. Впервые электрет (термоэлектрет) подобным образом изготовил из карнаубского воска и канифоли японский физик Ёгути, это произошло в 1922 году.

Остаточную поляризацию диэлектрика можно получить путем ориентации квазидиполей в кристаллах за счет миграции заряженных частиц в сторону электродов или, например, с помощью инъекции заряженных частиц из электродов либо из межэлектродных промежутков — в диэлектрик в процессе поляризации. Носители заряда можно ввести в образец искусственно, к примеру, при помощи облучения пучком электронов. Со временем степень поляризованности электрета снижается из-за релаксационных процессов и перемещения носителей заряда под действием внутреннего электрического поля электрета.

В принципе любые диэлектрики можно перевести в состояние электрета. Наиболее стабильные электреты получаются из смол и восков, из полимеров и неорганических диэлектриков поликристаллической или монокристаллической структуры, из стёкол, ситаллов и т. д. Чтобы сделать диэлектрик стабильным электретом, его необходимо разогреть до температуры плавления в сильном электростатическом поле, а после — охладить, не отключая поля (такие электреты называются термоэлектретами).

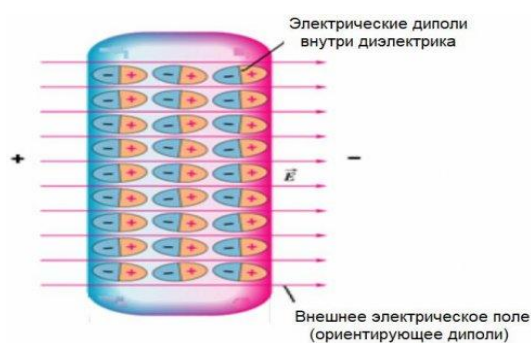


Рисунок 20.4. Способ получения электретов

Можно освещать образец в сильном электрическом поле, так получают фотоэлектреты. Или облучать радиоактивным излучением — радиоэлектреты. Просто поместить в очень сильное электростатическое поле — получится электроэлектрет. Или в магнитное поле — *магнетоэлектрет*. Застывание органического раствора в электрическом поле — криоэлектрет. Механической деформацией полимера получают механолэлектреты. Трением — трибоэлектреты. В поле действия коронного разряда — коронноэлектреты. Стабильный поверхностный заряд, достигаемый на электрете, имеет порядок  $10^{-8}$  Кл/см<sup>2</sup>.

Электреты различного происхождения находят применение в качестве источников постоянного электростатического поля в вибродатчиках, микрофонах, генераторах сигналов, электрометрах, вольтметрах и т. д. Они отлично служат чувствительными элементами в дозиметрах, устройствах памяти. Как устройства фокусировки в газовых фильтрах, барометрах и гигрометрах. Конкретно фотоэлектреты находят применение в электрофотографии.

## 20.6 Влияние электрического поля на диэлектрики

**Повреждаемость диэлектрика.** В нашей повседневной жизни мы часто взаимодействуем с различными материалами, которые могут испытывать на себе электрическую нагрузку. В результате такой нагрузки в диэлектрике может начаться процесс ионизации, который может привести к изменению свойств материала и его поведения в электрическом поле. Однако, возникает вопрос: является ли процесс ионизации обратимым? То есть, если материал испытал на себе электрическую нагрузку и в определенный момент эта нагрузка перестала оказывать своё влияние на материал, то будет ли сопротивление материала возвращаться к своим первоначальным значениям?

Диэлектрики - это материалы, которые не проводят электрический ток, а под действием электрического поля могут поляризоваться, то есть обладать дипольным моментом. В этом контексте важно понимать, как электрическое поле воздействует на диэлектрик и какие процессы происходят при этом. Повреждение диэлектрика может произойти по нескольким причинам:

- Превышение предельного напряжения - если напряжение на диэлектрике превышает предельное значение, то может произойти пробой диэлектрика. При этом диэлектрик теряет свои изоляционные свойства и может вызвать короткое замыкание в электрической цепи.

- Перегрев - если диэлектрик находится в условиях, когда он не может эффективно охлаждаться, например, если он закрыт внутри герметичного корпуса, то он может перегреться и потерять свои свойства.

- Длительное воздействие высокой температуры - если диэлектрик находится в условиях, когда он постоянно подвергается высокой температуре, то он может постепенно разрушаться и терять свои свойства.

- Действие химически активных веществ - если диэлектрик находится в условиях, когда на него воздействуют химически активные вещества, то он может разрушаться под их воздействием.

- Механические воздействия - диэлектрик может повреждаться в результате механических воздействий, например, если на него оказывается сильное давление или если он подвергается вибрациям.

Под действием электрического поля внутри диэлектрика могут происходить следующие процессы:

- Поляризация: диэлектрик поляризуется под действием электрического поля и приобретает дипольный момент, направленный в сторону поля. Этот процесс происходит в большинстве диэлектриков.

- **Электрическая проницаемость:** под воздействием электрического поля диэлектрик может изменять свою электрическую проницаемость, что может приводить к изменению характеристик электрической цепи, содержащей диэлектрик.

- **Ионизация:** при достижении определенного напряжения внутри диэлектрика может происходить процесс ионизации, когда атомы диэлектрика теряют или получают электроны, образуя положительные и отрицательные ионы.

- **Пробой:** при достижении критического значения напряжения в диэлектрике может произойти его пробой, то есть возникнуть проводящий канал, по которому будет проходить ток.

В то же время каждый из этих процессов может применяться в различных областях науки и техники. Например, поляризация используется в конденсаторах и пьезоэлектрических материалах, изменение электрической проницаемости применяется в диэлектрических резонаторах и фильтрах, а процессы ионизации и пробоя находят применение в газоразрядных лампах и электронных приборах.

**Процесс ионизации в диэлектриках.** Диэлектрики - это материалы, которые обладают высокой удельной сопротивляемостью и не проводят электрический ток при обычных условиях. Однако при достаточно большом напряжении электрического поля в диэлектрике может произойти процесс ионизации, в результате которого в материале появляются свободные заряды - ионы. Это может привести к изменению свойств материала и повышению его проводимости. Процесс ионизации в диэлектриках происходит под воздействием высокого электрического поля, которое превышает определенное критическое значение. При этом электроны, находящиеся в диэлектрике, получают достаточно энергии, чтобы покинуть свои атомные оболочки и стать свободными электронами. Эти свободные электроны, в свою очередь, могут столкнуться с другими атомами и ионизировать их, создавая тем самым большое количество положительно заряженных и отрицательно заряженных частиц - ионов. В процессе ионизации происходят следующие этапы:

- Электроны, находящиеся в диэлектрике, получают достаточную энергию для того, чтобы покинуть свои атомные оболочки и стать свободными электронами.

- Свободные электроны сталкиваются с другими атомами, вырывая у них электроны и создавая пары ионов.

- Получившиеся ионы могут стать причиной дальнейшей ионизации диэлектрика.

В процессе ионизации могут образовываться различные типы ионов, в зависимости от типа диэлектрика и энергии, полученной электронами.

Кроме того, процесс ионизации может сопровождаться тепловыми и световыми эффектами, такими как испускание света или нагрев диэлектрика.

**Обратимость процесса ионизации в диэлектрике.** Процесс ионизации в диэлектрике обычно не является обратимым, то есть после того, как электроны

и ионы были образованы в результате ионизации, они обычно не возвращаются в исходное состояние. Это связано с тем, что процесс ионизации приводит к изменению структуры исходного материала. При образовании электронов и ионов в диэлектрике происходят химические реакции, которые могут привести к образованию новых химических соединений и изменению свойств материала. Кроме того, в процессе ионизации может происходить тепловое разрушение диэлектрика.

Некоторые материалы, такие как *газовые разряды*, могут подвергаться обратимой ионизации. В этом случае образованные электроны и ионы могут рекомбинировать, то есть соединяться снова, и в результате материал может вернуться в исходное состояние. Однако большинство твердых и жидких диэлектриков не могут подвергаться обратимой ионизации из-за термического разрушения и изменения их химической структуры. В целом, процесс ионизации в диэлектриках является необратимым и может приводить к различным изменениям свойств материала. Поэтому при проектировании устройств, использующих диэлектрики, необходимо учитывать возможные эффекты ионизации и предпринимать меры для их минимизации.

**Обратимость процесса ионизации в силовых электрических кабелях.** Процесс ионизации в силовых электрических кабелях может быть обратимым или необратимым, в зависимости от многих факторов, таких как интенсивность и продолжительность воздействия электрического поля, тип диэлектрика, состояние кабеля и др. В случае кратковременных перегрузок или импульсных воздействий, процесс ионизации может быть обратимым, то есть после прекращения воздействия электрического поля, диэлектрик восстанавливает свои свойства. Физический процесс, по которому происходит обратимая ионизация в кратковременных перегрузках или импульсных воздействиях, связан с тем, что в этом случае тепловое разрушение материала не происходит, а электрическое поле оказывает воздействие только на верхние электронные уровни атомов диэлектрика.

При кратковременных перегрузках или импульсных воздействиях на диэлектрик, происходит образование разрядов, которые могут вызвать временную ионизацию материала. Эти разряды могут прекратиться после того, как источник воздействия будет удален или после того, как сила электрического поля внутри диэлектрика снизится ниже критического значения. При ионизации происходит вынесение электронов из атомов, образуя ионы, но эти ионы находятся в возбужденном состоянии. При отключении поля эти ионы возвращаются на свои энергетические уровни и рекомбинируют с освободившимися электронами, в результате чего ионизация обратима. При длительном воздействии электрического поля на диэлектрик или при превышении допустимых параметров кабеля происходит постепенное нарушение его структуры и химических связей. Это приводит к образованию неподвижных ионов и дефектов в кристаллической решетке диэлектрика, что ослабляет его изоляционные свойства.



Если в результате такого воздействия образуется большое количество неподвижных ионов и дефектов, то процесс ионизации становится необратимым. В этом случае диэлектрик может потерять свои изоляционные свойства навсегда. Также может произойти разрушение диэлектрика из-за образования дугового пробоя, что может привести к перегреву и выходу кабеля из строя. Поэтому важно соблюдать допустимые параметры кабелей и избегать длительного воздействия сильного электрического поля на диэлектрики, чтобы сохранить их изоляционные свойства.

**Пробой твердых изоляционных материалов.** Частицы, составляющие изоляционные материалы, могут быть электрически нейтральными и заряженными. Носителями зарядов могут быть электроны, ионы, заряженные молекулы или группы молекул, заряженный коллоид, возможные макроскопические частицы, возникающие или в результате действия теплового движения, или в результате внешних воздействий (облучение, электрическое поле, нагрев, химические реакции и т. д.). Электрические процессы, происходящие в изоляционных материалах, зависят от числа и поведения этих заряженных частиц. Как известно, в металлах носителями зарядов являются практически не зависящие от структуры решетки и свободно передвигающиеся *валентные электроны*. Движение заряженных частиц в изоляционных материалах ограничено, большинство этих частиц в некоторой степени связано с окружающей средой, так что активация их требует затраты энергии. Условия здесь, следовательно, более сложны, чем в металлах. Если заряженные частицы перемещаются, то в изоляционном материале протекает *электрический ток*. Под действием электрического поля обычно одновременно двигаются разные заряженные частицы.

В изоляционных материалах, хотя и в малых количествах, всегда имеются заряженные частицы, которые под действием электрического поля могут сдвинуться относительно окружающей среды. Даже в лучшем изоляционном материале проводимость всегда отлична от нуля. Под действием постоянного напряжения, приложенного к выводам конденсатора с изоляционным материалом, в цепи будет проходить ток. Плотность тока проводимости в изоляции при нормальных рабочих условиях очень мала. Однако при повышении напряженности поля выше определенного значения, характерного для данного изоляционного материала, ток резко возрастает, изоляционные свойства материала ухудшаются, электрическая прочность его нарушается, наступает пробой. В однородном и слабо неоднородном поле электрическая прочность нарушается одновременно по всему пространству между электродами. В сильно неоднородном поле вначале нарушается изоляция лишь вблизи электродов, а затем при большей напряженности поля наступает полный пробой.

Механизм пробоя ни теоретическими, ни практическими исследованиями полностью не выяснен и до сих пор является одним из наиболее сложных вопросов электротехники. В общем случае пробой означает чрезвычайно сильное увеличение плотности тока. Процесс сопровождается интенсивными

тепловыми, механическими, световыми, звуковыми и химическими явлениями. Сильное возрастание плотности тока можно объяснить большим увеличением числа заряженных частиц. Быстрота процесса пробоя указывает на то, что такими частицами являются главным образом электроны. Пробой твердых диэлектриков объясняют по-разному. Сначала предполагали, что причиной пробоя является разрыв атомов или образование положительной ионной лавины. Однако опыты не подтвердили такое представление.

Современные представления об электрическом пробое основаны на зонной теории. Для объяснения пробоя была исследована плотность тока, создаваемого электронами, переходящими из запретной в проводящую зону. Ввиду того, что и эти исследования не дали объяснения указанных явлений в твердых телах, стало необходимо ввести понятие *ударной ионизации*. Современные теории предполагают образование электронной лавины в проводящей зоне и считают, что условия пробоя представляются энергетическим состоянием электронов. Электроны получают энергию от поля, часть которой посредством удара передают узлам решетки. Энергия, передаваемая узлам, в принципе зависит от кинетической энергии электронов. В отдельных случаях на характеристиках образуются местные максимумы. Теорию быстрых электронов разработал Герберт Фрелих (теория пробоя по Фрелиху). По этой теории ионизировать могут только те электроны, у которых кинетическая энергия  $W_k$  больше работы ионизации  $W_i$ .

Фрелих предложил для каждого материала брать некоторую гипотетическую температуру  $T_c$ . При температуре выше  $T_c$  число электронов, находящихся в примесных уровнях, достаточно для образования тока проводимости. Основное значение имеют взаимодействия электронов, а столкновения электронов с узлами решетки не играют существенной роли. Такие условия справедливы для несовершенных кристаллов твердых изоляторов при высокой температуре, аморфных веществ и сильно примесных веществ. Таким образом, большинство реальных диэлектриков обладает низкими гипотетическими температурами  $T_c$  (это же справедливо и для жидкостей).

При температуре ниже  $T_c$  концентрация электронов на примесном уровне низка, основное значение имеют удары электронов об узлы решеток, взаимодействием электронов можно пренебречь. К этой области относятся совершенные кристаллы, для которых  $T_c$  очень велико, и материалы, находящиеся при низких температурах. Во время прохождения электронного потока энергия электронов проводимости в единице объема за единицу времени увеличивается. Электроны, находящиеся на примесных уровнях при температуре выше  $T_c$ , сообщают узлам решеток, колеблющимся с определенной частотой, энергию. Зная концентрацию электронов и вероятности передачи и поглощения энергии, можно построить зависимость  $N = f(T)$  (рис. 20.5).

Каждому значению напряженности поля соответствует определенная энергия  $W_k$ , при которой наступает равновесие. Лавина возникает только в том

случае, если энергия ионизации  $W_i$  меньше, чем  $W_k$ , т.е.  $W_i < W_k$ . Выполнение равенства  $W_k = W_i$  и определяет пробивную прочность материала. Пробивная прочность, рассчитанная по теории быстрых электронов, обычно ниже действительной. Теорию медленных электронов разработал Артур Хиппель. Для пробоя он поставил условие, чтобы увеличение энергии электронов превзошло потери энергии. В этом случае электроны ускоряются настолько, что наступает ионизация, и образуется электронная лавина.

