

*Серия «Высшее образование»*

А. А. Черепяхин, Т. И. Балькова, А. А. Смолькин

# **Электротехническое и конструкционное материаловедение**

*Рекомендовано Федеральным государственным автономным учреждением «Федеральный институт развития образования» (ФГАУ «ФИРО») в качестве учебника для использования в учебном процессе образовательных учреждений, реализующих программы высшего образования по направлениям подготовки бакалавров*

*13.03.01 Теплоэнергетика и теплотехника,*

*13.03.02 Электроэнергетика и электротехника,*

*13.03.03 Энергетическое машиностроение (Протокол заседания Экспертного совета по профессиональному образованию ФГАУ «ФИРО» от «23» июня 2016 г. № 6, рецензия № 223 от «27» июня 2016 г.)*

Ростов-на-Дону

«Феникс»

2017

УДК 620.20:621.3(075.8)  
ББК 31.23я73  
КТК 230  
Ч-46

к.т.н., доц. кафедры оборудования и технологии сварочного производства Московского политехнического ун-та *А.А. Черепяхин*;  
к.т.н., доц. кафедры материаловедения Московского политехнического ун-та *Т.И. Балькова*;  
к.т.н., проф. кафедры оборудования и технологии сварочного производства Московского политехнического ун-та *А.А. Смолькин*

**Черепяхин А.А.**

Ч-46 Электротехническое и конструкционное материаловедение : учебник / А.А. Черепяхин, Т.И. Балькова, А.А. Смолькин. — Ростов н/Д : Феникс, 2017. — 349, [1] с. — (Высшее образование).

ISBN 978-5-222-27669-3

Учебник предназначен для студентов направления подготовки бакалавриата 13.03.02 «Электроэнергетика и электротехника» укрупненной группы направлений 13.00.00 «Электро- и теплоэнергетика».

В книге подробно рассмотрены виды и свойства конструкционных и электротехнических материалов (диэлектрики, полупроводники, проводники и т.д.), технологические процессы их производства и их применение как компонентов электроэнергетического, электротехнического и радиоэлектронного оборудования, теоретические и практические вопросы воздействия на их структуру и свойства различных факторов (температурных, силовых, физико-химических). Материал учебника подготовлен в соответствии с требованием федерального государственного образовательного стандарта преподавания дисциплины «Электротехническое и конструкционное материаловедение».

Издание может быть полезно студентам направлений 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника», 13.03.03 «Энергетическое машиностроение», а также студентам машиностроительных вузов конструкторских и технологических направлений.

УДК 620.20:621.3(075.8)  
ББК 31.23я73

ISBN 978-5-222-27669-3

© Черепяхин А.А., Балькова Т.И.,  
Смолькин А.А.: текст, 2016  
© ООО «Феникс»: оформление, 2016

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В учебнике рассмотрены строение, основные свойства различных видов электро- и радиоконструкционных материалов. Подробно описано кристаллическое строение металла, процессы кристаллизации, пластической деформации и рекристаллизации. Описаны фазы, образующиеся в сплавах, диаграммы состояния и современные конструкционные материалы. Большое внимание уделено теории и технологии термической обработки. Даны практические рекомендации по выбору способа и режима термической и химико-термической обработок.

Материалы, представленные в учебнике, подготовлены на основе рабочих программ дисциплины «Электротехническое и конструкционное материаловедение» в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки бакалавриата 13.03.02 «Электроэнергетика и электротехника».

Настоящее пособие будет полезно студентам при овладении общими (ОК) и профессиональными (ПК) компетенциями:

— способности к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения (ОК-1);

— готовности к самостоятельной, индивидуальной работе, принятию решений в рамках своей профессиональной компетенции (ОК-7);

— способности демонстрировать базовые знания в области естественнонаучных дисциплин и готовности использовать основные законы в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-2);

— способности использовать технические средства для измерения и контроля основных параметров технологического процесса;

— готовности обосновывать технические решения при разработке технологических процессов и выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-21);

— способности выполнять экспериментальные исследования по заданной методике, обрабатывать результаты экспериментов (ПК-44).

Учебник состоит из введения, семнадцати глав, к каждой из которых даны контрольные вопросы, а также глоссария и списка литературы.

Издание может быть полезно студентам направлений подготовки бакалавриата 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника», 13.03.03 «Энергетическое машиностроение», а также студентам машиностроительных вузов конструкторских и технологических направлений.

## Введение

**Материаловедение** — комплексная наука, изучающая внутреннее строение и свойства материалов и закономерности их изменения под воздействием внешних факторов: тепловых, механических, химических, электромагнитных радиоактивных. Теоретической основой материаловедения являются физика и химия твердого тела.

Многие современные изделия работают в неблагоприятных условиях (повышенные скорости взаимных перемещений; высокая влажность, агрессивная внешняя среда; повышенный температурный режим...). При этом к изделиям предъявляются высокие требования по безотказности работы. Все это требует увеличения эксплуатационных характеристик материалов, что во многом определяется крупными достижениями в теории и практике материаловедения. В настоящее время широкое применение нашли новые высокопрочные металлические материалы различного назначения, композиционные материалы, материалы с особыми свойствами (полупроводники и жидкие кристаллы, сверхпроводники, аморфные сплавы), одновременно совершенствовались способы упрочнения деталей термической и химико-термической обработками.

Машиностроительные материалы можно условно разделить на группы конструкционных, строительных, электротехнических и других материалов. Каждая группа, в свою очередь, подразделяется на подгруппы по следующим признакам: строение, химический состав, эксплуатационные и (или) технологические свойства.

По строению конструкционные материалы можно разделить на 2 группы: однородные и неоднородные материалы. В группу однородных входят металлические и неметаллические

материалы. В группу неоднородных — композиционные и порошковые (рис. 1).

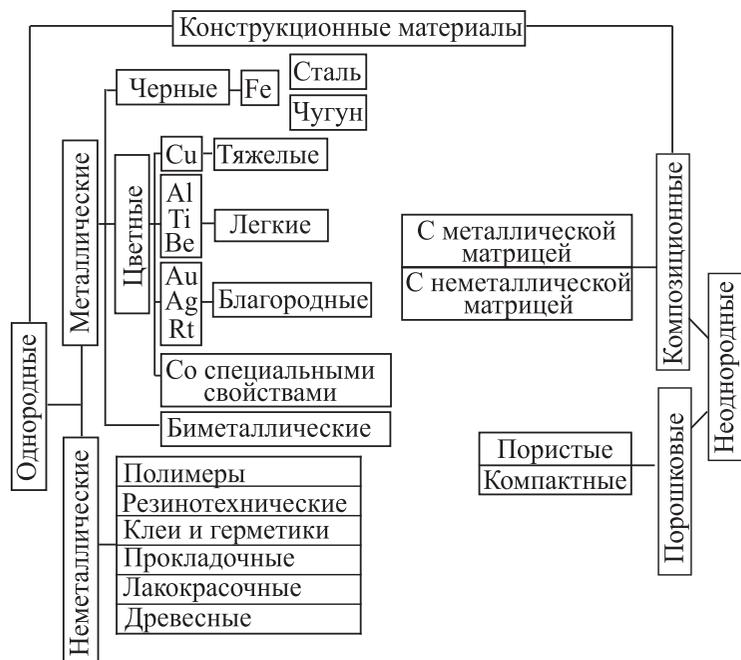


Рис. 1. Основные виды конструкционных материалов

В зависимости от вида основного металла различают металлические черные (основа — железо), цветные (основа — медь, алюминий, цинк, магний, никель, титан, бериллий и т. д.) и биметаллические материалы. Среди неметаллических материалов различают полимеры (пластмассы) и резиновые материалы; клеи и герметики; лакокрасочные (пленочные), древесные и прокладочные материалы. В зависимости от вида основы (матрицы) различают композиционные материалы с металлической и неметаллической матрицей. Порошковые материалы подразделяются на пористые и компактные.

Из всех описанных в Периодической системе Д.И. Менделеева химических элементов более 80 являются металлами и обладают такими характерными для металлов свойствами, как высокая пластичность, ковкость, высокие тепло- и электропроводность, положительный температурный коэффициент электрического сопротивления (многие металлы обладают сверхпроводимостью при температурах близких к  $-273^{\circ}\text{C}$ ), хорошая отражающая способность. Эти свойства обусловлены наличием свободно перемещающихся электронов в кристаллической решетке. Более высокими техническими свойствами обладают не чистые металлы, а их соединения с металлами и неметаллами — сплавы, которые по составу и строению бывают разными (механическая смесь, твердый раствор или интерметаллическое соединение), но сохраняют важнейшие свойства металлов и называются металлическими материалами.

Примером широкого использования сплавов являются сталь — сплав железа с углеродом (добавки Mn, Cr, Ni, Si, P, S); бронза — сплав меди, обычно с оловом, алюминием, бериллием, кремнием, свинцом и другими элементами, за исключением цинка и никеля; латунь — сплав меди с цинком (добавки: Zn, Mn, Al, Pb, Si); мельхиор, нейзильбер — сплавы меди с никелем; дюралюминий — сплав алюминия с медью (3...5%), марганцем (около 1%), магнием (около 1%); амальгамы — сплавы металлов, содержащих ртуть.

**Электротехническими** называют материалы (ЭТМ), используемые в технике с учетом свойств и характеристик в электромагнитном поле (как отдельно электрического или магнитного полей, так и их совокупности).