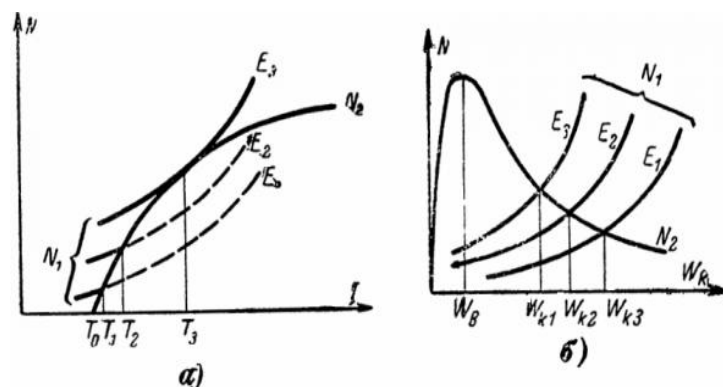


Рисунок 20.5. Исследование теплового пробоя твердых диэлектриков по теории быстрых электронов:

а — температура выше  $T_c$ ; б — температура ниже  $T_c$ .

Остаточные пространственные заряды вызывают увеличение напряженности поля, вследствие чего лавина нарастает, пока не наступает пробой. Расчетная электрическая прочность в этом случае обычно превосходит данные, полученные при опытах. Несмотря на то, что теории квантовой механики Фрелиха, Хиппеля и их последователей объясняют многие экспериментальные факты, все же эти теории нельзя считать законченными, они содержат ряд противоречий и, главное, не излагают вопрос о пространственном распространении пробоя. Путь пробоя в диэлектрике сильно зависит от структуры материала, влияние которой не меньше, чем влияние формы электрического поля. Согласно исследованиям пространственное распределение пробоя твердых материалов имеет много сходного с газовым разрядом.

Теории теплового пробоя твердых материалов позволяют определить зависимость пробивного напряжения от температуры. Под действием тока, протекающего в изоляции, материал нагревается, его проводимость и потери в нем увеличиваются. Это влечет к дальнейшему увеличению тока и нагрева. Если диэлектрик не охлаждается окружающей средой, то он продолжает нагреваться до разрушения и пробоя. Несмотря на то, что теория теплового пробоя во многих отношениях хорошо обоснована, она не дает объяснения некоторым результатам опытов. На электрический пробой слабо влияют температура, проводимость и время приложения и сильно влияет неоднородность электрического поля. При тепловом пробое положение прямо

противоположно. Пробой твердых материалов можно разделить на два этапа. Сначала в диэлектрике протекают обратимые физические процессы, электрическая энергия превращается в другую энергию при возрастании внутренней энергии материала (повышается температура материала и возникают внутренние механические напряжения). Теории пробоя описывают в основном этот этап.

Выше определенного предела (строго говоря, этот предел соответствует пробивной прочности) дальнейшее увеличение энергии вызывает необратимые процессы в материале (химические изменения, изменение агрегатного состояния, механический разрыв и т. д.). Материал разрушается, окончательно теряет изоляционные свойства. Тепловой и электрический пробой являются быстрыми процессами, приводящими к разрушению материала. Однако часто пробой происходит постепенно, длительное время, что может являться следствием химических изменений и внутренних разрядов.

Раньше различали также и химическую форму пробоя. При длительном действии напряжения могут происходить физические и химические изменения изоляционного материала. Если это вызывает понижение электрической прочности, то через некоторое время наступит пробой. При постоянном токе это воздействие часто ускоряется электролизом, происходящим в изоляции, и проникновением в изоляцию ионов металла электродов. В ослабленном материале, имеющем механические повреждения, пробой в принципе происходит так же, как и в материале в первоначальном состоянии: наступает электрический или тепловой пробой, изменяются основные параметры материала. Поэтому нет необходимости отдельно исследовать химическую форму пробоя.

Опыт эксплуатации электрического оборудования показал, что самое тщательное проектирование и строгие контрольные испытания изоляционных материалов не гарантируют безаварийную работу в процессе эксплуатации. Важность рассматриваемой проблемы доказывается уже тем, что согласно статистике большинство повреждений изоляции происходят по причинам, вызванным дефектами самих изоляционных материалов.

С повышением рабочих напряжений и передаваемых мощностей аварии, происходящие от пробоя изоляции электрических машин и аппаратов, становились все более серьезными. Эффективное предупреждение таких аварий стало экономически необходимым. Возник вопрос о необходимости периодической проверки изоляции машин высокого напряжения, трансформаторов, аппаратуры, кабелей и т. д. в процессе эксплуатации.

## **20.7 Сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы**

**Общие сведения.** С понижением температуры наблюдается монотонное падение электросопротивления. Вблизи абсолютного нуля у многих металлов и сплавов происходит резкое падение электросопротивления и они становятся сверхпроводниками (рис.22.6).

**Сверхпроводимость** — способность материалов не оказывать сопротивление электрическому току при температурах ниже характерной для них критической температуры  $T_k$ . Впервые сверхпроводимость обнаружил в 1911г. голландский ученый Гейке Камерлинг-Оннес, который наблюдал скачкообразное исчезновение сопротивления ртути до неизмеримо малой величины при температуре 4,2 К. К настоящему времени сверхпроводимость обнаружена у большинства чистых металлов, причем сверхпроводящее состояние легче всего возникает в металлах с низкой обычной проводимостью. Открыто и изучено около трёх тысяч сверхпроводящих сплавов и интерметаллических соединений, и их число непрерывно растёт. Чистые металлы принято относить к сверхпроводникам первого рода, а сплавы и соединения - к сверхпроводникам второго рода.

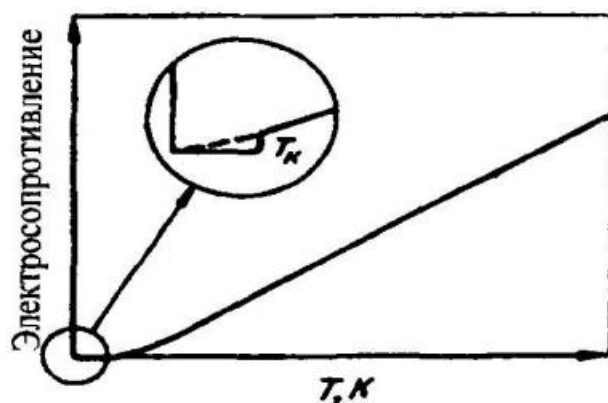


Рисунок 20.6. Влияние температуры на электропроводимение сверхпроводящих материалов

Магнитное поле в объеме сверхпроводников при температурах ниже критической равно нулю. Металл становится диамагнетиком — материалом, приобретающим во внешнем магнитном поле магнитный момент, направленный против намагничивающего поля. Поэтому при переходе материала в сверхпроводящее состояние внешнее магнитное поле «выталкивается» из его объема и остается лишь в тонком поверхностном слое толщиной около  $10^{-8}$  мм. Это явление называется эффектом Мейснера.

Подтверждением того, что сверхпроводник становится диамагнетиком, является известный эффектный опыт свободного парения постоянного магнита над сверхпроводящей свинцовой пластиной. По преданию гроб с телом пророка Магомета висел в пространстве без всякой поддержки, поэтому этот опыт называют экспериментом с «магометовым гробом».

Перевод материала в сверхпроводящее состояние связан с фазовым переходом. Новое фазовое состояние характеризуется тем, что свободные электроны перестают взаимодействовать с ионами кристаллической решетки и вступают во взаимодействие между собой. Электроны с противоположными спинами объединяются в пары и результирующий спиновый момент становится равным нулю. Электронные пары называют куперовскими по

имени Леона Купера, впервые показавшего, что сверхпроводимость в металлах связана с их образованием.

В обычном, неспаренном состоянии электроны рассеиваются на примесях, имеющихся в металле, или на тепловых колебаниях кристаллической решетки - фононах. Рассеивание электронов приводит к возникновению электрического сопротивления. Куперовские пары не рассеиваются, так как энергия фононов, которую пара может получить от взаимодействия с ними или дефектами решетки при криогенных температурах, слишком мала. Не испытывая рассеяния, куперовские пары движутся сквозь решетку кристалла без сопротивления, что и приводит к явлению сверхпроводимости.

Сверхпроводящее состояние может быть разрушено как при нагреве материала до температуры выше критической, так и в результате воздействия сильных внешних магнитных полей с напряженностью  $H_k$  более определенного критического значения. Критическое магнитное поле, подобно критической температуре, является основной характеристикой сверхпроводящего материала. При превышении  $T_k$  или  $H_k$  происходит скачкообразное восстановление электросопротивления и магнитное поле проникает в металл.

Одним из главных преимуществ сверхпроводников является возможность достижения высоких плотностей тока. Чем выше плотность тока, тем компактнее приборы, меньший расход дорогостоящих сверхпроводящих материалов и меньше масса, которую необходимо охлаждать. Высокая плотность тока позволяет снизить капитальные и эксплуатационные расходы установок на сверхпроводниках.

**Сверхпроводящие материалы.** Из всех чистых металлов, способных переходить в сверхпроводящее состояние, наивысшую критическую температуру перехода имеет ниобий ( $T_{кр} = 9,2 K$ ). Однако для ниобия характерны низкие значения критического магнитного поля (около 0,24 Тл), что недостаточно для его широкого применения. Хорошим сочетанием критических параметров  $T_k$  и  $B_k$  отличаются сплавы и интерметаллические соединения ниобия с цирконием, титаном, оловом и германием. В табл.1 приведены критические параметры сверхпроводников, представляющих практический интерес.

Сплавы и соединения ниобия переходят в сверхпроводящее состояние при достаточно высоких температурах. Они могут выдерживать довольно сильные магнитные поля и характеризуются высокой плотностью тока. В жидком гелии при внешнем поле с индукцией 2,5 Тл критическая плотность тока составляет: для Nb-Zr - 1 кА/мм<sup>2</sup>; Nb-Ti - 2,5кА/мм<sup>2</sup> ; Nb<sub>3</sub>Sn - 17кА/мм<sup>2</sup> ; V<sub>3</sub>Ga - 5 кА/мм<sup>2</sup>.

К наиболее распространенным сверхпроводящим материалам относится сплав Nb - 46,5 % Ti (по массе). Этот сплав отличается высокой технологичностью, из него обычными методами плавки, обработки давлением и термической обработки можно изготавливать проволоку, кабели, шины. Интерметаллиды, хотя и обладают более высокими критическими параметрами, имеют высокую хрупкость, что затрудняет изготовление из них длинномерных проводов традиционными методами металлургической технологии.

Таблица 20.1 Критические параметры сверхпроводящих материалов

Сверхпроводящий материал	Критический параметр	
	$T_c, K$	$B_c, Tл.$ при $T_c = 4,2 K$
Nb—Zr	9-11	7-9
Nb—Ni	8-10	9-13
Nb <sub>3</sub> Sn	18,0	22-25
Nb <sub>3</sub> Al <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub>	20,3-20,5	40
Nb <sub>3</sub> Ga	20,2	34
Nb <sub>3</sub> Ge	23,2	37
V <sub>3</sub> Ga	14,5-15,0	21
V <sub>3</sub> Si	17,0	23

При изготовлении сверхпроводящего кабеля в бруске меди просверливают множество отверстий и в них вводят тонкие стержни Nb - Ti. Брусек протягивают тонкую проволоку, вновь разрезают ее на куски, которые снова вводят в новые бруски. Повторяя многократно эту операцию, получают кабель с большим числом сверхпроводящих жил, из которого делают катушки для электромагнитов (рис. 20.7). Если в какой-либо жиле сверхпроводимость случайно нарушится, то высокая электро - и теплопроводность медной матрицы даёт возможность осуществить термическую стабилизацию сверхпроводника в докритическом режиме. Применение хрупких интерметаллидов значительно усложняет изготовление кабеля. Для получения проводов из сверхпроводящего соединения Nb<sub>3</sub>Sn применяют так называемую «бронзовую технологию», основанную на селективной твердофазной диффузии.

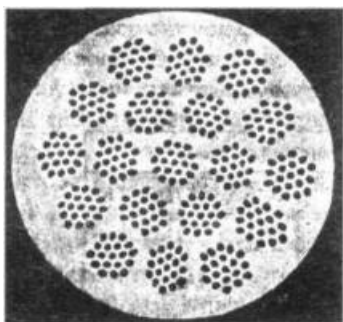


Рисунок 20.7. Поперечное сечение многожильного сверхпроводящего композита с ниобий - титановой жилой в медной матрице.

Тонкие нити пластичного ниобия запрессовывают в матрицу из бронзы, содержащую 10-13 % Sn. В результате многократного волочения и повторяющихся запрессовок с промежуточными отжигами и последующей термической обработкой происходит диффузия олова в ниобий, и на его поверхности образуется тонкая пленка Nb<sub>3</sub>Sn. Из-за ничтожной растворимости медь в ниобий практически не диффундирует. Схема бронзовой технологии представлена на рис.20.8. Полученные провода достаточно пластичны, легко гнутся и укладываются плетением в кабель, сохраняя целыми пленки Nb<sub>3</sub>Sn. Для получения сверхпроводящих лент из соединений интерметаллидов кроме

того применяют метод химического осаждения из газовой фазы. Его использование позволяет синтезировать соединение  $Nb_3Ge$ , имеющее наиболее высокую критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Простота изготовления, благоприятное сочетание электрических и механических свойств и сравнительно низкая стоимость позволяет рекомендовать сверхпроводники на основе твердого раствора Nb -Ti в качестве основных материалов до  $B_k = 8$  Тл при  $T_k = 4,2$  К. В более сильных полях, когда плотность тока существенно падает, целесообразно использовать интерметаллические соединения типа  $Nb_3Sn$ .

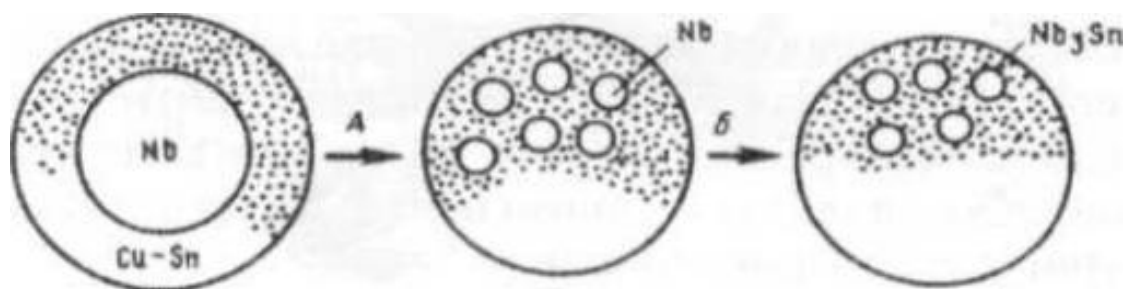


Рисунок 20 .8. Схема бронзовой технологии изготовления многожильных проводов на основе  $Nb_3Sn$ :

А - сборка, волочение и отжиг; Б - термообработка

В конце 1980-х годов была открыта высокотемпературная сверхпроводимость в керамических материалах. В 1986 году швейцарские физики Дж. Беднорц и К. Мюллер впервые получили сверхпроводящие керамические оксидные образцы системы La - Ва - Cu - О с температурой перехода в сверхпроводящее состояние  $T_k = 35$  К. За это открытие, положившее начало исследованию высокотемпературной сверхпроводимости, в 1987 г. они были удостоены Нобелевской премии по физике. Позднее на иттриевых керамиках системы Y- Ва - Cu - О в Китае, США, Японии и России была достигнута температура сверхпроводящего перехода  $T_k$  около 90 К, дающая возможность использовать дешевый и доступный жидкий азот в качестве хладагента (рис.20.9). Керамика на основе соединений оксида меди с оксидом стронция, висмута и щелочноземельных элементов, например, состава  $2Sr \cdot CaO \cdot Bi_2O_3 \cdot 2CuO$ , имеет еще более высокую  $T_k$  (до 100 - 115 К).



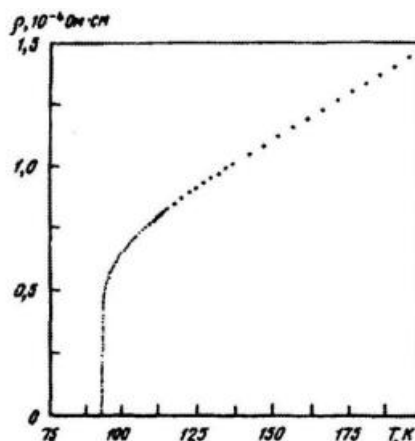


Рисунок 20.9. Сверхпроводящий переход электрического сопротивления монокристалла  $YBi_2Cu_3O_{7-x}$ , где  $0 < x < 0,5$

В настоящее время исследователями ряда стран разработано большое число керамических материалов с переходом при температурах 250 К и даже при комнатной температуре. Значительная часть разработанных материалов характеризуется нестабильностью и большой хрупкостью. Поиск новых сверхпроводников продолжается, хотя пока проблема остается чисто научной. В перспективе, для того чтобы придать ей технический характер, необходимо разработать технологию производства и применения высокотемпературных сверхпроводников.

#### Контрольные вопросы.

1. Электротехнические сплавы.
2. Явление сверхпроводимости.
3. Сверхпроводящие материалы.
4. Технология производства сверхпроводящих материалов.
5. Собственная проводимость полупроводников.
6. Примесная проводимость полупроводников.
7. Удельная проводимость проводников.
8. Фотопроводимость полупроводников.
9. Люминесценция
10. Элементарные полупроводники: германий, кремний.
11. Применение полупроводников германия и кремния.
12. Полупроводниковые химические соединения.

#### 20.8 Сплавы с особыми тепловыми и упругими свойствами

**Общие сведения.** Для ряда отраслей машиностроения и приборостроения необходимо применение материалов со строго регламентированными значениями в определенных температурных интервалах эксплуатации таких

физических свойств, как *температурные коэффициенты линейного расширения*  $\alpha$  (ТКЛР) и *модуля нормальной упругости*  $\beta$  (ТКМУ). Эти коэффициенты определяют характер изменения размеров детали и модуля упругости сплава при нагреве. ТКЛР сплава определяют с помощью дилатометра по относительному удлинению образца в заданном температурном диапазоне. Согласно правилу Курнакова, в том случае, если компоненты образуют твердый раствор, то коэффициент линейного расширения (ТКЛР)  $\alpha$  возрастает с повышением температуры сплава и изменяется по криволинейной зависимости внутри пределов, ограниченных значениями ТКЛР этих чистых компонентов (рис.20.10,а).

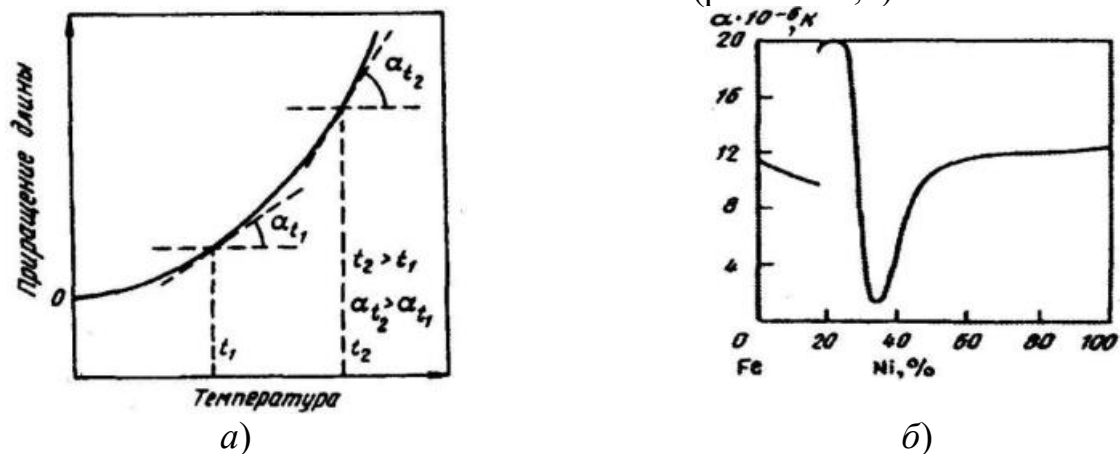


Рисунок 20.10. а) Кривая расширения сплавов при повышении температуры;  
 б) Температурный коэффициент линейного расширения сплавов Fe - Ni

Однако сплавы Fe - Ni не подчиняются общим закономерностям. В области концентраций от 30 до 45 % для них характерны аномалии, связанные с инварным эффектом (рис.20.10,б). Самое низкое значение ТКЛР в диапазоне температур от -100 до 100 °С имеет сплав, содержащий 36% Ni. Этот сплав был открыт Гийомом в 1897 году и назван **инваром** (лат. неизменный) из-за минимальных значений теплового расширения. Для металлов с кубической кристаллической решеткой ТКЛР изотропен. Значения его свойств не зависят от направлений кристаллической решетки и преимущественной ориентации текстуры. Термический коэффициент объемного расширения втрое превышает ТКЛР. Для сплавов Fe - Ni инварного состава помимо низких значений ТКЛР характерна еще одна аномалия - аномалия термического коэффициента модуля упругости (ТКМУ).

В любых твердых телах, в том числе металлах, при нагреве наблюдается уменьшение модуля упругости, являющегося мерой сил межатомных связей. В сплавах с инварным эффектом модуль упругости растет или остается постоянным с повышением температуры. Характерно, что максимальной величиной ТКМУ обладает тот же сплав Fe - Ni с самым низким значением

ТКЛР, содержащий 36 % Ni (рис.20.11). Подбор определенного химического состава позволяет разработать сплавы, модуль упругости которых практически не зависит от температуры. Сплавы, сохраняющие постоянство модуля упругости в широком температурном диапазоне, называют *элинварами*. Природа аномального изменения ТКЛР инварных сплавов, так же, как и модуля нормальной упругости, имеет ферромагнитное происхождение.

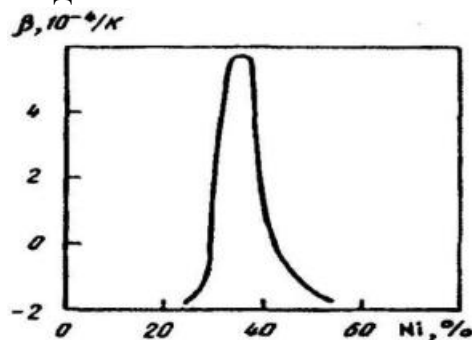


Рисунок 20.11. Температурный коэффициент модуля упругости сплавов Fe - Ni

В ферромагнитных сплавах Fe-Ni инварного типа велик уровень объемной магнитострикции - изменения объема за счет внутреннего магнитного поля. При нагреве происходит уменьшение магнитострикционной составляющей объема. Выше температуры точки Кюри магнитострикционные деформации полностью исчезают в связи с переходом металла в парамагнитное состояние. ТКЛР ферромагнетиков определяется формулой:

$$\alpha = \alpha_0 - \Delta, \quad (20.3)$$

где  $\alpha_0$  - нормальный коэффициент линейного расширения, определяемый энергией связи атомов;  $\Delta$  - составляющая ТКЛР, обусловленная магнитострикцией парапроцесса. Нормальная составляющая ТКЛР при нагреве растет вследствие уменьшения энергии связи атомов. Этот рост компенсируется уменьшением магнитострикции в результате снижения намагниченности, как следствие усиления тепловых колебаний атомов. В итоге при нагреве до температуры точки Кюри объем инварных сплавов мало меняется. ТКЛР для некоторых сплавов может даже приобретать отрицательные значения, и их объем даже уменьшается.

Внешние растягивающие напряжения действуют на Fe - Ni - ферромагнетики инварного состава подобно магнитному полю и также способствуют проявлению объемной магнитострикции, обычно называемую в этом случае *механострикцией*.

Высокий уровень механострикции в элинварных сплавах способствует аномальному изменению модуля упругости при нагреве. Влияние нагрева на модуль упругости элинварных сплавов может быть описано формулой

$$E_t = E_0 (1 + \beta t), \quad (20.4)$$

где  $E_0$  - модуль упругости обычных сплавов,  $\beta$  - температурный коэффициент модуля нормальной упругости.

В элинварных сплавах этот коэффициент всегда имеет положительное значение. Снижение модуля упругости при нагреве обычных сплавов компенсируется составляющей за счет механоэстрикции, что в итоге способствует стабилизации модуля упругости в широком температурном диапазоне. Для обеспечения стабильности температурного коэффициента линейного расширения и модуля упругости для каждого конкретного случая необходимо применение сплавов строго определенного химического состава. Такие сплавы обычно называют *прецизионными* сплавами (от *фр. precision*), т. е. отличающимися высокой точностью химического состава.

**Сплавы с постоянным модулем упругости.** Сплавы с заданными свойствами упругости помимо низких значений ТКМУ должны обладать высоким сопротивлением малым пластическим деформациям и релаксационной стойкостью в условиях статического и циклического нагружения. ТКМУ чистого железоникелевого сплава может иметь значения близкие к нулю, но даже при небольших колебаниях концентрации никеля, неизбежных всталеплавильном производстве становится нестабильным и претерпевает значительные изменения. Легирование хромом повышает стабильность сплава.

*Элинвар*, содержащий 36 % Ni и 12% Cr, так же, как чистый сплав Fe—Ni, характеризуется близкими к нулю значениями ТКМУ, но менее зависящими от возможных отклонений в концентрации никеля. Однако он имеет более низкие механические свойства, которые нельзя улучшить термической обработкой из-за стабильности аустенитной структуры. Кроме того, температура точки Кюри этого сплава составляет около 100 °С, что ограничивает температурный интервал его применения. Для повышения температуры точки Кюри в элинварах увеличивают концентрацию никеля, а для улучшения механических свойств их дополнительно легируют титаном, алюминием или бериллием и подвергают двойной закалке при 900-950 °С в воде и старению при 600-700 °С в течение 4 ч.

После первой закалки элинварные сплавы высокопластичны. Относительное удлинение сплава 42НХТЮ составляет не менее 30 %, сплава 44НХТЮ - не менее 20 %. В этом состоянии они могут подвергаться штамповке и механической обработке. При повторной закалке избыточные фазы растворяются в аустените, а при старении из твердого раствора происходит выделение упрочняющих дисперсных фаз FeNi<sub>3</sub>, TiAl, Ni<sub>3</sub>Ti. К наибольшему упрочнению приводит сочетание низкотемпературной термомеханической обработки с последующим старением. Элинварные дисперсионно-твердеющие сплавы типа 42НХТЮ, 44НХТЮ применяют для изготовления упругих чувствительных элементов прецизионных приборов:

расходомеров, регуляторов скорости и датчиков линейных ускорений, динамометров, электронных весов, волосковых спиралей часовых механизмов.

Сплав 30Н25КТЮ относится к элинварам с наиболее высокой точкой Кюри(470 °С). Благодаря этому он сохраняет температурную стабильность упругих свойств и релаксационной стойкости вплоть до 400 °С. Сплав рекомендуется применять после низкотемпературной термомеханической обработки с последующей закалкой и старением. Учитывая большое влияние предшествующей обработки на свойства стали, конкретный режим деформации и термической обработки подбирается для каждой партии сплава в зависимости от заданных механических свойств. Высокий запас пластичности в горячем и холодном состоянии позволяет изготавливать изделия сложной формы.

Контрольные вопросы.

1. Прецизионные сплавы с особыми свойствами теплового расширения.
2. Сплавы с особыми упругими свойствами.
3. Сплавы с особыми тепловыми и упругими свойствами.
4. Понятия: температурный коэффициент линейного расширения, инвар, элинвар магнитострикция, механострикция прецизионные сплавы.
5. Сплавы с регламентируемым температурным коэффициентом линейного расширения.
6. Сплавы с постоянным модулем упругости.
7. Понятия: упругая и неупругая пластическая деформация, термоупругие мартенситные превращения (ТУМП).

## **21. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

### **21.1 Задачи компьютерного моделирования**

В конце 1945 года в Америке начал функционировать прототип цифрового электронного компьютера Electronic Numerical Integrator and Calculator (ENIAC), предназначенный для расчета таблиц артиллерийского огня. До ENIAC существовали «аналоговые компьютеры», примитивные цифровые компьютеры, которые нельзя было программировать, и, конечно, компьютеры XIX века, чисто механические счетные машины. Иногда говорят, что «первым в мире компьютером» был EDSAC, разработанный в Кембридже, Англия, в 1949 году (у него была электронная программа, а первый ENIAC программировался с помощью втыкания вилок в розетки и движения переключателей), однако компьютерное моделирование началось именно с ENIAC, и одной из первых проблем, рассмотренных с помощью этой машины, было проектирование термоядерной бомбы с применением метода Монте-Карло (МК). Важная роль в этих событиях принадлежала Джону фон Нейману,

венгерскому физику-эмигранту. В 1944 году, когда работа над Манхэттенским проектом в Лос-Аламосе уже шла полным ходом, фон Нейман пришел к выводу, что связанные с поведением сталкивающихся ударных волн гидродинамические проблемы слишком сложны для аналитического рассмотрения. Тогда он разработал «концепцию того, как следует трансформировать дифференциальные уравнения второго порядка в разностные уравнения, которые, в свою очередь, могли быть переведены на язык, понятный для компьютера».

Необходимо уточнить различие между терминами «modelling» и «simulation». В текстах встречаются разные варианты, но чаще всего этим термином обозначают классический научный метод формулирования упрощенной *имитации* реальной ситуации с акцентом на ее существенных особенностях. Другими словами, модель описывает часть реальной системы, используя *сходную, но более простую* структуру. Численное моделирование (simulation) является, по сути, внесением чисел в модель и извлечением числовых результатов из ее «прогонки» в компьютере. Численное моделирование никогда не может быть лучше модели, на которую оно опирается. В связи с этим не лишне здесь вспомнить, что основой всех видов и способов обработки информации на компьютере является численное моделирование. Изобрел этот способ применительно к молекулярной (или атомной) динамике на компьютере американский физик Джордж Виньярд (Vineyard), сотрудник Брукхевенской национальной лаборатории (Brookhaven National Laboratory), расположенной в штате Нью-Йорк (США). В ней проводились эксперименты по ускорению частиц, которые неизбежно сопровождалась радиационными повреждениями, и вскоре была основана и начала быстро расти группа исследователей твердого тела. В 1957 году в соавторстве с Джорджем Динсом (Dienes) он написал книгу «*Радиационные повреждения твердых тел*», которая «помогла поддержать образ физики твердого тела как основной ветви физики», а в 1973 году стал руководителем лаборатории Брукхевен.