ЭТМ классифицируют по характеру взаимодействия с электрическим или магнитным полем (рис. 2).



Рис. 2. Основные виды электротехнических материалов

В соответствии с ГОСТ Р 52002–2003 «Электротехника. Термины и определения основных понятий» электротехнические материалы по характеру взаимодействия с внешним электрическим полем подразделяются на проводниковые, полупроводниковые и диэлектрические.

**Проводником** называют вещества, основным электрическим свойством которых является высокая электропроводность.

Электропроводность определяется как свойство вещества проводить под действием не изменяющегося во времени электрического поля не изменяющийся во времени электрический ток. Характеристиками электропроводности являются удельная электрическая проводимость  $\gamma$ , измеряемая в см/м, и обратная ей величина — удельное электрическое сопротивление  $\rho$ , измеряемое в Ом·м или, чаще, в мкОм·м. Из всех проводниковых материалов минимальным удельным сопротивлением обладает серебро — 0,016 мкОм·м. По наиболее широко распространенной градации считается, что удельное сопротивление проводников при нормальной температуре лежит в пределах от 0,016 до 10 мкОм·м.

**Полупроводниковыми** называются материалы, основным электрическим свойством которых является сильная зависимость электропроводности от воздействия внешних

факторов (например, от температуры, давления или освещенности). Их удельное электрическое сопротивление лежит в пределах от  $10^{-5}$  до  $10^7$  Ом·м.

**Диэлектрики** — вещества, основным электрическим свойством которых является способность поляризоваться в электрическом поле. Поляризация заключается в ограниченном смещении или в ориентации связанных зарядов, что приводит к возникновению в диэлектрике внутреннего электрического поля, направленного в сторону, противоположную внешнему полю. При поляризации электрический момент некоторого объема вещества становится отличным от нуля. Удельное электрическое сопротивление диэлектрических материалов более  $10^7$  Ом·м.

По характеру взаимодействия с магнитным полем ЭТМ подразделяются на магнитные и немагнитные.

**Немагнитные** материалы не взаимодействуют с магнитным полем, т. е. не приобретают магнитных свойств при воздействии на них магнитного поля.

**Магнитные** материалы обладают способностью намагничиваться и нашли особенно широкое применение в технике благодаря их магнитным свойствам. Большинство электротехнических материалов можно отнести к слабомагнитным или практически немагнитным. Однако и среди магнетиков следует различать проводящие, полупроводящие и практически непроводящие, что определяет частотный диапазон их применения.

**Глава 1****Основные сведения  
о строении веществ****1.1. Строение атома****Модель Томсона**

В античные времена ученые и философы считали, что на Земле и в космосе не существует ничего меньшего по размеру, чем атом. В 1897 году английский физик Джон Томсон показал, что атом не является минимальной частицей, в его состав входят частицы, имеющие гораздо меньший размер. Ученый вычислил их массу и доказал, что частицы имеют отрицательный электрический заряд, являющийся их неотъемлемой частью. Позднее эти частицы назвали электронами. Томсон предложил первую в мире модель строения атома (так называемую модель пудинга): атом — это сгусток положительно заряженной материи, в которой равномерно распределены отрицательно заряженные электроны. Модель хорошо объясняла общую нейтральность атомов, так как противоположные заряды уравнивают друг друга. Оставался открытым вопрос о том, что является положительно заряженной материей.

**Модель Резерфорда**

В 1911 году Эрнест Резерфорд провел серию экспериментов по рассеиванию альфа-частиц на золотой фольге и обнаружил, что в атоме присутствуют положительно

заряженные частицы. Экспериментальные данные позволили Резерфорду предположить следующее строение атома: в центре расположено положительно заряженное ядро, а вокруг ядра по определенным траекториям-орбитам вращаются отрицательно заряженные электроны. В модели атома Резерфорда прослеживается аналогия с движением планет Солнечной системы вокруг Солнца, поэтому модель была названа планетарной. Недостатком планетарной модели была ее несовместимость с законами классической физики. Если электроны движутся вокруг ядра, как планеты вокруг Солнца, то их движение ускоренное, и, следовательно, по законам классической электродинамики они должны были бы излучать электромагнитные волны, терять энергию и падать на ядро. При этом атом должен давать излучение с непрерывным (сплошным) спектром частот. Но практика опровергает эти умозаключения: атомы являются устойчивыми системами, и спектр излучения атома является линейчатым (дискретным).

**Полуквантовая модель Бора**

В 1913 году датский физик Нильс Бор ввел идеи квантовой теории в ядерную модель атома Резерфорда и разработал теорию атома водорода, которая подтвердилась всеми известными тогда опытами. Бор сформулировал в виде постулатов основные положения новой теории, которые налагали лишь некоторые ограничения на допускаемые классической физикой движения. Однако последовательной теории атома Бор не дал. В основе теории Бора лежат два постулата.

Первый постулат Бора (постулат стационарных состояний): атомная система может находиться только в особых стационарных, или квантовых, состояниях, каждому из которых соответствует определенная энергия  $E_n$ . В стационарном состоянии атом не излучает. Согласно первому постулату Бора атом характеризуется системой энергетических

уровней, каждый из которых соответствует определенному стационарному состоянию (рис. 1.1).

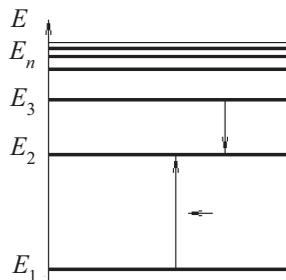


Рис. 1.1. Энергетические уровни атома и условное изображение процессов поглощения и испускания фотонов

Механическая энергия электрона, движущегося по замкнутой траектории вокруг положительно заряженного ядра, отрицательна. Поэтому всем стационарным состояниям соответствуют значения энергии  $E_n < 0$ . При  $E_n \geq 0$  электрон удаляется от ядра, т. е. происходит ионизация. Величина  $E_1$  называется энергией ионизации. Состояние с энергией  $E_1$  называется основным состоянием атома.

Второй постулат Бора (правило частот) формулируется следующим образом: при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией  $E_n$  в другое стационарное состояние с энергией  $E_m$  излучается или поглощается квант (фотон), энергия которого равна разности энергий стационарных состояний:

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m; \quad (1.1)$$

где  $h$  — постоянная Планка.

Постоянная  $h$  является универсальной мировой постоянной, называется также квантом действия, имеет размерность действия (энергии, умноженной на время) и равна  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с. В теории чаще используется величина:

$$\hbar = h/2\pi = 1,0545919 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с},$$

которую также называют редуцированной (иногда рационализированной или приведенной) постоянной Планка или постоянной Дирака.

Существование уровней энергии в атомах было непосредственно подтверждено опытами Франка–Герца (1913–1914 годы), в которых установлено, что электроны, бомбардирующие газ, теряют при столкновении с атомами только определенные порции энергии, равные разности энергетических уровней атома.

### Корпускулярно-волновой дуализм элементарных частиц

В 1924 году де Бройль, пытаясь найти объяснение постулированным Бором условиям квантования атомных орбит, выдвинул гипотезу о всеобщности корпускулярно-волнового дуализма. Согласно де Бройлю каждой частице, независимо от ее природы, следует поставить в соответствие волну, длина которой  $\lambda$  связана с импульсом частицы  $p$  соотношением  $\lambda = h/p$ . Для частиц не очень высокой энергии ( $V$  меньше скорости света)

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot V}, \quad (1.2)$$

где  $V$  — скорость частицы;  $m$  — масса частицы;  $h$  — постоянная Планка.

Следовательно, длина волны де Бройля тем меньше, чем больше масса частицы и ее скорость. Например, частице с массой в 1 г, движущейся со скоростью 1 м/с, соответствует длина волны де Бройля около  $10^{-30}$  м, что лежит за пределами доступной наблюдению области. Поэтому волновые свойства несущественны в механике макроскопических тел и не проявляются у окружающих нас тел, будь то пылинки,

летающая пуля или брошенный камешек. Для электронов, ускоренных разностью потенциалов, например 100 вольт, и обладающих энергией  $E = 100 \text{ эВ}$  ( $1,6 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}$ ) длина волны  $\lambda = \frac{h \cdot C}{E} \approx 10^{-10} \text{ м}$ , что соответствует размеру атома. Поэтому волновые свойства электронов должны проявиться, например, при их рассеянии на упорядоченной системе атомов кристалла, играющего роль дифракционной решетки.

В 1927 году К. Дэвиссон и Л. Джермер впервые наблюдали дифракцию электронов. Позднее волновые свойства были обнаружены и у других частиц и справедливость формулы де Бройля была подтверждена экспериментально. Причем волновые свойства можно обнаружить только у частиц, размер которых меньше или соизмерим с их длиной волны (элементарных частиц, атомов, молекул, атомных ядер), такие частицы принято называть микрочастицами или микрообъектами. Частицы больших размеров относят к макрообъектам.

Поскольку всем микрообъектам присущи и корпускулярные, и волновые свойства, то, очевидно, любую из этих «частиц» нельзя считать ни частицей, ни волной в классическом понимании этих слов. Возникла необходимость создания теории, в которой волновые и корпускулярные свойства материи выступали бы не как исключаящие, а как взаимно дополняющие друг друга. Окончательное формирование такой теории, как последовательная физическая теория с ясными основами и стройным математическим аппаратом, произошло к 1927 году, а теория получила название волновой, или квантовой, механики.

### Квантовая теория строения атома

В основе современной теории атома лежит квантовая механика – теория, устанавливающая способ описания и законы движения микрочастиц (элементарных частиц,

атомов, молекул, атомных ядер) и их систем (например, кристаллов), а также связь величин, которые характеризуют частицы и системы, с физическими величинами, измеряемыми опытным путем. В квантовой механике доказывается, что к микрочастице нельзя применять понятие траектории, но можно сказать, что частица находится в данном объеме пространства с некоторой вероятностью  $P$ . Уменьшая объем, мы будем уменьшать вероятность обнаружить частицу в нем. Вероятностное описание траектории (или положения) частицы приводит к тому, что импульс и, следовательно, скорость частицы могут быть определены.

Нельзя говорить о длине волны в данной точке пространства, и отсюда следует, что если мы точно задаем координату  $X$ , то мы ничего не сможем сказать о импульсе частицы, так как  $p = h/\lambda$ . Только рассматривая протяженный участок  $\Delta X$ , мы сможем определить импульс частицы. Чем больше  $\Delta X$ , тем точнее  $\Delta p$ , и наоборот, чем более определенным является импульс частицы, тем менее определенно ее положение (координата). Не существует такого состояния, в котором координата и импульс имеют одновременно точные значения. Математическое выражение этого принципа было сформулировано Гейзенбергом в виде неравенства  $\Delta X \cdot \Delta p \geq h/2$  и носит название соотношения неопределенностей Гейзенберга: произведение неопределенностей значений двух сопряженных величин не может быть по порядку величины меньше постоянной Планка. Под неопределенностями  $\Delta p$  и  $\Delta X$  понимаются дисперсии, т. е. среднеквадратичные отклонения импульса и координаты от их средних значений. Масштаб неопределенностей этих величин задается постоянной Планка  $h$ , в этом заключен важный смысл этой мировой постоянной. Если неопределенности, связанные соотношением Гейзенберга, можно считать в данной задаче малыми и пренебречь ими, то движение частицы будет описываться законами классической механики (как движение

по определенной траектории). Таким образом, соотношение неопределенностей является квантовым ограничением применимости классической механики к микрообъектам. Соотношение неопределенностей позволяет также понять устойчивость молекул и оценить их размеры и минимальную энергию, объясняет существование вещества, которое ни при каких температурах не превращается при нормальном давлении в твердое состояние (гелий), дает качественное представление о структуре и размерах ядра и т. д.

Классическая механика позволяет достоверно предсказывать события, если абсолютно точно заданы начальные условия, т. е. положения и скорости всех образующих систему частиц. Если же начальные условия заданы не точно, а с некоторой степенью неопределенности, то и предсказания будут содержать неопределенности, т. е. носить в той или иной степени вероятностный характер. Квантовая механика предсказывает вероятность различных процессов при описании микрочастиц — это важнейшая отличительная особенность квантовой теории. Волны де Бройля в квантовой механике рассматриваются как волны вероятности, т. е. вероятность обнаружить частицу в различных точках пространства меняется по волновому закону. Немецкий физик М. Борн в 1926 году дал вероятностное толкование волновой функции: не она сама, а квадрат ее модуля  $|\Psi|^2$  определяет плотность вероятности нахождения частицы в окрестности некоторой точки в данный момент времени. Таким образом, физический смысл имеет не сама пси-функция, а квадрат ее модуля, которым определяется интенсивность волн де Бройля. Если частица находится в конечном объеме  $V$ , то возможность обнаружить ее в этом объеме равна 1 (достоверное событие).

Волновая функция  $\Psi$  является основной характеристикой состояния микрообъектов. Например, среднее расстояние электрона от ядра  $r_{\text{ср}}$  вычисляется по формуле:

$$r_{\text{ср}} = \int_{-\infty}^{\infty} r |\Psi|^2 dV. \quad (1.3)$$

Данный интеграл вычисляется по всему бесконечному пространству, т. е. по координатам  $X, Y, Z$  от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

Для описания изменения во времени состояния микрообъектов, характеризующихся волновой функцией, используется уравнение Шредингера. Если известна волновая функция  $\Psi$  в начальный момент времени, то, решая уравнение Шредингера, можно найти  $\Psi$  в любой последующий момент времени  $t$ . Существует несколько форм этого уравнения; для трехмерного пространства зависящее от времени уравнение Шредингера принимает вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + E_p(x, y, z) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (1.4)$$

где  $m$  — масса частицы,  $E_p(x, y, z)$  — потенциальная энергия в точке  $(x, y, z)$ ;  $i$  — мнимый коэффициент, благодаря которому оно может иметь и периодические решения.

Уравнение Шредингера не выводится, а постулируется методом аналогии с классической оптикой на основе обобщения экспериментальных данных и предназначено для частиц без спина, движущихся со скоростями, много меньшими скорости света. Подобно тому, как обычное уравнение волновой функции описывает распространение, например, ряби по поверхности воды, уравнение Шредингера описывает распространение волны вероятности нахождения частицы в заданной точке пространства. Пики этой волны (точки максимальной вероятности) показывают, в каком месте пространства скорее всего окажется частица.

Решение волнового уравнения Шредингера оказалось наиболее удобным методом описания электронного строения атома. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Решениями уравнения

Шредингера являются волновые функции. Для одноэлектронной системы (атома водорода) выражение для потенциальной энергии электрона имеет простой вид:

$$E_p = \frac{-e^2}{r} \quad (1.5)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $r$  — расстояние от электрона до ядра.

В этом случае уравнение Шредингера имеет точное решение, причем в ходе решения волнового уравнения вводятся целые числа — так называемые квантовые числа (главное  $n$ , орбитальное  $l$  и магнитное  $m_l$ ), они служат для описания состояний квантово-химической системы.

Геометрическим образом одноэлектронной волновой функции является атомная орбиталь. Она представляет собой область пространства вокруг ядра атома, в которой высока вероятность обнаружения электрона (обычно выбирают значение вероятности 90...95%). Это слово происходит от латинского «орбита» (путь, колея), но имеет другой смысл, не совпадающий с понятием траектории (пути) электрона вокруг атома, предложенным Н. Бором для планетарной модели атома. Контуры атомной орбитали — это графическое отображение волновой функции, полученной при решении волнового уравнения для одного электрона. Следовательно, каждая атомная орбиталь характеризуется набором из трех квантовых чисел: главного  $n$ , орбитального  $l$  и магнитного  $m_l$ .

Главное квантовое число  $n$  характеризует энергию атомной орбитали. Оно может принимать любые положительные целочисленные значения. Чем больше значение  $n$ , тем выше энергия и больше размер орбитали. Уровни энергии с определенными значениями  $n$  иногда обозначают буквами  $K, L, M, N...$  (для  $n = 1, 2, 3, 3...$ ). Решение уравнения Шредингера для атома водорода дает следующее выражение для энергии электрона:

$$E = \frac{-2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2} = -\frac{1312,1}{n^2}, \text{ кДж/моль.} \quad (1.6)$$

Орбитальное квантовое число  $l$  характеризует энергетический подуровень. Атомные орбитали с разными орбитальными квантовыми числами различаются энергией и формой. Для каждого  $n$  разрешены целочисленные значения  $l$  от 0 до  $(n-1)$ . Значения  $l = 0, 1, 2, 3...$  соответствуют энергетическим подуровням  $s, p, d, f$ . Форма  $s$ -орбиталей сферическая,  $p$ -орбитали напоминают гантели,  $d$ - и  $f$ -орбитали имеют более сложную форму.

Магнитное квантовое число  $m_l$  отвечает за ориентацию атомных орбиталей в пространстве. Для каждого значения  $l$  магнитное квантовое число  $m_l$  может принимать целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$  (всего  $2l + 1$  значений). Например,  $s$ -орбитали ( $l = 0$ ) могут быть ориентированы только одним способом ( $m_l = 0$ ),  $p$ -орбитали ( $l = 1$ ) могут быть ориентированы тремя способами ( $m_l = -1, 0, +1$ ), а для  $d$ -орбиталей  $m_l$  может принимать пять значений.

Электрон, занимающий определенную орбиталь, характеризуется тремя квантовыми числами, описывающими эту орбиталь, и четвертым квантовым числом  $m_s$ , которое характеризует спин электрона — одно из свойств (наряду с массой и зарядом) этой элементарной частицы. Спин — собственный магнитный момент количества движения элементарной частицы. Хотя это слово по-английски означает «вращение», спин не связан с каким-либо перемещением частицы, а имеет квантовую природу. Спин электрона может принимать значения  $+1/2$  и  $-1/2$ .

Точное решение уравнения Шредингера удается найти лишь в редких случаях, например, для атома водорода и гипотетических одноэлектронных ионов, таких как  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ . Атом следующего за водородом элемента — гелия — состоит из ядра и двух электронов, каждый из которых притягивается к обоим ядрам и отталкивается от другого электрона. Уже в этом случае волновое уравнение не имеет точного решения.

Поэтому большое значение имеют различные приближенные методы. С помощью таких методов удалось установить электронное строение атомов всех известных элементов. Эти расчеты показывают, что орбитали в многоэлектронных атомах не сильно отличаются от орбиталей атома водорода (эти орбитали называют водородоподобными). Главное отличие — некоторая сжатость орбиталей из-за большего заряда ядра.

Заселение атомных орбиталей для многоэлектронного атома в основном (то есть энергетически наиболее выгодном) состоянии происходит в соответствии с определенными правилами.