Следует выделить две проблемы динамического численного моделирования. Одна заключается в том, что ученый может рассматривать лишь ограниченное число атомов (или молекул) и временных шагов, поскольку возможности даже самых быстрых и супер больших современных компьютеров имеют свои пределы. Согласно Раабе [Raabe, 1998], обычно временные шаги составляют  $10^{-14}$ – $10^{-15}$  секунд, т.к. они должны быть меньше, чем типичный период атомных колебаний, и образец включает  $10^3$ – $10^9$  атомов, в зависимости от уровня сложности взаимодействия между ними. Таким образом, в лучшем случае величина моделируемой области оказывается порядка  $10 \text{ нм}^3$ , а время – менее 1 наносекунды. Это ограничение является одной из причин, почему создатели компьютерных моделей вечно сражаются за более мощные и быстрые компьютеры.

Современная наука о материалах невозможна без широкого применения математического (компьютерного) моделирования. Сущность этой методологии состоит в замене исходного объекта его «образом» – математической моделью – и в дальнейшем изучении модели с помощью реализуемых на компьютерах вычислительно-логических алгоритмов. Этот «третий метод» познания (наряду с теоретическим и натурным экспериментом), конструирования новых материалов и проектирования современных высоких технологий обработки материалов сочетает в себе многие достоинства как теории, так и эксперимента. Работа не с самим объектом (явлением, процессом), а с его моделью дает возможность относительно быстро и без существенных затрат исследовать его свойства и поведение в любых мыслимых ситуациях (преимущества теории). В то же время вычислительные (компьютерные, имитационные) эксперименты с моделями объектов позволяют подробно и глубоко изучать поведение и свойства материалов и современных технологий их обработки в достаточной полноте, недоступной чисто теоретическим подходам (преимущества эксперимента).

В настоящее время методология компьютерного моделирования бурно развивается, охватывая все сферы – от разработки новых высоких технологий обработки материалов и управления технологическими процессами до изучения свойств материалов исходя из их структуры на основе микроскопического описания.

Возникновение современной методологии компьютерного моделирования связано с выполнением беспрецедентного социального заказа – национальных программ ведущих стран по созданию ракетно-ядерного щита, которые не могли быть реализованы традиционными методами. Компьютерное моделирование справилось с этой задачей: ядерные взрывы и полеты ракет и спутников были предварительно рассчитаны на компьютерах с помощью математических моделей и только потом реализованы на практике. Этот успех определил дальнейшие достижения методологии компьютерного моделирования, без применения которой в развитых странах ни один крупномасштабный технологический, экологический или экономический проект теперь всерьез не рассматривается.

Современные задачи, которые решает наука о материалах, больше не поддаются исследованию (в нужной полноте и точности) обычными теоретическими методами. Прямые натурные эксперименты слишком длительны (например, в реакторном материаловедении), дороги, часто опасны или попросту невозможны (поведение материалов в аварийных ситуациях). Цена ошибок и просчетов (пример – Чернобыльская катастрофа) при этом недопустимо высока. Поэтому компьютерное моделирование является современной неотъемлемой составляющей научно-технического прогресса в современном материаловедении.

Постановка задачи о компьютерном моделировании какого-либо объекта или явления порождает четкий план действий, который условно состоит из трех основных этапов: «*модель – алгоритм – программа*». На первом этапе

формулируется «эквивалент» изучаемого объекта или явления, отражающий в математической форме важнейшие его свойства – законы, которым он подчиняется, связи, присущие составляющим его частям, и т. д. Математическая модель (или ее фрагменты) сначала исследуются теоретическими методами, что позволяет получить важные предварительные сведения об изучаемом объекте. Второй этап заключается в выборе (или разработке) алгоритма для реализации модели на компьютере. Модель представляется в форме, которая удобна для применения численных методов, определяется последовательность вычислительных и логических операций, которые нужно произвести, чтобы найти искомые величины с заданной точностью.

Вычислительные алгоритмы должны не исказить основные свойства модели, следовательно, исходного объекта, быть экономичными и адаптирующимися к особенностям решаемых задач и используемых компьютеров. На третьем этапе создаются программы, «переводящие» алгоритм на доступный компьютеру язык. К создаваемым программам также предъявляются требования экономичности и адаптивности. Их можно назвать электронным эквивалентом изучаемого объекта, уже готовым для испытания на «экспериментальной установке» – компьютере (проведение «компьютерного эксперимента»).

Создав триаду «модель–алгоритм–программа», исследователь получает универсальный, гибкий и сравнительно недорогой инструмент, который вначале отлаживается в пробных компьютерных экспериментах. После того как достаточное соответствие модели исходному объекту установлено, с моделью можно проводить разнообразные и подробные компьютерные эксперименты, определяющие все требуемые качественные и количественные свойства и характеристики объекта. Процесс компьютерного моделирования сопровождается улучшением и уточнением, по мере необходимости, всех элементов триады. Компьютерное (математическое) моделирование как новое направление исследований представляется в виде следующего технологического процесса (на основе триады): *«исследуемое явление – математические модели – численные алгоритмы – программирование – вычисления на компьютере – анализ результатов»*. Для различных задач отдельные элементы этой цепочки могут быть объединены или пропущены.

Широкое использование результатов компьютерного моделирования обусловлено многими факторами, основными из которых являются:

- усложнение исследуемых задач, для решения которых необходимо создание новых дорогостоящих экспериментальных установок;
- невозможность проведения в ряде случаев натурального моделирования;
- сокращение сроков и снижения затрат на проведение исследований и получение результатов.

Являясь методологией, компьютерное моделирование не подменяет собой математику, физику и другие научные дисциплины, не конкурирует с ними. Наоборот, оно играет синтезирующую роль, опираясь на самые разные методы



и способы – от качественного анализа нелинейных моделей до современных систем проектирования программ, и дает дополнительные стимулы самым разным направлениям науки. Использование компьютерного моделирования в решении задач современной науки о материалах дает возможность получать высокотехнологичные, конкурентоспособные современные материалы и технологии их получения.

## 21.2 Различные типы вычислительного эксперимента

При исследовании нового процесса или явления обычный подход связан с построением той или иной математической модели и проведением расчетов при изменении тех или иных параметров задачи. В этом случае мы *имеем поисковый вычислительный эксперимент*. Если основу математической модели составляют уравнения с частными производными, то в цикле вычислительного эксперимента исследуется и решается численными методами прямая задача математической физики.

В результате проведения поискового вычислительного эксперимента дается описание наблюдаемым явлениям, прогнозируется поведение исследуемого объекта в тех или иных условиях, возможно и не достижимых в реальных условиях. Такой тип вычислительного эксперимента характерен при проведении теоретических исследований в фундаментальных науках.

С другой стороны, при математическом моделировании технологических процессов в качестве основного может быть выбран *оптимизационный вычислительный эксперимент*. Для него характерно решение задачи оптимизации по уменьшению затрат, облегчению конструкции и т.д. Для сформулированной математической модели ставится соответствующая задача оптимального управления – задача оптимизации.

Характерным примером могут служить задачи *оптимального управления* для уравнений математической физики, например, граничного управления, когда граничные условия подбираются так, чтобы минимизировать соответствующий функционал (функционал качества). В этом случае многовариантные расчеты проводятся с целью подобрать управляющие параметры, а результатом является решение в том или ином смысле оптимальное.

При обработке данных натуральных экспериментов используется *диагностический вычислительный эксперимент*. По дополнительным косвенным измерениям делается вывод о внутренних связях явления или процесса. В условиях, когда структура математической модели исследуемого процесса известна, ставится задача идентификации модели, например, определяются коэффициенты уравнений. Диагностическому вычислительному эксперименту обычно ставится в соответствие обратная задача математической физики.

Часто приходится сталкиваться с положением, когда математической модели исследуемого процесса или явления нет и создать ее не представляется возможным. Такая ситуация характерна, в частности, при обработке данных

натурного эксперимента. Тогда обработка проводится в режиме «черного ящика» и мы имеем дело с *аппроксимационными моделями*. При отсутствии математических моделей на основе широкого использования компьютеров проводится *имитационное моделирование*.

### 21.3 Основные методы решения задач моделирования

На этапе программной реализации модели необходимо выбрать методы решения задач моделирования. Обычно используются три основные группы методов: *графические* – оценочные приближенные методы, основанные на построении и анализе графиков; *аналитические* – решения, полученные в виде аналитических выражений; *численные* – основной инструмент для решения большинства задач компьютерного моделирования, основанный на применении различных численных методов. Аналитические решения удается получить, как правило, лишь при упрощенной формулировке задачи в линейном приближении. Основным средством решения обычно является алгоритмический подход, реализующий вычислительный эксперимент на компьютере. Получаемое с помощью компьютера решение всегда содержит некоторую погрешность. Наличие погрешности обусловлено рядом причин. Основными источниками погрешности являются:

- 1) приближенное описание реального процесса с помощью сформулированной математической модели (погрешность модели);
- 2) погрешности в исходных данных, так как они являются результатами экспериментальных измерений или решениями вспомогательных задач;
- 3) применяемые для решения задачи методы в большинстве случаев являются приближенными (погрешность метода расчета);
- 4) при вводе исходных данных в компьютер и при выполнении операций производятся округления (вычислительная погрешность).

Погрешности вида 1 и 2 – неустраняемые для данной модели, для их уменьшения необходимо вернуться к этапу построения и уточнения математической, а часто и концептуальной модели, проводить дополнительное экспериментальное уточнение условий задачи. Оценка обусловленности вычислительной задачи – еще одно обязательное требование при выборе метода решения и построения математической модели. Устойчивость решения задачи означает, что ее решение может быть найдено со сколь угодно малой погрешностью, если только погрешность входных данных достаточно мала. Однако на практике точность входных данных ограничена (величиной гораздо большей, чем машинная точность чисел, округляемых при вводе в память компьютера).

Как влияют малые, но конечные погрешности входных данных на решение? Как сильно они искажают результат? Ответы на эти вопросы дает понятие *обусловленности* задачи, то есть чувствительность решения вычислительной задачи к малым погрешностям входных данных. Задачу называют *хорошо обусловленной*, если малым погрешностям входных данных отвечают малые погрешности решения, и *плохо обусловленной*, если

возможны сильные изменения решения. Если требуется найти решение с точностью 0,1%, а входная информация задается с точностью в 0,02%, то при коэффициенте обусловленности, равном 10, уже будет плохая обусловленность. Однако если исходные данные заданы с точностью  $10^{-4}$  %, то при коэффициенте обусловленности, равном  $10^3$ , задача является хорошо обусловленной.

Используемые численные методы можно условно разделить на следующие основные классы:

- *прямые (точные) методы*, с помощью которых решение может быть получено за конечное число элементарных арифметических операций. Многие из прямых методов не применимы в компьютерных расчетах из-за чувствительности к ошибкам округления;
- *методы аппроксимации*, заменяющие решение задачи другой, решение которой близко к решению исходной задачи;
- *итерационные методы* – методы последовательных приближений к решению задачи. Задается начальное приближение решения, строится итерационная последовательность приближений к решению. Если эта последовательность сходится к решению, то говорят, что итерационный процесс сходится. Множество начальных значений, для которых метод сходится, называется *областью сходимости* метода;
- *конечно-разностные методы*, основанные на замене производных конечными разностями, например:

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h)-f(x)}{h} \quad (21.1)$$

Статистический метод (Монте-Карло) – основан на моделировании случайных величин и построении статистических оценок решений задач. Для контроля правильности полученной модели используется ряд методов:

- анализ размерности – все отдельные слагаемые, входящие в левые и правые части расчетного выражения должны иметь одинаковую размерность. Часто полезно проводить процедуру обезразмеривания вычисляемых выражений;
- проверка порядков и характеров зависимостей – параметры и переменные, которые в данной задаче выражены величинами более высокого порядка малости, могут быть исключены из рассмотрения как несущественные, что часто позволяет упростить расчеты и анализ результатов расчетов. Характер изменения значений моделируемых величин должен соответствовать их реальному смыслу и не противоречить наблюдаемым данным;
- исследование предельных случаев - результаты моделирования при крайних значениях параметров модели, равных, как правило, нулю или бесконечности, не должны противоречить смыслу (например, энергия реальной физической системы не может оказаться бесконечно большой, время протекания процесса – отрицательным и т.п.).

Модель в предельных случаях существенно упрощается; проверка замкнутости и корректности математической задачи, т.е. система

математических соотношений должна иметь единственное решение. Задача называется *корректно поставленной*, если:

- решения задачи существуют при любых допустимых входных данных;
- решение задачи единственно (однозначно определено);
- решение непрерывно зависит от начальных данных – устойчиво по отношению к малым изменениям входных данных.

Далеко не все моделируемые практически важные задачи являются *корректными*. К *некорректно поставленным* задачам относятся обратные задачи во многих отраслях науки и техники (распознавания образов, спектроскопии, синтеза и многие другие). Свойство корректности задачи имеет определяющее значение для выбора метода решения. К некорректным задачам неприменимы обычные численные методы вычислительной математики. Для их решения необходимо применять специально разработанные методы решения некорректно поставленных задач. Строгий анализ корректности во многих случаях сложен, и ограничиваются проверкой соответствия количества неизвестных и связывающих их уравнений в рассматриваемой модели.

Поэтому основным критерием для проверки созданной компьютерной модели явления служит соответствие результатов численных расчетов данным натуральных экспериментов. Так как в компьютерном эксперименте начальные данные и граничные условия моделируемой задачи полностью контролируются, то влияние каждого отдельного фактора на поведение системы может быть детально исследовано. В связи с этим вычислительный эксперимент позволяет объяснить следствия, вытекающие из предположений, заложенных в математическую модель.

Таким образом, обеспечивается всестороннее рассмотрение, которое не может быть достигнуто никаким другим путём.

## **21.4 Примеры математических моделей микроскопических процессов**

**Вариационный метод.** Свойства реальных кристаллических веществ определяются наличием и поведением содержащихся в них дефектов: вакансий, межузельных атомов, примесных атомов, дислокаций, дефектов упаковки, границ зерен и т.д. В общем случае дефект кристаллической решетки – это область нарушения регулярности кристаллической решетки. Рассматриваемый в данном разделе вариационный метод применим для изучения статических атомных конфигураций, связанных с точечными дефектами и дефектами, имеющими малый объем. Этот метод является весьма полезным инструментом для расчета энергий взаимодействия и миграции точечных дефектов. Если искажение решетки, вызванное дефектом, мало, коллективное движение атомов, энергии активации и активационные объемы, связанные с миграцией дефекта, могут быть рассчитаны вариационным методом. Также рассчитывается поле напряжений дефекта, энергия конфигурации, энергия образования и энергия связи составных дефектов. Рассмотрим применение

вариационного метода в компьютерном моделировании точечных дефектов в конденсированной среде.