*Принцип минимума энергии* определяет порядок заселения атомных орбиталей, имеющих различные энергии. Согласно принципу электроны занимают в первую очередь орбитали, имеющие наименьшую энергию.

*Принцип Паули* ограничивает число электронов, которые могут находиться на одной орбитали. Согласно принципу на любой орбитали может находиться не более двух электронов, и то лишь в том случае, если они имеют противоположные спины (неодинаковые спиновые числа). Поэтому в атоме не должно быть двух электронов с одинаковыми четырьмя квантовыми числами ( $n, l, m_l, m_s$ ).

*Правило Гунда (Хунда)* определяет порядок заселения электронами орбиталей, имеющих одинаковую энергию. Согласно правилу заселение орбиталей, относящихся к одному и тому же энергетическому подуровню, начинается одиночными электронами с параллельными (одинаковыми по знаку) спинами, и лишь после того как одиночные электроны займут все орбитали, может происходить окончательное заселение орбиталей парами электронов с противоположными спинами. В результате суммарный спин (и сумма спиновых квантовых чисел) всех электронов в атоме будет максимальным.

## 1.2. Строение ядра

Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов, эти элементарные частицы относятся к классу адронов. Адроны представляют собой «тяжелые» частицы с массой, значительно превышающей массу электрона. Это наиболее многочисленная группа элементарных частиц, они участвуют в сильном, слабом и электромагнитном взаимодействиях.

Сильное взаимодействие вызывает процессы, протекающие с наибольшей, по сравнению с другими процессами, интенсивностью, и приводит к самой сильной связи элементарных частиц. Именно оно обуславливает связь протонов и нейтронов в ядрах атомов. В основе электромагнитного взаимодействия лежит связь частиц с электромагнитным полем. Обусловленные им процессы менее интенсивны, чем процессы сильного взаимодействия, а порождаемая им связь частиц заметно слабее. Электромагнитное взаимодействие, в частности, ответственно за связь электронов с ядрами и связь атомов в молекулах. Слабое взаимодействие вызывает очень медленно протекающие процессы с элементарными частицами, в том числе распады квазистабильных частиц, время жизни большинства которых лежит в диапазоне  $10^{-6} \dots 10^{-14}$  с. Кроме того, все элементарные частицы обладают гравитационным взаимодействием. Электроны участвуют только в электромагнитном и слабом взаимодействиях, поэтому относятся к другому классу элементарных частиц — лептонов.

В настоящее время считается, что протон и нейтрон не являются фундаментальными частицами, а состоят из кварков. Кварки — бесструктурные, точечные частицы; это проверено вплоть до масштаба примерно  $5 \cdot 10^{-18}$  м, что в 20 тысяч раз меньше размера протона. Кварки обладают электрическим зарядом, кратным  $e/3$ , одиночный кварк не может удалиться на какое-либо существенное расстояние от других кварков, а значит, кварки не могут наблюдаться

в свободном виде. Известно 6 разных «сортов» (чаще говорят — «ароматов») кварков. Каждому кварку соответствует антикварк с противоположными квантовыми числами.

С повышением энергии ускорителей стало возможным выбить отдельный кварк из адрона в высокоэнергетическом столкновении. Кварковая теория давала четкие предсказания, как должны были выглядеть результаты таких столкновений — в виде струй. Такие струи действительно наблюдались в эксперименте. Если бы протон ни из чего не состоял, то струй бы заведомо не было. При столкновениях протонов с высокими энергиями экспериментально наблюдается аннигиляция кварка одного протона с антикварком другого протона.

### 1.3. Создание единой теории строения микромира

В конце 1990-х годов физикам удалось разработать Стандартную модель (СМ), которая объединяет три из четырех фундаментальных взаимодействий — сильное, слабое и электромагнитное. Гравитационное взаимодействие по-прежнему описывают в терминах общей теории относительности (ОТО). Таким образом, в настоящее время фундаментальные взаимодействия описываются двумя общепринятыми теориями: ОТО и СМ. Их объединения пока достичь не удалось из-за трудностей создания теории квантовой гравитации. СМ не может считаться окончательной теорией элементарных частиц, она должна быть частью некоторой более глубокой теории строения микромира.

Для дальнейшего объединения фундаментальных взаимодействий в одной теории используются различные подходы: теория струн, получившая свое развитие в М-теории (теории бран), теория супергравитации, петлевая квантовая

гравитация и другие. Теория струн основана на гипотезе о том, что все элементарные частицы и их фундаментальные взаимодействия возникают в результате колебаний и взаимодействий ультрамикроскопических квантовых струн на масштабах порядка планковской длины  $10^{-34}$  м, т. е. струна может вибрировать различными способами, и каждый способ ее вибрации генерирует отдельную элементарную частицу.

Все эти теории имеют внутренние противоречия, и ни у одной из них нет экспериментального подтверждения. Проблема в том, что для проведения соответствующих экспериментов нужны энергии, недостижимые на современных ускорителях заряженных частиц. Чтобы провести эксперименты, которые ранее были невозможны, и был построен Большой адронный коллайдер (БАК), который, вероятно, подтвердит или опровергнет часть этих теорий. БАК — ускоритель заряженных частиц на встречных пучках, предназначенный для разгона протонов и тяжелых ионов (ионов свинца) и изучения продуктов их соударений. Ускоритель расположен в том же туннеле, который прежде занимал Большой электрон-позитронный коллайдер. Туннель с длиной окружности 26,7 км проложен под землей на территории Франции и Швейцарии. Глубина залегания туннеля — от 50 до 175 метров, причем кольцо туннеля наклонено примерно на 1,4% относительно поверхности земли. Для удержания, коррекции и фокусировки протонных пучков используются 1624 сверхпроводящих магнита, общая длина которых превышает 22 км. Магниты работают при температуре 1,9 К ( $-271$  °С), что немного ниже температуры перехода гелия в сверхтекучее состояние. Кинетическая энергия всех сгустков адронов в БАКе при полном его заполнении сравнима с кинетической энергией реактивного самолета, хотя масса всех частиц не превышает нанограмма и их даже нельзя увидеть невооруженным глазом. Такая энергия достигается за счет скорости частиц, близкой к скорости света. Скорость

протонов с энергией 7 ТэВ всего на 3 метра в секунду меньше, чем скорость света.

От строения атома зависят его радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и другие параметры атома. Электронные оболочки атомов определяют оптические, электрические, магнитные, а главное — химические свойства атомов и молекул, а также большинство свойств твердых тел.

### Контрольные вопросы

1. Чем отличаются модели строения атома Томсона и Резерфорда?
2. В чем суть постулата стационарных состояний Бора?
3. В каких явлениях находит отражение корпускулярно-волновой дуализм элементарных частиц?
4. Почему не проявляются волновые свойства у макроскопических тел?
5. Сформулируйте соотношение неопределенностей Гейзенберга.
6. Для чего в квантовой механике используется уравнение Шредингера?

## Типы химических связей

### 2.1. Химическая связь

Теория химической связи объясняет, почему атомы объединяются в молекулы или молекулярные соединения, и позволяет сравнивать устойчивость этих частиц.

**Химическая связь** — межатомное взаимодействие, при котором происходит перестройка электронных оболочек, связывающихся атомов. Связь осуществляется либо путем перехода одного или нескольких электронов одного атома к другому (ионная или электровалентная химическая связь), либо обобществлением электронов парой (группой) атомов (ковалентная или гомеоплярная). Деление химической связи по механизму ее осуществления на ионную и ковалентную условно, так как реально в большинстве молекул связь носит смешанный характер.

Устойчивость образующейся системы атомов (молекулы) объясняется тем, что ее энергия меньше суммарной энергии свободных атомов; разность этих энергий, называемая энергией химической связи, обычно  $\sim 200 \dots 1000$  кДж/моль ( $2 \dots 10$  эВ).

В образовании химической связи участвуют внешние, самые подвижные электроны атомов; электроны внутренних, полностью заполненных электронных оболочек в этом процессе практически не принимают участие, на их поведении вступление атома в химическую связь сказывается слабо. Химическая связь обусловлена электромагнитным взаимодействием атомов, однако в рамках классической

электродинамики достаточно точно ее описать нельзя, поскольку молекула — квантовая система и подчиняется законам квантовой механики.

## 2.2. Ионная химическая связь

Ионная химическая связь характерна для солей, оснований и многих других соединений, молекулы которых представляют собой совокупность положительного и отрицательного ионов, связанных электростатическими силами притяжения. В 1916 году В. Коссель предложил классическую теорию ионной связи, которая объяснила многие ее особенности. В этой теории использовались некоторые квантовые представления о строении атома. Так, в ней постулировалось, что образование ионов при ионной связи происходит таким образом, чтобы ионы имели более устойчивую электронную конфигурацию, близкую к конфигурации атомов инертных газов. Такая перестройка должна быть связана с выделением энергии и, следовательно, с повышением устойчивости системы.

Атомы металлов, имеющие во внешней электронной оболочке, как правило, один, два или три валентных электрона, отдают их атому неметалла, у которого до заполнения внешней электронной оболочки не хватает одного, двух или трех электронов. В таком процессе образуются два иона с полностью заполненными внешними электронными оболочками. Ионная связь — очень прочная химическая связь, образующаяся между атомами с большой разностью ( $>1,5$  по шкале Полинга) электроотрицательностей, при которой общая электронная пара переходит преимущественно к атому с большей электроотрицательностью. Это притяжение ионов как разноименно заряженных тел. Примером может служить соединение CsF, в котором «степень ионности» составляет 97%. Ионная связь — крайний случай поляризации ковалентной полярной связи.

Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, поэтому об ионной связи говорят как о ненаправленной. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Вот почему ионная связь является ненасыщенной. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами кристалла. Поэтому «молекулой» ионного соединения следует считать весь кристалл.

## 2.3. Ковалентная химическая связь

**Ковалентной** называют такой тип химической связи, при образовании которой происходит обобществление электронов связываемых атомов. Связывающие электроны находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами. За счет притяжения ядер атомов к этим электронам образуется химическая связь. Таким образом, ковалентная связь — это химическая связь, возникающая за счет увеличения электронной плотности в области между химически связанными атомами.

Первая теория ковалентной связи принадлежит американскому физикохимику Г.-Н. Льюису. В 1916 году он предположил, что связи между двумя атомами осуществляются парой электронов, при этом вокруг каждого атома обычно формируется восьмиэлектронная оболочка. Этот вид связи получил объяснение лишь в 1927 году на основе квантовой механики, когда В. Гайтлер и Ф. Лондон построили квантовую теорию молекулы водорода. Было показано, что причиной образования ковалентной химической связи является обменное взаимодействие.

**Обменное взаимодействие** — взаимодействие тождественных частиц в квантовой механике, приводящее к зависимости значения энергии системы частиц от ее полного спина. Тождественными (иначе неразличимыми)

называют частицы, которые принципиально не могут быть распознаны и отличены одна от другой. К таким частицам относятся: элементарные частицы (электроны, нейтроны и т. д.) а также составные микрочастицы, такие как атомы и молекулы. Существует два больших класса тождественных частиц: бозоны — частицы с целым спином и фермионы — частицы с полуцелым спином (электрон и протон являются фермионами). Характер обменного взаимодействия между бозонами и фермионами различен. Для фермионов он обусловлен принципом Паули, согласно которому два фермиона не могут находиться в совершенно одинаковых состояниях. Принцип Паули запрещает двум электронам с параллельными спинами находиться в перекрывающихся допустимых областях. Поэтому на малых расстояниях порядка длины волны де Бройля между электронами, спины которых параллельны, возникает как бы дополнительное отталкивание. В случае антипараллельных спинов возникают силы притяжения, которые играют важную роль при образовании химических связей между атомами. Происходит это потому, что симметричная пространственная волновая функция располагает электроны ближе друг к другу и энергия кулоновского взаимодействия между ними увеличивается. Обменное взаимодействие характерно для всех фермионов и существует независимо от того, имеются ли между ними другие взаимодействия. Противоположный характер имеет обменное взаимодействие бозонов: чем больше бозонов находится в данном состоянии, тем с большей вероятностью в это состояние переходит еще один бозон. Это равносильно эффекту притяжения бозонов.

В отличие от электромагнитных и гравитационных сил, являющихся дальнедействующими, квантовые обменные силы относятся к близкодействующим, обменное взаимодействие проявляется лишь при непосредственном сближении атомов, им присуще свойство насыщения. Поэтому одно

из существенных свойств ковалентной связи — ее насыщенность. При ограниченном числе внешних электронов в областях между ядрами образуется ограниченное число электронных пар вблизи каждого атома (и, следовательно, число химических связей). Именно это число тесно связано с понятием валентности атома в молекуле (валентностью называют общее число ковалентных связей, образуемых атомом). Другое важное свойство ковалентной связи — ее направленность в пространстве. Это проявляется в примерно одинаковом геометрическом строении близких по составу химических частиц. Особенностью ковалентной связи является также ее поляризуемость. Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы.

В случае многоэлектронных систем знак энергии обменного взаимодействия зависит от строения электронной оболочки взаимодействующих объектов (атомов, молекул). Если взаимодействующие атомы с незаполненной валентной оболочкой, то энергия обменного взаимодействия отрицательна (атомы притягиваются). В случае систем с замкнутыми электронными оболочками энергия обменного взаимодействия положительна, обменное взаимодействие приводит к отталкиванию частиц. Именно такая ситуация имеет место при взаимодействии инертных атомов или нейтральных молекул.

## 2.4. Металлическая связь

**Металлическая связь** — разновидность гомеоплярной (ковалентной) химической связи, реализующаяся в металлах и сплавах. При сближении атомов и образовании кристаллов металлов и сплавов волновые функции валентных электронов перекрываются, и электрон имеет возможность перемещаться

## Зонная теория твердых тел

в более широкой области пространства (чем в изолированном атоме), где он имеет более низкую потенциальную энергию. Поэтому представление о локализации внешних электронов вблизи атома теряет смысл. Это соответствует классическим представлениям о наличии в металлах «газа» свободных электронов. Отрицательно заряженный электронный газ удерживает положительно заряженные ионы металла на определенных расстояниях друг от друга.

В действительности металлическая связь имеет более сложную природу, и методы ее расчета основаны на зонной теории твердого тела.

### Контрольные вопросы

1. Каким образом осуществляется ковалентная связь?
2. Каков механизм образования ионной связи?
3. Какие электроны участвуют в образовании химической связи?
4. Почему ионная связь является ненасыщенной и ненаправленной?
5. Какое взаимодействие частиц называется обменным?
6. Какие частицы называются тождественными?
7. Почему ковалентной связи присущи свойства насыщения и направленности?
8. Каков механизм образования металлической связи?
9. Какой из видов химической связи является наиболее сильным и почему?

В соответствии с квантовой механикой свободные электроны в вакууме могут иметь любую энергию — их энергетический спектр непрерывен. Если же электроны принадлежат атомам, то их энергия квантуется — они имеют определенные дискретные значения энергии (уровни энергии). Квантовая теория запрещает электрону энергию, лежащую между любыми двумя уровнями энергии.

Энергия электронов квантуется не только в атомах, но также и в кристаллах. Рассмотрим процесс образования кристалла путем сближения отдельных атомов. Пусть первоначально имеется  $N$  изолированных атомов какого-либо вещества, например, натрия. Пока атомы изолированы друг от друга, каждый из них имеет одинаковую систему энергетических уровней, заполнение которых электронами осуществляется в каждом атоме независимо от заполнения уровней в других атомах. На рисунке 3.1 показано размещение электронов по уровням в основном состоянии атома натрия, имеющего 11 электронов.

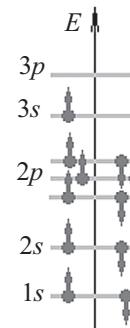


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма натрия

Когда атомы сближаются друг с другом, образуя твердое тело, они представляют собой единую квантовую систему, в пределах которой действует принцип запрета Паули. Атомы тесно примыкают друг к другу и каждый из них оказывает сильное воздействие на электроны соседнего атома. Электроны испытывают притяжение не только к «своему» ядру, но и к ядрам соседних атомов. Это приводит к изменению энергетических состояний их электронов. Вместо одного одинакового для всех  $N$  атомов уровня возникают  $N$  очень близких, но не совпадающих (согласно принципу Паули) уровней энергии.

В квантовой механике движение электронов описывается волновой функцией. Волновые функции наружных электронов соседних атомов перекрываются и распространяются на весь кристалл. Это приводит к тому, что валентные электроны атомов теряют связь с определенными атомами и могут вести себя как свободные электроны. Они теперь принадлежат не отдельным атомам, а всему кристаллу. Изменения почти не затрагивают наиболее глубоких уровней, образующих внутренние, заполненные оболочки атомов.

Количество электронов, энергии которых образуют данную зону, будет, очевидно, в  $N$  раз больше, чем количество электронов на соответствующем уровне изолированного атома (рис. 3.2).

Так, в  $s$ -состоянии атома может находиться два электрона, а в кристалле, содержащем  $N$  атомов,  $1s$ -уровень атома натрия превратится в  $1s$ -зону, содержащую  $2N$  вакантных места. Все они будут заполнены  $2N$  электронами, занимавшими  $1s$ -состояния в свободных атомах.  $1s$ -зона будет полностью заполнена электронами. Также будут заполнены  $2s$ -и  $2p$ -электронами атомов  $2N$  вакантных места  $2s$ -зоны и  $6N$  вакантных мест  $2p$ -зоны. В  $3s$ -зоне будет  $2N$  вакантных места, но у  $N$  атомов натрия есть лишь  $N$  валентных электронов в состоянии  $3s$ . Следовательно,  $3s$ -зона будет

лишь наполовину заполнена электронами. Зоны, лежащие еще выше, будут совершенно не заполнены электронами.

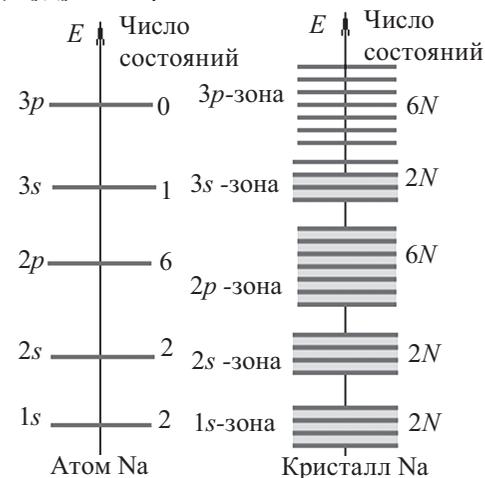


Рис. 3.2. Образование зон в кристалле Na

На рисунке 3.2 заполнение зон электронами отмечено затемненными участками. Энергетические интервалы  $\Delta E$  между разрешенными зонами представляют собой энергию, которую электроны данных веществ приобретать не могут. Они называются запрещенными зонами.