Моделируемый кристалл представляется в виде кристаллической ячейки, в которой атомы подвижны и взаимодействуют друг с другом в соответствии с выбранным потенциалом взаимодействия. Ячейка окружена пограничной областью, необходимой для моделирования неподвижного остатка кристалла. Принимается, что атомы пограничной области погружены в упругую сплошную среду. Смещения атомов в упругой сплошной изотропной среде сводятся к решениям уравнений статической теории упругости:

$$(L + 2G)\nabla(\nabla \cdot u) - G\nabla \cdot (\nabla \cdot u) = 0 \quad (21.2)$$

Здесь  $L$  и  $G$  – модуль Ламэ и модуль сдвига соответственно. Дальнейшее «дробление» упругой среды выполняется на основе предположений об области действия межатомных сил. В связи с этим все атомы в сплошной среде, находящиеся внутри области действия силы  $r_c$  одного или более атомов в расчетной ячейке, приписываются к пограничной области, а все атомы, расположенные далее, – к области неподвижного кристалла. В первоначальных расчетах считалось, что смещение атома пограничной области, рассчитываемое на основе уравнений сплошной среды, состоит из суммы четырех слагаемых решения уравнения (22.2):

$$\bar{u} = \bar{u}_1 + \bar{u}_2 + \bar{u}_3 + \bar{u}_4$$

Причем первое слагаемое есть сферически симметричное решение:

$$u_1 = -C_1 r_1 / r_1^3 \quad (21.3)$$

$u_2$ ,  $u_3$ , и  $u_4$  соответствуют не радиальным решениям;  $u_2$  – решение с кубической симметрией,  $u_3$  и  $u_4$  – два цилиндрически симметричных решения. Было найдено, однако, что конфигурация и энергия дефектов не чувствительны ко всем членам, кроме  $u_1$ . Учитывая это, только  $u_1$  использовалось во всех последующих расчетах, чтобы определить смещение атома в сплошной среде. Действительно, последующими расчетами было установлено, что для расчетной ячейки, достаточно большой, чтобы результаты не зависели от размера ячейки (более 250 атомов), даже влиянием  $u_1$  на конфигурации дефектов и энергии их образования можно пренебречь с сохранением приемлемой точности получаемых результатов расчета. Однако необходимо сохранить использование решения  $u_1$  для того, чтобы предусмотреть смещения в пограничной и недеформированной областях, поскольку вводимая упругая переменная  $C_1$  используется для расчета активационных объемов.

В этой модели энергия атомов в расчетной кристаллической ячейке (область I) равна:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\varphi^{ij}) + \sum_i \sum_k (\varphi^{ik}) + aC_1 + bC_1^2 \quad (21.4)$$

где  $\varphi_{ij}$  – потенциальная энергия взаимодействия между атомами  $i$  и  $j$ ;  $a$  и  $b$  – константы;  $C_1$  – упругая переменная из уравнения (17.3). Суммирование по  $i$  производится по всем атомам в расчетной ячейке; суммирование по  $j$  – по всем атомам в расчетной ячейке, взаимодействующим с атомом  $i$ ; суммирование по  $k$  – по атомам в пограничной области (области II), взаимодействующим с  $i$ -м атомом. Если атомы в расчетной ячейке смещаются из своих положений в совершенном кристалле, работа совершается против сил, требуемых для удержания идеальной решетки в равновесии. Эта работа представлена членом  $aC_1$  в уравнении (22.4). Движение атомов из их положений в идеальном кристалле расчетной ячейки вызывает также смещения атомов в сплошной среде (неподвижной части кристалла, окружающего ячейку). Эти смещения приводят к увеличению члена  $bC_1^2$  в уравнении (22.4). Сила, с которой атом  $j$  действует на атом  $i$ :

$$F^{ij} = \left( \frac{\partial \varphi^{ij}}{\partial r^{ij}} \right) \left( \frac{\partial r^{ij}}{\partial r^{ij}} \right) \quad (21.5)$$

где  $dr^{ji} = r^j - r^i$ . Суммарная сила, действующая на атом  $i$ :

$$F^i = \sum_j F^{ij} + \sum_k F^{ik} \quad (21.6)$$

В выражении (22.6) суммирование по  $j$  производится по атомам в области I, взаимодействующим с  $i$ -м атомом; суммирование по  $k$  – по атомам в области II, взаимодействующим с  $i$ -м атомом. Для того чтобы рассчитать активационные объемы, необходимо найти обобщенную силу  $F_c$ , действующую на атомы в области I, которая может быть связана с упругой переменной  $C_1$  соотношением:

$$F_c = - \frac{\partial E}{\partial C_1} = - \sum_i \sum_j F^{ik} \cdot \frac{\partial r^k}{\partial C_1} - a - 2bC_1 \quad (21.7)$$

Процесс расчета конфигураций дефектов и характеристических энергий может быть описан с помощью выражений для сил и энергий, определенных выше. Для того чтобы ускорить сходимость, векторы первоначальных положений атомов в области I и значение упругой переменной для областей II и III записываются так, чтобы аппроксимировать возможно более точно истинные векторы положений атомов и упругую переменную, которые требуется рассчитать. Затем, удерживая все атомы в областях II и III в фиксированных положениях, изменяют каждую координату каждого атома в расчетной ячейке до тех пор, пока компонента соответствующей силы (уравнение (21.6)) не станет равной 0.

Каждый атом в расчетной ячейке (области I) рассматривается один раз в заданной последовательности до тех пор, пока все атомы рассчитываемой

ячейки не окажутся в равновесных положениях. Все положения атомов в расчетной ячейке затем фиксируют, а положения атомов в областях II и III вместе с упругой переменной  $C_1$  изменяют, используя уравнения (21.3) и (21.7) так, чтобы обобщенная сила  $F_c$  приближалась к нулю. Для малых смещений, имеющих место в области II, координаты векторов положения и упругая переменная могут быть точно согласованы путем линейной интерполяции для установления конфигурации, соответствующей нулевой обобщенной силе. Этот цикл согласования содержит одну итерацию. Обычно для обеспечения сходимости требуется 10-25 итераций. Ясно, что чем лучше аппроксимируется конечная конфигурация при конструировании системы векторов первоначальных положений для первой итерации, тем меньшее число итераций требуется для сходимости.

Ранее показано, что увеличение объема  $\Delta V$ , связанное с конфигурацией решетки в конечном образце и являющееся линейной функцией упругой переменной  $C_1$ , дается соотношением:

$$\Delta V = 4\pi a_1 C_1 \quad (21.8)$$

$$\text{где } a_1 = \{1 + [4(C_{11} + C_{12}) + 12C_{44}]/15B\} \quad (21.9)$$

есть поляризационный поправочный силовой фактор;  $C_{ij}$  - упругие константы;  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$  - объемный модуль упругости. Поскольку изменение объема пропорционально  $C_1$ , константа  $a$  в уравнении (22.4) пропорциональна давлению, которое удерживает решетку:

$$P = \frac{1}{2}(C_{12} - C_{44}) \quad (21.10)$$

Однако в случае расчетной ячейки без плоских граней  $a$  не будет определяться точно давлением  $P$ . В этом случае значение  $a$  может быть точно определено при использовании условия  $\partial E/\partial C_1 = 0$  для совершенного кристалла. Полагая величину  $b C_1^2$ , равной накопленной упругой энергии, связанной с полем смещения  $u_1$ , уравнение для  $b$  можно представить в виде:

$$b = (32\pi^2/5N\Omega) \cdot [C_{44} + (C_{11} - C_{12})/3] \quad (21.11)$$

где  $\Omega$  - атомный объем;  $N$  - число узлов решетки в расчетной ячейке.

Компьютерные вычисления, использующие вариационный метод, являются весьма требовательными к выбору первоначальной конфигурации моделируемого дефекта. Если первоначальная конфигурация для системы с данным составным дефектом конструируется на основе достаточно грубой аппроксимации к истинной конфигурации, то результаты моделирования обычно будут содержать большое количество интересных, но фиктивных конфигураций. По этой причине необходимо определить основные характеристики простых дефектов для каждого выбранного потенциала

взаимодействия моделируемой кристаллической структуры прежде, чем рассчитывать сложные дефекты.

## **21.5 Исследование вакансионных дефектов в металлах методом моделирования**

В качестве конкретного примера использования вариационного метода рассмотрим исследование вакансий и их комплексов в металлах с ГЦК структурой.

Точечные дефекты и их комплексы оказывают существенное влияние на микроструктуру и ее эволюцию в материалах, подверженных деформациям, гидрированию, радиационному облучению и другим внешним воздействиям. Важной характеристикой дефектных комплексов является их атомная конфигурация, которая ответственна за подвижность дефектов. Необходимо также подчеркнуть кинетический фактор, обусловленный процессами образования первичных дефектов и их последующей структурной эволюцией. Важным фактором в этой связи является энергия связи комплекса, т.е. выигрыш в свободной энергии системы за счет слияния точечных дефектов в комплекс. Роль данного фактора возрастает с увеличением времени эволюции системы, развитие которой происходит в направлении уменьшения свободной энергии.

Основной величиной, контролирующей атомную структуру и размеры комплексов точечных дефектов (КТД), является энергия их образования. В большинстве материалов существует разнообразие точечных дефектов, включая вакансии и межузельные атомы, примеси внедрения и замещения, а также более протяженные дефекты, такие как дислокации, дисклинации и границы зерен. Поскольку различные КТД присутствуют в материале одновременно, трудности в выделении эффектов от комплекса конкретного типа делают экспериментальное определение их энергий образования затруднительным и даже проблематичным.

Фундаментальные характеристики точечных дефектов и их комплексов получают преимущественно из теоретических расчетов. До настоящего времени расчеты энергии Гиббса КТД сводились к расчету энергии образования при нулевой температуре. В то же время в таких расчетах не учитывают энтропию тепловых колебаний атомов, которая может существенно влиять на величину энергии Гиббса дефектов при конечных температурах. Рассмотрим методику и результаты расчетов энергии образования и связи вакансий и их комплексов при нулевых и конечных температурах на модельных системах, таких как медь и никель.

Расчеты энергии Гиббса, энтальпии, энтропии и энергии связи КТД как функций температуры проводились в квазигармоническом приближении, учитывающем тепловое расширение решетки. Величиной, контролирующей стабильность КТД, является энергия связи комплекса – разница между суммой свободных энергий Гиббса одиночных дефектов, образующих комплекс, и свободной энергией Гиббса комплекса дефектов. Основой для описания



термодинамических величин дефектов служит концепция избыточных термодинамических величин. Определим избыточную термодинамическую величину ( $\Delta X$ ), связанную с дефектом соотношением:

$$\Delta X = X_{\text{деф}} - (N_{\text{деф}}/N_{\text{бездеф}}) \cdot X_{\text{бездеф}} \quad (21.12)$$

где  $N_{\text{деф}}$  и  $N_{\text{бездеф}}$  обозначают число атомов в системе с дефектом и без дефекта соответственно. Избыточная термодинамическая величина на дефекте определяется как разница между термодинамической величиной системы с дефектом и термодинамической величиной того же количества атомов в объеме идеального кристалла. Тогда избыточная свободная энергия Гиббса дефекта  $\Delta G(T)$ , или энергия образования дефекта, может быть записана в виде:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) - kT \ln g \quad (21.13)$$

где  $\Delta H(T)$  и  $\Delta S(T)$  (энтальпия и энтропия дефекта соответственно) являются функциями температуры  $T$ ;  $g$  – геометрический фактор, задающий различные варианты дефектов;  $k$  – постоянная Больцмана.

При нулевой температуре и нулевом давлении свободная энергия дефекта сводится просто к избыточной потенциальной энергии, связанной с дефектом, которая рассчитывается вариационным методом (методом молекулярной статики) при заданных потенциалах межатомных взаимодействий. Вычисление энтальпии дефекта при конечной температуре осуществляется усреднением полной энергии системы по статистическому ансамблю, микросостояния которого задаются методами Монте-Карло или молекулярной динамики (см. соответствующие разделы). Для расчета свободной энергии используются более сложные теоретические подходы, основанные на термодинамическом интегрировании. В этом случае необходим предварительный расчет энтальпии как функции температуры.

Все методы, использующиеся для подобных расчетов, требуют больших вычислительных затрат. Их применение даже для небольших по размеру КТД ограничено недостаточной точностью расчета энтальпии, так как при высоких температурах флуктуации энергии могут превосходить энергию образования дефекта.

Существенное упрощение вычислений может быть достигнуто за счет применения квазигармонического приближения. Этот подход позволяет рассчитывать свободную энергию системы, состоящей из нескольких сотен атомов в расчетной ячейке, что достаточно для изучения КТД небольших размеров. В квазигармоническом приближении полная конфигурационная энергия заменяется квадратичным разложением потенциальной энергии по смещениям атомов около равновесных положений при фиксированном значении постоянной решетки. Ангармонические эффекты включаются через изменение постоянной решетки. При каждом значении параметра решетки система эквивалента суперпозиции гармонических осцилляторов.

В гармоническом приближении свободная энергия  $F(a,T)$  твердого тела для постоянной решетки  $a$  и температуры  $T$  задается выражением:

$$F(a,T) = E_0(a) + kT \sum_{k,n} \ln \left[ 2 \operatorname{sh} \left( \frac{\pi \omega_n(kT)}{2kT} \right) \right] \quad (21.14)$$

где  $E_0(a)$  – энергия статической решетки,  $\omega_n(kT)$  – частоты фононных мод. Уравнение (22.14) описывает свободную энергию как функцию постоянной решетки. Свободная энергия и объем при нулевом давлении рассчитываются из минимизации выражения (22.14) относительно постоянной решетки для каждой температуры. Другие термодинамические величины (энтропия, энтальпия) могут быть рассчитаны с помощью аналогичных сумм по фононным модам.

В качестве модельных материалов для исследования были выбраны медь и никель, поскольку для них имеются хорошо апробированные потенциалы межатомных взаимодействий. Комплексы вакансий задавались в расчетной ячейке удалением соответствующих атомов из узлов идеальной ГЦК решетки. Размер ячейки был  $a$  ( $6 \times 6 \times 6$ ) с 864 атомами в идеальной структуре. Изучались также ячейки меньшего ( $a$  ( $5 \times 5 \times 5$ )) и большего ( $a$  ( $8 \times 8 \times 8$ )) размеров.

Для релаксации атомных конфигураций КТД использовался метод молекулярной динамики с демпфированием скоростей атомов. Релаксация осуществлялась с одновременным изменением объема ячейки и прекращалась, когда сила, действующая на каждый атом, была менее  $10^{-3}$  эВ/нм, а давление не превышало  $10^{-10}$  ГПа. Для проведения расчетов термодинамических величин в рамках квазигармонического приближения необходимо знать координаты атомов системы при заданной температуре. В этом случае также возможна минимизация свободной энергии по отношению к расположению атомов в ячейке. Однако эта процедура требует расчета третьих производных от потенциальной энергии по смещению атомов, что приводит к большим затратам расчетного времени. Поэтому координаты атомов системы с дефектом рассчитывались исходя из предположения, что тепловое расширение материала однородно, т. е. пренебрегалось изменением коэффициента теплового расширения для идеального кристалла и дефектной области.

Координаты атомов вычислялись по следующей схеме:

- 1) определялся параметр решетки идеального кристалла при заданной температуре в рамках квазигармонического приближения;
- 2) определялись равновесные положения атомов в системе с дефектом из минимизации полной энергии при нулевой температуре;
- 3) полученные координаты атомов равномерно изменялись в соответствии с параметром решетки, рассчитанным на первом шаге.

Полученная геометрия использовалась для расчета термодинамических величин дефектов согласно определению избыточных термодинамических величин, приведенному выше. Были рассмотрены вакансии и комплексы вакансий, включающие до четырех точечных дефектов. Схематичное

изображение исследованных комплексов точечных дефектов приведено на рис. 23.1.

Кроме моновакансии и дивакансии (рис. 21.1,*a,b*), была рассмотрена тривакансия в двух возможных атомных конфигурациях (рис. 21.1, *c, d*). В первом случае все вакансии находятся в одной плоскости, образуя равносторонний треугольник. Вторая конфигурация получается в результате смещения атома из узла, образующего правильный тетраэдр вместе с тремя вакантными узлами, в центр этого тетраэдра. Этот атом показан маленьким темным кружком в исходном и конечном положении на рис. 21.1, *c, d* – соответственно. Эта конфигурация, представляющая собой три вакансии, «размазанные» по четырем кристаллическим узлам, является тетраэдром дефектов упаковки минимального размера.

Были рассмотрены три варианта комплексов из четырех вакансий (тетравакансия). Первый вариант сводится к удалению атома из центра тетраэдра (рис.21.1,*e*), в котором комплекс из четырех вакансий образует микропору. Следующей является конфигурация, у которой четыре вакансии находятся в углах квадрата. Два маленьких темных атома (рис. 21.1, *f*) релаксируют к центру квадрата так, что расстояние между ними становится  $\sim a/2$ . Релаксируя, эти атомы оставляют за собой две вакансии, в результате чего конечная конфигурация состоит из шести вакансий по углам октаэдра вокруг смещенных атомов (рис.21.1,*g*).

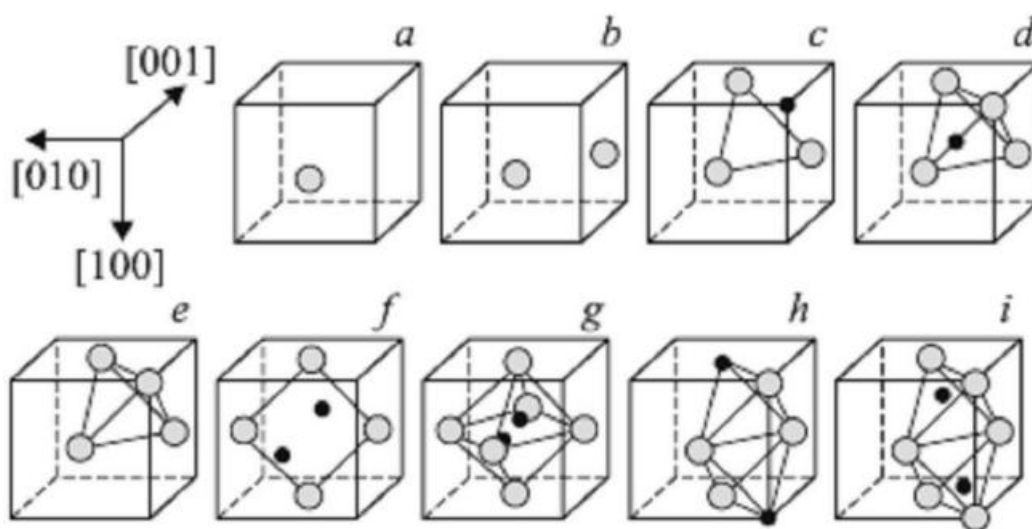


Рисунок 21.1. Исследованные точечные дефекты и КТД: моновакансия (*a*), дивакансия (*b*), три вакансии в плоской (*c*) и тетраэдрической (*d*) атомных конфигурациях, четыре вакансии, образующие тетраэдрическую микропору (*e*), четыре вакансии в конфигурациях квадрата до (*f*) и после релаксации (*g*) и алмаза до (*h*) и после релаксации (*i*)

Последняя конфигурация – тетравакансия алмазного типа (рис. 21.1,*h*). Конфигурация включает в себя два равносторонних треугольника, составленных из вакансий с одной общей стороной. В этом случае возможно

смещение атомов, подобное рассмотренному выше для тривакансии. После релаксации атомы стремятся занять место в центре тетраэдра и начинают сильнее взаимодействовать друг с другом (рис. 21.1,*i*). Прежде всего, обсудим результаты для комплексов вакансий, полученные при нулевой температуре. Результаты расчета моновакансии и дивакансии в меди и никеле представлены в табл. 21.1.

Медь является наиболее изученным материалом. Образование моновакансий в меди изучалось как в рамках полуэмпирических, так и *ab initio* методик. Как видно из табл. 23.1, результаты расчетов находятся в хорошем согласии с результатами других теоретических расчетов и экспериментальными данными. В целом разброс в теоретических значениях лежит в тех же пределах, что и в эксперименте. Энергия образования моновакансии больше в никеле, чем в меди. Значительно меньше расчетов было выполнено для дивакансий. Величина энергии образования дивакансии корректно согласуется с результатами расчетов методами молекулярной динамики и Монте-Карло. Большее отличие наблюдается по изменению объема образования дефекта (табл. 21.1). Энергия взаимодействия вакансий ( $E_b$ ) лишь на 0.01 эВ отличается от результатов других расчетов. Энергия образования дивакансии несколько больше экспериментального значения, равного 2.15 эВ.

Следует отметить, что эксперимент дается только для моновакансий или моновакансий совместно с дивакансиями. Результаты расчета энергии образования моновакансии в никеле также удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Энергия связи вакансий в никеле лишь незначительно больше, чем в меди. В литературе предполагается, что именно тетраэдрическая конфигурация тривакансии, являясь практически неподвижной, может служить первичным зародышем роста пор в материале. Зародыш увеличивается за счет присоединения четвертой вакансии.

Таблица 21.1 Энергия образования ( $E_{эф}$ ), объем и энтропия моновакансии и дивакансии при нулевой температуре и  $E_b$  – энергии связи вакансий

Дефект	$E_{эф}$ , эВ	S/k	V/ $\Omega$	$E_b$ , эВ
<i>Медь</i>				
<i>Моновакансия</i>				
Настоящий расчет	1.27	1.36	0.76	
Другие расчеты	1.09	1.245	0.75	
	1.21	1.404	0.74; 0.70	
	1.29		0.80	
Эксперимент	1.03	2.35	0.75-0.85	
	1.17-			
	1.29			

<i>Дивакансия</i>				
Настоящий расчет	2.39	2.63	1.38	0 · 1 5
Другие расчеты	2.25; 2,79		1.63	0 · 1 5
Эксперимент	2.15	7.4		0 · 1 6
<b>Никель</b>				
<i>Моновакансия</i>				
Настоящий расчет	1.59	1.95	0.82	
Другие расчеты	1.51;1.6 7		0.86	
Эксперимент	1.77; 1.76		0.97	
<i>Дивакансия</i>				
Настоящий расчет	2.99	3.97	1.59	0 · 1 9
Другие расчеты	3.47			0 · 2 1

Считается, что непосредственное объединение в пору большого количества избыточных вакансий не реализуется из-за экспоненциального уменьшения вероятности встречи большого числа вакансий. С другой стороны, тривакансия в плоской конфигурации обладает малой энергией миграции и способна быстро уходить в стоки при высоких температурах. Отсюда большой интерес представляет понимание физической природы реализации той или другой конфигурации дефектов.

Расчет термодинамических характеристик КТД при конечных температурах показал, что решающим фактором стабилизации тетраэдрической конфигурации тривакансии в меди является энтропия, связанная с тепловыми колебаниями атомов. Энтропия образования тетраэдрической конфигурации тривакансии в меди значительно больше энтропии образования ее плоской конфигурации, и с ростом температуры это различие возрастает. В то же время образование комплекса из четырех

вакансий, образующих микропору, термодинамически более выгодно в меди лишь до критической температуры порядка 900 К, после чего возможна коагуляция избыточных вакансий. Энергии образования комплексов из четырех вакансий в меди различаются не столь существенно во всем интервале температур. В никеле энергия связи вакансий в тетравакансии в виде алмаза значительно выше по сравнению с исследованными комплексами вакансий во всем интервале температур.

## 21.6 Фракталы и фрактальные структуры

Теоретическая физика твердого тела в основном рассматривала равновесные системы. Необратимые процессы рассматривались только весьма упрощенным способом – как малые возмущения, например, при изучении транспортных явлений. Известно, что конденсированное состояние вещества может существовать не только в форме плотной сплошной среды, но и в виде сильно разрыхленных пористых структур. Такого рода структуры образуются, как правило, в результате конденсации в сложных неравновесных условиях, например, при слипании движущихся по определенному закону твердых частиц или в результате взаимодействия дислокаций при пластической деформации металлов. Подобного рода структуры получили название *фрактальных агрегатов*. Они в большинстве своем являются неупорядоченными, сложными для исследования, и их макроскопические свойства мало изучены. Фрактальный агрегат каждого вещества формируется при определенных физических условиях, которые до конца не поняты. Тем не менее то, что уже известно, дает возможность использовать законы образования фрактальных агрегатов для создания материалов с необычными физическими свойствами.

Фрактальные твердотельные среды, сформированные в условиях диссипации энергии в открытых системах и являющиеся самоорганизованными структурами, обладают рядом необычных свойств, которые невозможно получить при традиционных способах формирования структурного состояния вещества. Движущей силой самоорганизации в диссипативных системах является стремление вещества в открытых системах к снижению энтропии. Характерные признаки фрактальных структур – *самоподобие, масштабная инвариантность, структурная иерархия, пористость нанометрового масштаба и фрактальная размерность*.

Твердотельные фрактальные системы представляют собой новый тип структурного состояния вещества, характеризующегося уникальными физическими свойствами. Фрактальные твердотельные системы образуются из атомов или молекул, а также из наноразмерных частиц или кластеров. Сформированные из таких частиц или кластеров фрактальные микро- или макроскопические структуры интересны как для изучения фундаментальных свойств, так и для использования в новых технологиях. Экспериментально установлено, что фрактальная структура, сформированная из наночастиц металлов, способна поглощать электромагнитное излучение в световом

диапазоне длин волн. Показано, что термоЭДС фрактальной структуры углерода увеличивается почти на порядок по сравнению с графитом.

Во многих случаях фрактальная структура твердого тела обеспечивает высокие удельные прочностные характеристики, низкую теплопроводность и звукопроницаемость. Поэтому получение и исследование веществ, имеющих определенную фрактальную структуру, является актуальной задачей. Характерная особенность фрактальных образований состоит в том, что их структура проявляется только при совместном разрешении нескольких уровней, разница масштабов которых затрудняет представление наглядного геометрического образа (типа изрезанной береговой линии).

Хотя наблюдение самих многомасштабных структур затруднительно, их последовательное описание может быть достигнуто только в рамках фрактальной идеологии. Это связано с тем, что такие неравновесные системы представляются как суперансамбли, состоящие из иерархически соподчиненных статистических ансамблей, которые, в свою очередь, состоят из набора подансамблей и т.д. Поэтому, говоря о фракталах в конденсированной среде, следует иметь в виду, прежде всего, использование концепции, а не буквальное описание наблюдаемого геометрического образа. Одной из важнейших характеристик фрактальных структур, определяющей их физические свойства, является *фрактальная размерность*.

**Математическое определение фрактальной размерности.** Объем фрактала в своем пространстве вложения всегда равен нулю. Он, однако, может быть отличен от нуля в пространстве меньшей размерности. Чтобы определить размерность этого пространства  $D$ , разобьем все  $n$ -мерное пространство на малые кубики с длиной ребра  $\varepsilon$  и объемом  $\varepsilon^n$  (рис. 21.2)

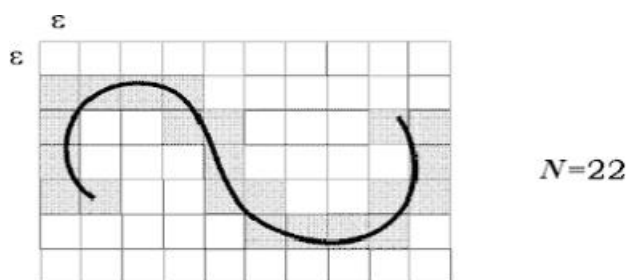


Рисунок 21.2. Определение фрактальной размерности

Пусть  $N(\varepsilon)$  – минимальное число кубиков, которые в совокупности полностью покрывают фрактальное множество, тогда по определению:

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} \quad (21.15)$$

Эту величину обычно называют *хаусдорфовой* или *фрактальной размерностью*. Существование этого предела означает конечность объема фрактала в  $D$ -мерном пространстве при малом  $\varepsilon$ :

$$N(\varepsilon) \approx V \cdot \varepsilon^{-D}, \text{ где } V = \text{const.} \quad (21.16)$$

Таким образом,  $N(\varepsilon)$  есть не что иное, как число  $D$ -мерных кубиков, покрывающих в  $D$ -мерном пространстве объем  $V$ , поскольку покрывающие фрактал  $n$ -мерные кубики могут оказаться почти пустыми:

$$D < n. \quad (21.17)$$

В отличие от привычной размерности  $D$  может быть дробной величиной, каковой она чаще всего и является для фрактальных множеств. Очевидно, что для обычных множеств это определение приводит к хорошо известным результатам. Так, для множества  $N$  изолированных точек имеем  $N(\varepsilon) = N$  и поэтому

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} = 0 \quad (21.18)$$

Для отрезка достаточно гладкой линии длины  $L$ :  $N(\varepsilon) = L/\varepsilon$  и поэтому  $D = 1$ . Для площадки  $S$  двумерной поверхности  $N(\varepsilon) = S/\varepsilon^2$  и  $D = 2$  и т.д. Первоначально фрактал был введен как геометрический объект в обычном физическом пространстве. Поэтому целесообразно начать рассмотрение примеров фракталов с наглядных геометрических построений Кантора и Коха. Их выбор обусловлен тем, что в первом случае фрактальная размерность  $D < d$  меньше топологической  $d$ , а во втором  $D > d$ .

**Канторовское множество.** Возьмем отрезок длины  $l$ . Разделив его на три равные части, исключим среднюю часть. С оставшимися двумя отрезками сделаем ту же процедуру и в результате получим 4 отрезка в  $1/9$  длины каждый и т.д. до бесконечности (рис. 23.3).