Валентные электроны с противоположными спинами заполняют попарно (согласно принципу Паули) нижние уровни разрешенной зоны, возникшей из того уровня, на котором находятся валентные электроны в основном состоянии атома. Ее называют валентной зоной. Более высокие разрешенные зоны будут пустыми, свободными от электронов.

Электрические свойства твердых тел определяются взаимным расположением различных энергетических зон и распределением электронов по этим зонам.

В зависимости от степени заполнения валентной зоны электронами и ширины запрещенной зоны  $\Delta E$  все вещества делятся на проводники, полупроводники и диэлектрики.

На рисунке 3.3 показаны варианты заполнения энергетических зон электронами.

В металлах электроны заполняют валентную зону не полностью, и в ней имеются свободные состояния. Поэтому достаточно сообщить электронам, находящимся на верхних уровнях, совсем небольшую энергию для того, чтобы перевести их на более высокие уровни. Такие электроны могут ускоряться электрическим полем и участвовать в образовании тока. Таким образом, кристаллы с частично заполненной валентной зоной хорошо проводят электрический ток. Таким образом, все металлы являются проводниками.

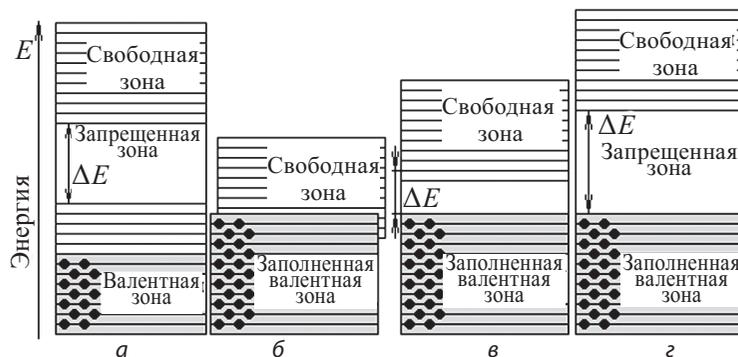


Рис. 3.3. Расположение энергетических зон в проводнике (а, б), полупроводнике (в) и диэлектрике (г)

Частичное заполнение валентной зоны (в случае металла ее называют также зоной проводимости) может произойти, если кристалл образуют атомы, на последнем занятом уровне которых находится только один электрон (как в атоме лития и других щелочных металлов), или в более общем случае — нечетное число электронов (например, в атомах алюминия, галлия и некоторых других металлов) (рис. 3.3, а). В этом случае  $N$  электронов проводимости заполняют попарно только половину уровней валентной зоны.

У проводников зона проводимости и валентная зона могут перекрываться (рис. 3.3, б), образуя одну зону, называемую зоной проводимости. В этом случае кристалл может быть металлом и при четном числе валентных электронов (например, Ca, Zn, Mg и др.).

Если уровни валентной зоны полностью заняты электронами — валентная зона заполнена. Это характерно для диэлектриков и полупроводников. Если  $\Delta E$  невелико — порядка нескольких десятых электрон-вольта, энергия теплового движения оказывается достаточной для того, чтобы перевести часть электронов в верхнюю свободную зону (рис. 3.3, в). Эти электроны будут находиться в условиях, аналогичных тем, в которых находятся валентные электроны в металле. Свободная зона окажется для них зоной проводимости. Одновременно станет возможным переход электронов валентной зоны на ее освободившиеся верхние уровни. Такое вещество называется электронным полупроводником.

Полупроводниками являются материалы со структурой алмаза (тетраэдрической структурой), которые при  $T = 0$  характеризуются полностью занятой электронами валентной зоной, отделенной от зоны проводимости сравнительно узкой ( $\Delta E \sim 0,1 \dots 3$  эВ) запрещенной зоной.

В таблице 3.1 приведена ширина запрещенной зоны важнейших полупроводниковых материалов.

Таблица 3.1

Кристалл	$\Delta E$ , эВ	Кристалл	$\Delta E$ , эВ	Кристалл	$\Delta E$ , эВ
1	2	3	4	5	6
AgI	2,82	Cu <sub>2</sub> O	2,02	Ag <sub>2</sub> Te	0,06
ZnSe	2,67	CdTe	1,52	PbS	0,41
Se	1,79	CdSe	1,71	Sn (серое)	0,08
InP	1,35	Si	1,107	InAs	0,356
GaP	2,22...2,78	Ge	0,66...0,81	Mg <sub>2</sub> Sn	0,14...0,18
GaAs	1,428	PbTe	0,31	-	-

Если же ширина запрещенной зоны велика ( $\Delta E \geq 3,5$  эВ) и зоны не перекрываются (рис. 3.3, з), то кристалл является диэлектриком (изолятором), тепловое движение не сможет забросить в свободную зону заметное число электронов. Чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости, требуется значительная энергия, поэтому диэлектрики ток практически не проводят. В диэлектриках переходы электронов в свободную зону могут происходить только при высоких температурах и очень сильных электрических полях.

Например, у поваренной соли  $\Delta E = 6$  эВ, у алмаза  $\Delta E = 5,5$  эВ, у нитрида бора  $\Delta E = 4,6$  эВ, у оксида алюминия —  $\Delta E = 7$  эВ и т. д.

Таким образом, зонная теория позволила понять природу и объяснить важнейшие свойства проводников, полупроводников и изоляторов.

### Контрольные вопросы

1. Почему при образовании кристалла происходит расщепление энергетических уровней на зоны?
2. Какие энергетические интервалы называются запрещенными зонами?
3. По какому признаку согласно зонной теории вещества делятся на проводники, полупроводники и диэлектрики?
4. В чем отличия с точки зрения зонной теории между металлами и диэлектриками?
5. Под действием каких факторов возможен переход электронов из валентной зоны в зону проводимости?
6. В чем отличия с точки зрения зонной теории между полупроводниками и диэлектриками?

## Строение твердых тел

### 4.1. Атомно-кристаллическая структура металлов

Под атомно-кристаллической структурой металлов понимают взаимное расположение атомов (ионов), существующее в реальном кристалле.

В твердом состоянии металл представляет собой постройку, состоящую из положительно заряженных ионов, омываемых «газом» из свободных коллективизированных электронов. Связь в металле осуществляется электростатическими силами. Между ионами и коллективизированными электронами проводимости возникают электростатические силы притяжения, которые «стягивают» их, компенсируя силы отталкивания (металлическая связь).

Связи в металлах определяются силами отталкивания и силами притяжения между ионами и электронами. Большинство металлов образует одну из следующих высокосимметричных решеток с плотной упаковкой атомов: кубическую объемноцентрированную, кубическую гранецентрированную и гексагональную (рис. 4.1).

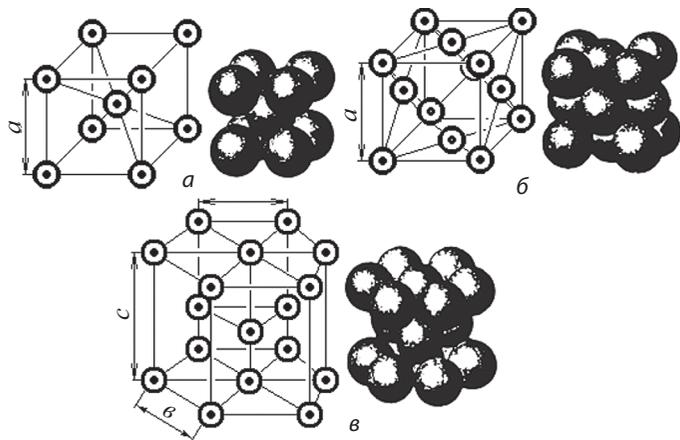


Рис. 4.1. Кристаллические решетки металлов: а — объемно-центрированная кубическая (ОЦК); б — гранецентрированная кубическая (ГЦК); в — гексагональная плотноупакованная (ГПУ)

Объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК) содержит 8 атомов, расположенных в вершинах куба и один атом в центре объема куба. Такую решетку имеют металлы: Fe (модификация  $\alpha$ ), V, W, Ta и др. В гранецентрированной кубической решетке (ГЦК) атомы расположены в вершинах куба и в центре каждой грани. Решетку такого типа имеют металлы: Fe (модификация  $\gamma$ ), Cu, Co, Ni и др. В гексагональной плотноупакованной решетке (ГПУ) атомы расположены в вершинах и центре шестигранных оснований призмы, а три атома — в средней плоскости призмы. Такую упаковку атомов имеют металлы: Mg, Ti и др.

Расстояния  $a$  и  $c$  между центрами ближайших атомов в элементарной ячейке называются периодами решетки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ). Период решетки выражается в нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Периоды решетки для большинства металлов находятся в пределах  $0,1 \dots 0,7 \text{ нм}$ .

Для простой пространственной решетки (атомы находятся только в вершинах) на одну элементарную ячейку всегда приходится один атом, так как каждая ячейка имеет восемь вершин, соответственно, восемь атомов, но каждый атом относится, в свою очередь, к восьми соседним ячейкам. Таким образом, от атома на долю каждой ячейки приходится  $\frac{1}{8}$  объема атома, а на всю ячейку  $\left(\frac{1}{8}\right)8 = 1$  атом.