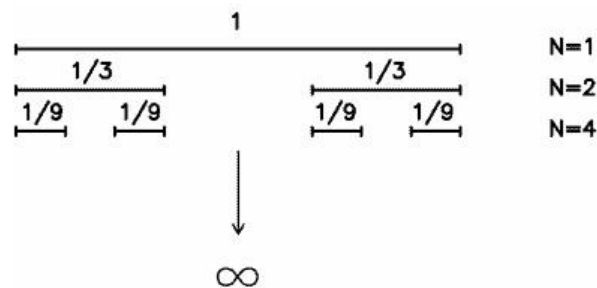


Рисунок 21.3. Построение канторовского множества



Множество точек, возникшее после этой процедуры, и является канторовским множеством. Нетрудно заметить, что длина  $L$  этого множества равна нулю. Действительно:

$$L = 1 - \frac{1}{3} - \frac{2}{3} - \frac{2}{9} - \dots = 1 - \frac{1}{3} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{2}{3}\right)^n = 1 - \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{1-2/3} = 0; \quad (21.19)$$

Найдем теперь его хаусдорфову или фрактальную размерность. Для этого выберем в качестве «эталоны» отрезок длиной:

$$\varepsilon = \frac{1}{3^r} \quad (21.20)$$

Минимальное число таких отрезков, необходимых для покрытия множества, равно:

$$N(\varepsilon) = 2^n \quad (21.21)$$

Поэтому его фрактальная размерность:

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln(1/\varepsilon)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln 2^n}{\ln 3^n} = \frac{\ln 2}{\ln 3} = 0,6309 \quad (21.22)$$

Рассмотренные выше примеры фракталов относятся к так называемым *точным фракталам* или *детерминистическим*. Они все построены по вполне определенному геометрическому правилу. Помимо точных фракталов, существуют еще так называемые *случайные фракталы*. В расположении их элементов есть некоторая доля случайности. К таким случайным фракталам относится и броуновское движение.

**Броуновское движение.** Простейшим случайным фракталом является траектория частицы, совершающей броуновское движение (рис. 21.4).

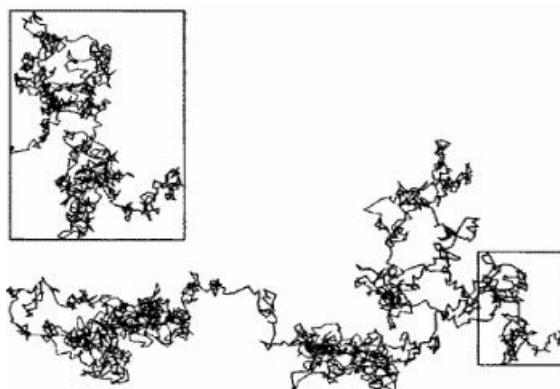


Рисунок 21.4. Траектория броуновской частицы

И хотя сама траектория имеет очень сложный извилистый характер, определить ее фрактальную размерность очень просто. Для этого заметим, что если частица продиффундировала на расстояние  $R$ , то среднее число «шагов», которое она сделала:

$$N \approx \frac{R^2}{l^2}, \quad (21.23)$$

где  $l$  – характерная длина одного шага. Поэтому:

$$D \approx \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\ln N}{\ln \left(\frac{1}{l}\right)} = 2 \quad (21.24)$$

Это значит, что характерный размер диффузионной траектории на заданной площади пропорционален величине этой площади. То есть траектория на плоскости является достаточно «густой». Это, впрочем, не означает конечности площади, заметаемой самой диффузионной кривой, из-за множества самопересечений. Можно показать, что для двумерного броуновского движения вероятность возвращения в любую, сколь угодно малую окрестность произвольно выбранной точки, равна 1. В случае же диффузии в трехмерном пространстве траектория броуновской частицы является, напротив, очень рыхлой (ее фрактальная размерность по-прежнему равна 2) и не заполняет всего предоставленного ей объема. В этом случае вероятность возврата оказывается меньше единицы.

### 21.7 Физико-технологическое моделирование интегральных схем

Интенсивный рост производства интегральных микросхем в мире, необходимость разработки технологических процессов на базе планарных технологий сначала на основе кремния и германия, а позднее на арсениде галлия с целью создания больших, сверхбольших и ультрабольших интегральных схем требовали использования методов литографии, отжига, введения примесей в сверхравновесных количествах, которые позволяли переходить к микро- и наноразмерам. Естественными методами здесь оказались радиационные, по-скольку облучения быстрыми электронами и ионами позволяли производить нужную модификацию кристаллов на требуемых размерах. В силу этих причин началось интенсивное развитие методов ионной имплантации, перевод ускорительной техники на твердотельные исследования и производство. Естественно, что нарабатанные данные по физическим процессам в облученных металлах и сплавах, полученные при исследовании конструкционных материалов для энергетических ядерных реакторов и проектируемых термоядерных реакторов, были использованы для исследования и разработки технологических приемов и методов модификации полупроводниковых структур. Совокупность этих знаний позволила гораздо быстрее, чем в своё время для конструкционных материалов атомной техники, получить практические результаты и выйти на производство чипов с количеством функциональных элементов до нескольких

миллионов.

Добиться удешевления производства интегральных микросхем, включающего в процесс их создания многочисленные последовательности физических воздействий, можно лишь за счёт снижения стоимости проектирования путём отказа от дорогостоящих натуральных экспериментов за счёт качественного компьютерного моделирования физических процессов. Поскольку эксперименты могут идти долго, а иногда вообще не выполнимы, применение компьютерного моделирования на всех этапах проектирования и изготовления сверхбольших интегральных схем стало совершенно необходимым. Именно благодаря потребностям промышленности в настоящее время компьютерное моделирование интенсивно развилось и представляет собой важную неотъемлемую часть многих производственных процессов.

Академик Р. А. Сурис в предисловии к одной из книг ещё в 1988 году писал: *«Математическое моделирование элементов и технологических процессов изготовления сверх- и ультрабольших интегральных схем (СБИСиУБИС) становится той областью, где достижения фундаментальных наук – физики полупроводников и физического материаловедения, радиационной физики и физики плазмы, химии и физической химии, фундаментальной и прикладной математики – дают непосредственный экономический эффект. Для подтверждения этого укажем, что в США стоимость экземпляра программного комплекта для моделирования технологических процессов изготовления и характеристики приборов достигает сотен тысяч долларов».*

В свою очередь имеет смысл подчеркнуть несколько обстоятельств, связанных с проблемой математического моделирования. Элементы СБИС и УБИС обладают микронными и субмикронными характерными размерами, а толщины образующих их слоёв составляют сотни и даже десятки ангстрем. Поэтому достаточно полное описание множества процессов, применяемых при их производстве, и процессов, происходящих в приборах, оказывается чрезвычайно сложным и требует построения физических моделей высокого уровня, для проверки которых необходима постановка тончайших экспериментов. Более того, для превращения теории в рабочий инструмент математического моделирования необходимо знать численные значения входящих в неё параметров. И для этого необходимы эксперименты, выполняемые с использованием технологии изготовления микроэлектронных приборов и методов высокоточных аналитических исследований. Таким образом, не следует думать, что математическое моделирование может полностью избавить нас от проведения натуральных экспериментов.

При разработке и производстве сверхбольших интегральных схем из-за их сложности используются системы автоматизированного проектирования, которые включают мощные программные средства верификации, логического синтеза, логико – временного расчёта, автоматизированного размещения, а также схмотехнического анализа. Все они немислимы без соответствующего развития математического обеспечения физико –

технологического компьютерного моделирования основных активных элементов больших интегральных схем: би-полярных транзисторов и МОП-транзисторов (металл-окисел-полупроводник).

### **Технологическое моделирование сверхбольших интегральных схем.**

Первая высоко эффективная инженерная программа моделирования технологических процессов изготовления сверхбольших интегральных схем появилась в конце 70-х годов XX века и называлась SUPREM. Сегодня уже можно говорить о нескольких поколениях программ физико-технологического моделирования. Основное внимание в этих программных комплексах уделяется моделированию процессов ионного легирования, диффузии, окисления эпитаксии, ответственных за распределение примесей в полупроводниковых структурах, кластерообразование и т. д. Объединение таких программ составляет последовательность процесса физико-технологического моделирования. Каждый технологический процесс моделируется отдельно от других в соответствии с технологическим маршрутом изготовления интегральной схемы.

Выходными параметрами в конце каждого процесса являются профили распределения всех примесей в материалах используемых подложек. Информация об этих профилях выводится в различных форматах и при последовательном постадийном расчёте является начальным условием для следующего этапа. Для различных моделей процессов разработаны и разрабатываются модульные программы, каждая из которых состоит из ряда подпрограмм. Технологический маршрут может включать серию отдельных процессов. Существенная часть общего программного блока отводится для массивов концентраций примесей. Часто во время какого-нибудь технологического процесса физические размеры дискретного пространства моделирования могут меняться, как, например, во время моделирования окисления, травления, напыления, эпитаксии. Выше приведены некоторые примеры необходимых в технологии физических процессов, для которых были разработаны различные в своей основе программы расчётов на основе метода Монте-Карло и кинетического метода.

## **21.8 Роль компьютерного моделирования в физике конденсированных материалов**

Конечно, приведённые примеры использования компьютерного моделирования как для описания отдельных физических процессов, так и для физико-технологического моделирования не исчерпывают список многочисленных компьютерных методов. Это лишь отдельные примеры, иллюстрирующие бурное развитие современных технологий в физике конденсированных материалов. Используемые материалы сегодня представляют собой многокомпонентные многослойные композиции, в которых определяющую роль играют взаимодействия групп атомов, а также близость границ.

Именно поэтому применение компьютерных возможностей, разработанных численных методов решения систем дифференциальных уравнений и базовых знаний в области физики взаимодействий атомных объектов позволяют сегодня получать информацию не только по отдельным взаимодействиям в структурах твёрдых тел, но и проводить компьютерные расчёты таких важных объектов, как интегральные микросхемы или достаточно сложные в структурном отношении изделия.

В первую очередь, в курсах физического материаловедения, то есть физики реального кристалла, рассматриваются компьютерные модели, основанные на знании физических процессов и закономерностей. Основная проблема использования численных расчётов состоит в выборе констант физических взаимодействий и реакций. Именно эти константы определяют конкретный материал и его структуру. На определение констант взаимодействий было затрачено много времени и усилий физиков, однако не все композиции материалов сегодня могут быть легко описаны. Поэтому точность компьютерных моделирующих расчётов в равной мере определяется как адекватностью физических и физико-технологических моделей, так и достоверным набором констант.

Для приборно-технологического моделирования, например, современных сверх-больших интегральных схем, всё в большей мере требуется использование двумерных и трёхмерных моделей. Для моделирования имплантации, окисления и диффузии при низкой концентрации примеси применяются аналитические модели в силу их точности, возможности учёта эмпирических данных и относительно малых затрат машинного времени. Для расчётов процесса диффузии с высокой концентрацией диффузанта (примесей, собственных точечных дефектов) в объектах со сложными границами (или произвольной формы) применяются более общие численные методы, требующие больших затрат машинного времени. Выходные параметры программы моделирования технологического процесса передаются непосредственно программе моделирования работы прибора, использующей ту же расчётную ячейку. Это позволяет избежать потерь точности, возникающих при интерполяции результатов на новую сетку.

Двумерный расчёт процесса диффузии без окисления оказывается адекватным математическим продолжением разработанных одномерных моделей. Боковая диффузия не связана ни с какими дополнительными физическими эффектами, а значит, расчёты обладают такой же надёжностью, как и в одномерном случае. Моделирование процессов окисления показывает появление доминирующей пространственной зависимости коэффициентов диффузии. Усовершенствование таких моделей зависит от дальнейшего развития методов измерения двумерных распределений примесей, хотя возможно получить косвенные подтверждения предположений,

сделанных в процессе разработки моделей, из сравнения электрических характеристик тестовых приборов, результатов двумерного моделирования технологических процессов и анализов работы приборов.

Компьютерное моделирование и расчёты всего процесса производства интегральных микро-схем стали уже в настоящее время основой их проектирования. Моделирование используется как средство исследования отдельных процессов литографии, травления, осаждения.

Оно успешно используется для расчётов приемлемых режимов процессов при наличии

конкурирующих физических механизмов. Успех компьютерного моделирования привёл к получению большого количества данных о параметрах известных физических процессов, к включению в модели новых процессов и к появлению более гибких и чётких алгоритмов. При этом моделирование и расчёт, например, электрических параметров обеспечивает конструктору обратную связь с производством. Следует подчеркнуть, что соответствующее математическое обеспечение создаётся в лабораториях исследовательских институтов и на кафедрах университетов на широкой производственной основе.

Несомненно, что развитие физики конденсированных материалов даст возможность разрабатывать модели, пригодные для более надёжного моделирования работы приборов и изделий, то есть моделей, соответствующих достижениям современных технологий. Наиболее важная цель компьютерного моделирования в твёрдотельных технологиях – способность прогнозировать характеристики новых приборов и изделий на этапе проектирования. Она может быть достигнута только в том случае, когда физические параметры в основных уравнениях будут выбраны с достаточной точностью благодаря физическим измерениям. Возможно, для этого придётся пересмотреть некоторые общепринятые предположения и приближения.

Так например, в последние годы в материаловедении сформировалось новое направление - конструирование материалов с заданными свойствами путем целенаправленного формирования структуры и свойств внутренних границ между зёрнами, частицами, кристаллитами, фазами и т.п., названное *структурной инженерией границ*. Так почему бы не оставить эти устаревшие методы «борьбы» человека за прочность материалов и не перейти к новому этапу получения и управления свойствами материалов, используя истинные, реально достижимые и данные нам априори окружающим пространством законы, далекие от равновесия, основанные на иерархичности и структурной упорядоченности материи и ее структурных элементов в широком диапазоне масштабов.

## Контрольные вопросы

1. Каковы основные этапы математического моделирования?
2. Что такое детерминированная модель (примеры)?
3. Что такое стохастическая модель (примеры)?
4. Какие процессы в конденсированной среде описываются с помощью макроскопических моделей?
5. Какие свойства конденсированной среды можно описать с помощью моделей микроскопических процессов?
6. Каковы основные методы решения задач компьютерного моделирования?
7. На каких законах строятся модели макроскопических процессов в конденсированной среде?
8. Какой вид имеют уравнения, описывающие нелинейные процессы распространения тепла в конденсированной среде?
9. Как влияет на характер решения нелинейность уравнений математической модели?
10. Какие примеры моделирования с использованием готовых математических моделей вы знаете?
11. Какова процедура расчета конфигураций точечных дефектов вариационным методом?
12. Какие явления можно исследовать с помощью модели Изинга?
13. Что такое вейвлет-анализ? Для чего он применяется?
14. В чем состоит преимущество вейвлет-преобразования перед фурье-преобразованием?





## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перевернуты последние страницы данного учебного пособия и естественное желание составителей пособия узнать реакцию читателя не только на объем материалов, но и характер и доступность их изложения. Мы надеемся, что если представленный в пособии на суждение читателя материал способствовал в определенной степени разобраться в основных закономерностях физических явлений в кристаллах при воздействии различных внешних факторов на характер изменения последних, что в свою очередь указывает на возможность создания и разработку новых изделий, авторы считают свою задачу выполненной.

Безусловно, подготовить такой учебник или пособие, которое исключало саму необходимость обращаться в другие источники, очевидно, нельзя, поскольку в этом случае пришлось бы написать многотомный труд, что не является целью доступного для различных категорий пользователей учебника. Его задача дать начинающему специалисту хорошо известные и устоявшиеся на современном этапе понятия и представления о физических взаимосвязях в твёрдых телах, позволяющие понять изменения макроскопических свойств материалов при воздействии на них различных факторов как в процессе получения твёрдого тела, так и при его последующей обработке. Главное заключается в том, что прочитав и изучив изложенные в пособии материалы, будущий специалист-материаловед получил целостное представление о данном разделе науки, называемом «Физическое материаловедение». Дальнейшее развитие, углубление и расширение кругозора специалиста зависит от него самого, ибо для этого в современных условиях имеются все возможности, которыми очень часто пользовались сами авторы. Поэтому авторы считают своим долгом предупредить о том, что в данном случае они сделали все, что смогли, а другие пусть сделают лучше.

## ПЕРЕЧЕНЬ ЗАНЯТИЙ ПО САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТОВ, ТЕМ РЕФЕРАТОВ

Задание 1. Физические и физико-химические свойства материалов.

1. Удельные и структурные характеристики материалов;
2. Гидрофизические свойства материалов;
3. Теплофизические свойства материалов;
4. Физико-химические свойства материалов.

Задание 2. Электронное строение и электрофизические свойства материалов.

1. Понятия о межатомных силах связи;
2. Классическая электронная теория металлов;
3. Квантовая теория свободных электронов;
4. Зонная теория металлов;
5. Зонная теория полупроводниковых материалов;
6. Электрофизические свойства материалов.

Задание 3. Методы синтеза и кристаллизации неорганических материалов.

1. Неорганические материалы
2. Методы неорганического синтеза (метод активации, методы плазмохимии, методы порошковой металлургии и др.)
3. Кристаллизация неорганических стекол

Задание 4. Керамические материалы и их свойства.

1. Классификация керамики;
2. Структура керамических материалов;
3. Механические свойства керамических материалов;
4. Термомеханические свойства керамических материалов;
5. Теплофизические свойства керамических материалов;
6. Термические свойства керамических материалов;
7. Электрофизические свойства керамических материалов;
8. Магнитные свойства керамических материалов;
9. Химические свойства керамических материалов.

Задание 5. Пористые материалы.

1. Понятия пористость и просвет;
2. Форма и состояние поверхности пор;
3. Коэффициент извилистости пор;
4. Размеры пор, удельная поверхность пор;
5. Проницаемость пористой среды.

Задание 6. Электроны в твёрдом теле. Зонная структура и электронный транспорт:

диэлектрики, металлы и полупроводники.

1. Уравнение Шредингера для кристалла. Энергетические зоны в кристаллах
2. Принцип Паули. Понятие металла, полупроводника и диэлектрика
3. Методы расчета зонной структуры

Задание 7. Сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы.

1. Открытие сверхпроводимости;
2. Квантование магнитного потока;
3. Эффекты Джозефсона;
4. Эффект Мейсснера - Оксенфельда;
5. Магнитные свойства сверхпроводников первого рода;
6. Магнитные свойства сверхпроводников второго рода;
7. Термодинамика сверхпроводников.

Задание 8. Углеродные наноматериалы (фуллерены, нанотрубки, графен).

1. Фуллерены. Открытие. Электронная структура C<sub>60</sub>;
2. Оптические свойства фуллеренов;
3. Проводимость фуллеренов;
4. Перспективы практического использования фуллеренов и фулеритов;
5. Понятие об углеродных нанотрубках;
6. Свойства углеродных нанотрубок;
7. Практическое использование углеродных нанотрубок;
8. Получение графена;
9. Возможные применения графена;
10. Кристаллическая и зонная структуры графена;
11. Линейный закон дисперсии. Эффективная масса графена;
12. Хиральность и парадокс Клейна, эффект Казимира.

### Список использованной литературы

1. Конструкционные материалы ядерных реакторов: Учебник для вузов / Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 704 с.
2. Прочность сплавов криогенной техники при электромагнитных воздействиях. – Киев: Наукова думка, 1990. – 160 с.
3. Трушин Ю.В. Физическое материаловедение. – С.-Пб.: Наука, 2000. – 286 с.
4. Стали и сплавы для высоких температур: Справ. изд. в 2-х кн. – М.: Металлургия, 1991. 832 с
5. Марочник сталей и сплавов / Под общ. ред. В.Г. Сорокина. – М.: Машиностр., 1989. – 640 с.
6. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник / Л.Н. Ларионов. – Киев: Наукова думка, 1985. – 438 с.
7. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 160 с.
8. Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 704 с.
9. Казаджан Л.Б. Магнитные свойства электротехнических сталей и сплавов. – М.: Наука и технология, 2000. – 224 с.
10. Кантин В.Г., Антошин Ю.Т., Чмеренко А.Н. Получение инструмента из порошковых быстрорежущих сталей. – Минск: БелНИИТИ, 1990. – 40 с.
- 11.Новиков И.И. Теория термической обработки материалов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
- 12.Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: Изд. Ин.Лит. 1963.
- 13.Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях: Пер. с англ. под ред. К. М. Салихова, М.: Мир, 1990. -330.
- 14.Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР: Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 478 с.
- 15.Дероум А. Современные методы ЯМР для химических исследований. - М.: Мир, 1984. — 400 с
16. Арефьев К.П., Воробьев С.А., Прокопьев Е.П. Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников. -М.: Энергоатомиздат, 1983. 88 с.
17. Sen P., Sen C. //J. Phys. 1974. Vol.C7. P.2776.
18. Гольданский В.И. Физическая химия позитронов и позитрония. -М.: Наука, 1968.
19. Brandt W., Reinheimer J. // Phys. Rev. 1970. Vol.B8. P.3104.
20. Родзевич А.П. Методы анализа и контроля веществ.-Томск. Изд. ТГУ, 2013. 311с.
- 21.Теоретические основы растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа наноматериалов. – Омск : Изд. Ом.ГТУ, 2019. – 116 с.
22. Кан Р.У. Становление материаловедения / Пер. с англ. – Н. Новгород: Изд. ННГУ

- им. Н.И. Лобачевского. 2011. – 619 с.
23. Абрамович М.Д., Вотинов С.Н., Иолтуховский А.Г. Радиационное материаловедение на АЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 136 с.
24. Герасимов В.В., Монахов А.С. Материалы ядерной техники. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 288 с.
25. Бескоровайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов: Учебник для вузов. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 704с.
26. Бескоровайный Н.М., Иолтуховский А.Г. Конструкционные материалы и жидкометаллические теплоносители. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 164 с
27. Гуревич А. Г. Г95 Физика твердого тела: Учеб, пособие для вузов / ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. — С-Пб.: Невский Диалект; БХВ-Петербург, 2004. — 320 с.: ил.
28. Конева Н. А. Природа стадий пластических деформаций. Соросовский образовательный журнал, № 10, 1998.
29. Матухин В.Л., Ермаков В.Л. Физика твердого тела. Изд. "Лань" . 2010. - 224с.
30. Физика твердого тела: Учебное пособие /Браун А.Г., Винке Е.Э., Краскина О.А. – М. : НИЦ ИНФРА-М, 2015. - 208 с.
31. Минаев, А. М. Термодинамика в материаловедении : учебное пособие. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 80 с
32. Голод В.М. Вычислительная термодинамика в материаловедении: учеб. пособие. – С-Пб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 217 с.
33. Боршевский А.Я. Физическая химия. Т.1. Общая химическая термодинамика. – М.: Инфра-М. 2013. -224 с.
34. Бондаренко Г.Г., Кабанова Т.А. Основы материаловедения. –М.: Инфра-М, 2015. -252 с.
35. Готтштайн Г., Золотовой, К. Н. Физико - химические основы материаловедения. . – С-Пб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 270 с.
36. Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов //ЖНХ, 1991. Т. 36. С. 3015-3037.
37. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. -М.: Наука, 1988. -296 с.
38. Амелинкс С. Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении. -М.: Металлургия, 1984. -502 с.
39. Jackson A.G. Handbook of Crystallography for Electron Microscopists and Others. New-York: Springer-Verlag, 1991. -210 p.
40. Эгертон Р.Ф. Физические принципы электронной микроскопии. –М.: Техносфера, 2010. -304 с.
41. Dyson D.J., Keown S.R. Interpretation of Electron Diffraction Patterns. Berlin: Springer, 1967. -188 p.
42. Dorset D. Structural electron crystallography. Berlin: Springer, 1995. -452 p.
43. Кристалл М. М. и др. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Москва: Техносфера, 2009. -208 с.

44. Reimer L. Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation. Berlin: Springer, 2009. -587 p.
45. Звонарев, С.В. 3-42 Основы математического моделирования: учебное пособие / С.В. Звонарев. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 112 с.
46. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов.- М.: Мир, 1972. -408 с
47. Гуртов В.А. Радиационные процессы в структурах металл - диэлектрик - полупроводник: уч. посо- бие / В.А. Гуртов. — Петрозаводск, 1988.— 96 с.
48. Синтез и свойства наночастиц, сплавов и композиционных наноматериалов на основе переходных металлов: коллект. моногр. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2017. – 644 с.
49. Криштал М. М. и др. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. - Москва: Техносфера, 2009. 208 с.
50. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ. – М.: Высшая школа, 1990. – 192с.
51. Девярых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. – М.: Наука, 1993. – 224 с.
52. Емельянов. В.С., Евстюхин А.И., Шулов В.А. Теория процессов получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 144 с
53. Калинин Б.А., Солонин М.И. Перспективные технологии получения и обработки материалов. – М.: МИФИ, 1999. – 52с.
54. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / Под ред. Калина Б.А. – М.: Круглый год, 2001. – 528 с.
55. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. – М.: Наука, 1999.
56. Новиков И.И. Теория термической обработки материалов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
57. Шматко О.А., Усов Ю.В. Структура и свойства металлов и сплавов: Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1987. – 584 с
58. Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. – М.: Наука, Физматлит, 1997. – 320с.
59. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. – М.: Наука, 1990. – 175с.
60. Машинное моделирование при исследовании материалов. /Под ред. Позднеева Д.Б. – М.: Мир, 1974. – 414с.
61. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике – М.: Мир, 1990. Т. 1. – 352с.
62. Габдрахманова Л.А., Мукашев К.М., Мурадов А.Д. Металлы, сплавы, композиты. – Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 530 с.
63. Мукашев К.М. Физика медленных позитронов и позитронная спектроскопия. – Алматы: Қазақ университеті. 2007. – 508 с.
64. Мукашев К.М. Структурные превращения в металлах и сплавах переходных групп. – Palmarium Academic Publishing, 2015. – 333 p.

65. Mukashev K.M., Umarov F.F., Shokanov A.K. Radiation-stimulated Bulk and Surface Effects in Materials. – Made in the USA Middletown, DE, 2018. – 232 p.
66. Yar-Mukhamedova G.Sh., Mussabek G., Mukashev K.M., Muradov A.D. Lectures on corrosion and metals protection. – Almaty: Qazaq Universiteti, 2021. – 120 p.
67. Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N., Ved' M. et al. Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 384, № 17. – P. 56–65.
68. Yar-Mukhamedova G.Sh., Shiderova R.M. et.al. Electrical Machinery. –Almaty: Qazaq University, 2019. – 308 p.
69. Yar-Mukhamedova G.Sh., Mukashev K.M., Umarov F.F. Radiation-stimulated bulk and surface effects in materials. – Almaty: Qazaq University, 2017. – 194 p.
70. Yar-Mukhamedova G.Sh., Muradov A.D., Mukashev K.M. Impact of silver metallization and electron irradiation on the mechanical deformation of polyimide films // Technical Physics. – 2015. – Vol. 60, № 9. – P. 1348–1352.
71. Мукашев К.М., Мурадов А.Д., Яр-Мухамедова Г.Ш. Способ получения нанокomпозиционных электролитических покрытий хром – углерод. – Патент № 3691. – Казахстан. Опубл. 10.11.2019.
72. Shokanov A.K., Umarov F.F., Mukashev K.M. Radiation-thermal effects in the single- and multicomponent materials. – Almaty, 2019. – 304 p.
73. Muradov A.D., Yar-Mukhamedova G.Sh., Mukashev K.M. Intensive plastic deformation influence on phase relations of cobalt nanocrystals // Journal of Nano and Electronic Physics. – 2020. – Vol. 69, № 2.
74. Мурадов А.Д., Яр-Мухамедова Г.Ш., Мукашев К.М. Методология выбора материалов. – Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 127 с.
75. Мұқашев Қ.М., Мұрадов А.Д., Яр-Мұхамедова Г.Ш. Металдардың коррозиясы және қорғау шаралары. – Алматы: Қазақ университеті, 2021. – 214 б.
76. Мұқашев Қ.М., Мұрадов А.Д., Яр-Мұхамедова Г.Ш. Электртехникалық материалдар мен жабдықтар. – Алматы. Қазақ университеті.2023. -203 б.
77. Кирсанов В. В., Трушин Ю. В. Облучение напряженных металлов //Природа, 1986, № 11, с. 69.
78. Моделирование на ЭВМ дефектов в металлах. Под ред. Ю.А. Осипьяна, составитель Ю. В. Трушин. -Л.: - Наука, 1990.
79. МОП-СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов. Сб. научных обзорных статей. пер. сангл. под ред. Р. А. Суриса. - М.: Радио и связь, 1988.
80. Экштайн В.  
Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твёрдого тела. - М.: Мир, 1995.
81. Орлов А. Н., Трушин Ю. В. Энергии точечных дефектов в металлах. - М.: Энергоатомиздат, 1983.
82. Кирсанов, В. В. Радиационные дефекты и связанные с ними эффекты // Соросовский образовательный журнал. Сер. физика. 2001. Т. 7, № 10. С. 88-94.

83. Казимиров В. Функциональные материалы: реальность и перспективы //Еженедельник: «Наука, содружество, прогресс». 2013. № 34 (4174).
84. Демидчик В.А. Функциональные материалы. –Брест: БрГУ имени А.С. Пушкина 2022. 130 с.
85. Крутогин Д.Г. Функциональные материалы электроники и технологии –М.: МИСИС. 2013. 98 с.
86. Демидчик А. В. Функциональные материалы. – Брест. БГУ им.Пушкина А.С. 2022. – 140 с.
87. Сироткин О.С. Материаловедение и технология конструкционных материалов. –Казань. КГЭУ.2008.-252с.
88. Канн Р.У. Становление материаловедения. – Н-Новгород: Изд.НГУ. 2011. 619 с.
89. Вас Г. С. Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы. - М.: Техносфера, 2014. 991 с.
- 90.Иванов, Л. И. Радиационная физика металлов и ее приложения. - М.: Интерконтакт Наука, 2002. 300 с.
91. Мукашев К.М., Мархабаева А.А., Яр-Мухамедова Г.Ш. Радиационное материаловедение. – Алматы:  
Изд. «Қазақ университеті», 2016. 316 с.
92. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. - Челябинск: Metallurgia, 1988.
93. Физическое материаловедение / под ред Калин Б.А. в 6-томах.-М.: 2008.
94. Михаленков В.С. Исследование электронной структуры металлов и сплавов с помощью позитронов // Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1988. С. 108–133.
- 95.Лотков А.И., Батулин А.А. Позитронная спектроскопия В2- соединений титана:  
электронная структура, точечные дефекты и мартенситные превращения.  
– Томск: Изд. НТЛ, 2004. – 232 с.
96. Петунин В. П. Теплоэнергетика ядерных установок. - М.: Атомиздат, 1960.
97. Левин В. Е. Ядерная физика и ядерные реакторы. 4-е изд. — М.: Атомиздат, 1979.
98. Вихман Э. Квантовая физика. Т.4. – М.; Наука. 1977. 414 с.
99. Фейнман Ричард Радость познания. –М.; Изд. АСТ. 346 с.
100. Металлы, электроны, решетка. –Киев: Наукова Думка. 1975. 440 с.
101. Уорден К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции. – М.: Техносфера. 223 с.
102. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Технофера. 144 с.