Кристаллические решетки, характерные для металлов, имеют сложное строение, так как атомы (ионы) располагаются не только в узлах (вершинах), но и на гранях или в центре решетки. Так, на одну элементарную ячейку: ОЦК приходится два атома — один в центре, другой — в вершинах куба  $\left(1 + \frac{1}{8} \cdot 8\right)$ , на ячейку ГЦК — четыре атома — один в вершинах куба и три на его гранях  $\left(\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6\right)$ , на ячейку

ГПУ — шесть атомов  $\left(3 + \frac{1}{6} \cdot 12 + \frac{1}{12} \cdot 12\right)$ .

Основные характеристики кристаллической решетки (тип, период, количество атомов в элементарной ячейке) определяют расположение атомов в кристалле. Плотность кристаллической решетки характеризуется координационным числом ( $K$  — для кубической и  $\Gamma$  — для гексагональной решеток), равным числу ближайших равноудаленных соседей. В элементарной ячейке ОЦК расстояние между атомами равно  $0,5\sqrt{3}a$ , и координационное число равно восьми —  $K8$ , для ГЦК координационное число равно  $K12$  и для ГПУ —  $\Gamma12$ .

Если допустить, что атомы в решетке представляют собой упругие соприкасающиеся шары (рис. 4.1), то видно, что в решетке помимо атомов имеется значительное свободное пространство. Плотность кристаллической решетки, т. е.

объем, занятый атомами, характеризуется коэффициентом компактности.

Коэффициент компактности  $Q$  равен отношению суммарного объема атомов, входящих в решетку, к объему решетки:

$$Q = \frac{4\pi \cdot R^3 \cdot n}{3V} 100\%, \quad (4.1)$$

где  $R$  — радиус атома (иона);  $n$  — координационное число, или число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку;  $V$  — объем элементарной ячейки.

Для простой кубической решетки  $n = 1$ ;  $V = a^3 = (2R)^3$ ; коэффициент компактности  $Q = 52\%$ ; для ОЦК решетки  $Q = 68\%$ , а для ГЦК и ГПУ решеток коэффициент  $Q = 74\%$ . Решетки ГЦК и ГПУ более компактны, чем ОЦК.

Для определения индексов направления расположения ряда атомов в кристаллической решетке необходимо из семейства параллельных прямых выбрать одно направление, проходящее через начало координат, которое будет первой точкой. Второй точкой является узел кристаллической решетки, занимаемый атомом. Координаты этого узла выражают целыми числами  $A, B, C$  в единицах отрезков  $a, b, c$ , заключают в квадратные скобки  $[A, B, C]$  и называют индексами направления. Отрицательные значения индексов обозначают знаком «минус» над ним (рис. 4.2, а). Положение плоскостей в пространстве определяется отрезками, отсекаемыми плоскостью по координатным осям. Эти отрезки выражаются целыми числами  $m, n, p$  в единицах отрезков  $a, b, c$ . За индексы плоскостей берут обратные отрезки:  $h = \frac{1}{m}$ ;  $k = \frac{1}{n}$ ;  $l = \frac{1}{p}$ , которые заключают в круглые скобки  $(h, k, l)$ .

Если плотность отсекает по осям отрицательные отрезки, то над соответствующим индексом ставят знак «минус» (рис. 4.2, б).

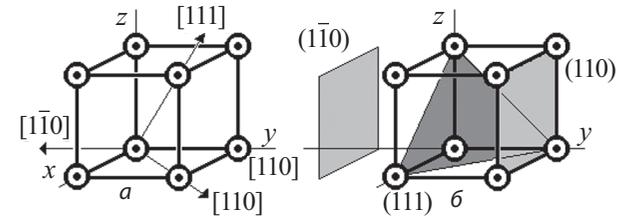


Рис. 4.2. Кристаллографические индексы: а — направлений; б — плоскостей;  $x, y, z$  — координатные оси;  $[010], [110], [111]$  — индексы направления;  $(010), (111)$  — индексы плоскости

В кристалле плотность атомов в различных кристаллографических направлениях неодинакова, поэтому и свойства кристаллических тел зависят от направления, т. е. возникает анизотропия. Разница в физико-химических и механических свойствах в разных направлениях может быть весьма существенной. При измерении в двух взаимно перпендикулярных направлениях прочности кристалла железа различаются более чем в два раза.

Анизотропия свойств характерна для одиночных кристаллов или для так называемых монокристаллов.

В отличие от монокристаллов технические литые металлы являются поликристаллами, состоящими из большого количества различно ориентированных анизотропных кристаллов (рис. 4.3, а). В этом случае анизотропии нет, так как среднестатистическая плотность атомов по всем направлениям примерно одинакова, т. е. поликристаллическое тело является изотропным. Однако в процессе обработки давлением поликристалла возникает преимущественная ориентировка кристаллографических индексов в каком-то одном направлении (рис. 4.3, б, в). После такой обработки поликристалл становится текстурированным и анизотропным. Свойства деформированного металла вдоль и поперек направления деформации могут существенно различаться.

Анизотропия может приводить к дефектам металла (расслою, волнистости листа). Анизотропию необходимо учитывать при конструировании и разработке технологии получения деталей.

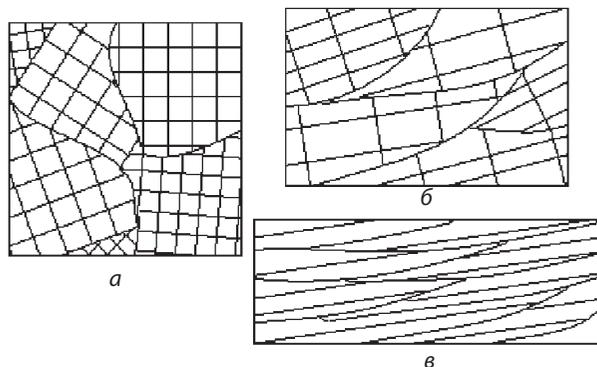


Рис. 4.3. Ориентация кристаллических решеток:

*a* — в зернах литого металла;

*б* — после обработки давлением, малая степень деформации;

*в* — после обработки давлением, высокая степень деформации и образование текстуры

Кристаллические решетки могут иметь различные структурные несовершенства, существенно изменяющие свойства материала. К ним, например, относятся дефекты внутреннего строения: точечные, линейные и плоскостные (рис. 4.3.).

## 4.2. Дефекты кристаллической решетки

Идеальная кристаллическая решетка представляет собой многократное повторение элементарных кристаллических ячеек (рис. 4.4). Реальный кристалл отличается от идеального наличием различных структурных несовершенств — дефектов строения, нарушающих периодичность расположения

атомов в кристаллической решетке. Эти дефекты оказывают существенное влияние на свойства материала.

Различают три типа дефектов кристаллического строения: точечные, линейные и поверхностные. Размеры точечных дефектов близки к межатомному расстоянию. У линейных дефектов длина на несколько порядков больше ширины, у поверхностных дефектов мала толщина, а ширина и длина больше нее на несколько порядков. Объемные дефекты (поры, трещины) имеют значительные размеры во всех трех направлениях.

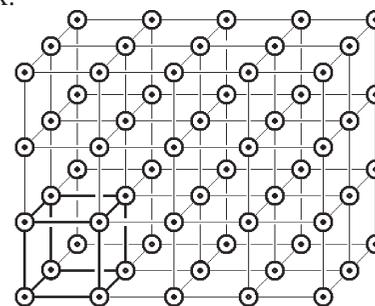


Рис. 4.4. Схема бездефектной кристаллической решетки

Точечные дефекты образуются в процессе кристаллизации под воздействием тепловых, механических, электрических воздействий, а также при облучении нейтронами, электронами, рентгеновскими лучами. К точечным дефектам относятся: свободные места в узлах кристаллической решетки — вакансии (дефекты Шоттки); атомы, сместившиеся из узлов кристаллической решетки в межузельные промежутки — дислоцированные атомы (дефекты Френкеля); атомы других элементов, находящиеся как в узлах, так и в междоузлиях кристаллической решетки (если чужеродный атом находится между узлами или на ребрах решетки, то это атом внедрения, а в случае его расположения в свободном узле кристаллической решетки — атом замещения).

Вакансии и дислоцированные атомы могут появляться вследствие тепловых движений атомов. В характерных для металлов решетках энергия образования дислоцированных атомов значительно больше энергии образования тепловых вакансий. Поэтому основными точечными дефектами в металлах являются тепловые вакансии. При комнатной температуре концентрация вакансий сравнительно невелика и составляет около 1 на  $10^{18}$  атомов, но резко повышается при нагреве, особенно вблизи температуры плавления. Точечные дефекты не закреплены в определенных объемах металла, они непрерывно перемещаются в кристаллической решетке в результате диффузии.

Вокруг узлов решетки (точек равновесия) атомы совершают колебательные движения. Чем выше температура тела, тем больше энергия атомов и амплитуда их колебаний. Отдельные атомы реального тела могут иметь энергию и амплитуду колебаний выше средней. Эти атомы могут покинуть свои места в кристаллической решетке и перемещаться между ее узлами (рис. 4.5, а, атом 1).

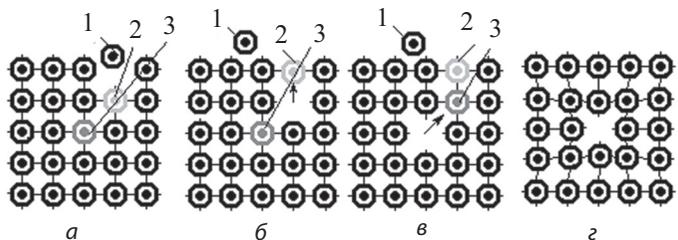


Рис. 4.5. Точечные дефекты кристаллической решетки металлов:  
 а — атом 1 покинул свое место в кристаллической решетке;  
 б — перемещение атома 2; в — перемещение атома 3;  
 г — точечный дефект; 1 — дислоцированный атом;  
 2, 3 — перемещающиеся атомы

Место, где находится атом 1 (вакансия), занимает атом 2 из более глубоких слоев (рис. 4.5, б), на его место перемещается атом 3 (рис. 4.5, в) и так далее, т. е. вакансия продвигается

в глубь кристалла, при этом происходит искажение кристаллической решетки (рис. 4.5, г). Источником тепловых вакансий являются свободные поверхности, границы и субграницы кристаллов, пустоты и трещины. При температурах, близких к температуре плавления, число вакансий может достигать 1...2% от числа атомов в теле. Также вакансии могут образоваться в результате пластической деформации, рекристаллизации и при бомбардировке металла атомами или частицами высоких энергий.

Важнейшими видами линейных несовершенств являются краевые и винтовые дислокации.

При сдвиге части идеального кристалла (рис. 4.6) на одно межатомное расстояние (например влево) в верхних рядах кристалла окажется на один атом больше, чем в нижних, и образуется лишняя плоскость *abcd* (экстраплоскость).

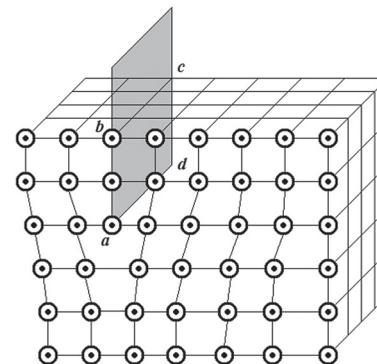


Рис. 4.6. Краевая дислокация: *abcd* — экстраплоскость

Линия, перпендикулярная направлению сдвига кристалла, является краем экстраплоскости. Она называется линейной краевой дислокацией и может достигать многих тысяч межатомных расстояний. Если экстраплоскость находится в верхней части кристалла, то дислокацию называют положительной, если в нижней — то отрицательной. Различие между дислокациями чисто условное. Перевернув кристалл,

мы превращаем положительную дислокацию в отрицательную. Знак дислокации позволяет оценить результат их взаимодействия. Дислокации одного знака отталкиваются, а противоположного — притягиваются.

При сдвиге части кристалла (по плоскости  $G$ ) вверх на одно межатомное расстояние (рис. 4.7,  $a$ ). Горизонтальные атомные плоскости изогнутся, и край каждой плоскости сомкнется с краем ближайшей соседней плоскости. Расположение атомов в сдвинутой ( $ab$ ) и несдвинутой части ( $cd$ ) даст винтовую линию.

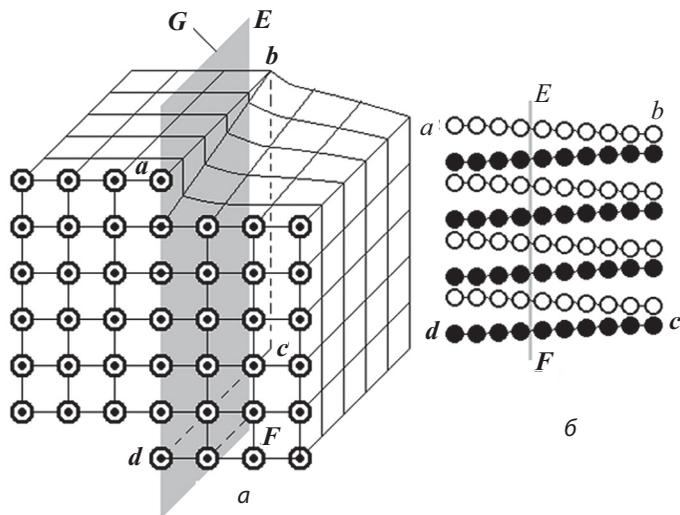


Рис. 4.7. Винтовая дислокация:  $a$  — сдвиг части кристалла;  $b$  — винтовая дислокация  $EF$ ;  $G$  — плоскость сдвига;  $ab$  и  $cd$  — части кристалла

На рисунке 4.7,  $b$  белыми кружками обозначены атомы сдвинутой части, черными — несдвинутой. Линия  $EF$  представляет собой винтовую дислокацию, при наличии

которой кристалл как бы состоит из закрученных по винту кристаллографических плоскостей.

Вблизи линии дислокации атомы смещены со своих мест и кристаллическая решетка искажена, что вызывает образование поля напряжений: выше линии дислокации решетка сжата, а ниже — растянута.

Помимо перечисленных дефектов в металле имеются макродефекты объемного характера: усадочные и газовые поры, неметаллические включения, микротрещины и т. д. Эти дефекты снижают механические свойства металла.

Влияние количества дефектов кристаллической решетки на прочность металлов приведено на рисунке 4.8. Левая ветвь кривой соответствует созданию совершенных бездислокационных нитевидных кристаллов (так называемых усов), прочность которых близка к теоретической. Правая ветвь отражает реальную прочность металлов и сплавов.

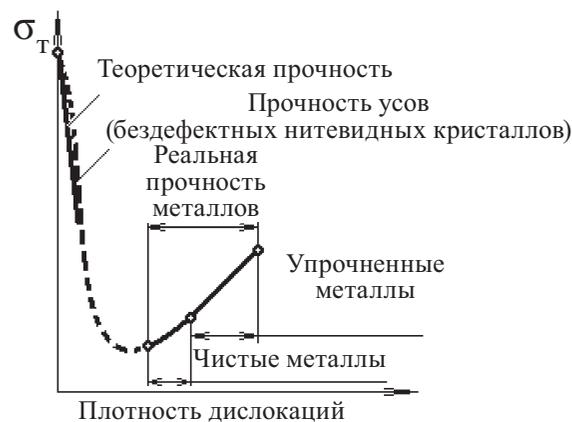


Рис. 4.8. Зависимость предела текучести от плотности дислокаций:  $\sigma_T$  — предел текучести

При увеличении плотности дислокаций и других дефектов кристаллической решетки прочность материала уменьшается. Деформация, термическая обработка и другие виды

воздействия на материал приводят к увеличению количества дислокаций в материале.

Дислокации воздействуют друг на друга, мешают друг другу перемещаться, происходит их аннигиляция (взаимное уничтожение) и т. д. С повышением плотности дислокаций их движение становится все более затрудненным, что требует увеличения прилагаемой нагрузки для продолжения деформации. В результате металл упрочняется, что соответствует правой ветви кривой.

Упрочнению способствуют и другие несовершенства кристаллического строения, тормозящие движение дислокаций. К ним относятся атомы растворенных в металле примесей и легирующих элементов, частицы выделений второй фазы, границы зерен или блоков и т. д.

На практике препятствие движению дислокаций, т. е. упрочнение, создается введением легирующих элементов, термической или термомеханической обработкой. Снижение температуры также препятствует свободному перемещению дислокаций. При низких температурах прочность растет, а пластичность падает. Металл становится более прочным, но хрупким.

### 4.3. Строение реального твердого кристаллического тела

Реальное твердое кристаллическое тело состоит из множества кристаллов, соприкасающихся между собой, т. е. имеет поликристаллическое строение. Совокупность отдельных кристаллов, образованных из множества элементарных кристаллов, получила название «зерно».

На границах соседних зерен и образуются поверхностные дефекты, представляющие собой переходную область шириной 3...4 межатомных расстояния. В переходной области

решетка одного кристалла переходит в решетку другого, имеющего иную кристаллографическую ориентацию (рис. 4.9, а), образуя большеугловые границы зерен (углы могут составлять десятки градусов).

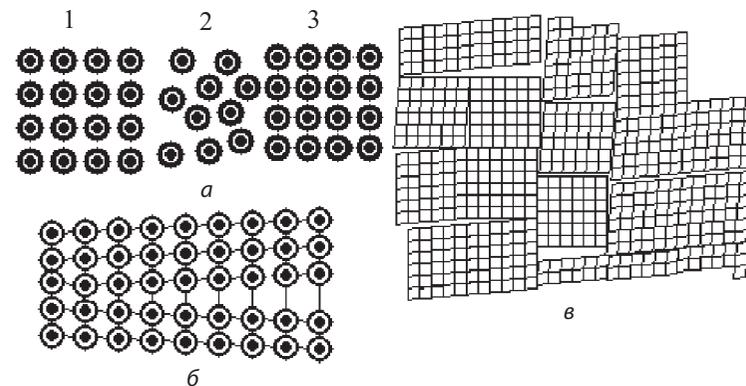


Рис. 4.9. Схемы строения границ и блочной (мозаичной) структуры кристаллов: а — схема размещения атомов в области границ зерен металла: 1 — зерно № 1; 2 — граница; 3 — зерно № 2; б — малоугловая граница; в — блочная структура кристалла

Каждое зерно, в свою очередь, состоит из субзерен (блоков), которые представляют собой часть кристалла относительно правильного строения, а его границы — стенки дислокаций.

Угол взаимной разориентировки между соседними субзернами небольшой (около  $5^\circ$ ), поэтому такие границы называются малоугловыми, или субграницами (рис. 4.9, б). В результате реальный металл имеет сложную дислокационную структуру, называемую мозаичной, или блочной (рис. 4.9, в), которая определяет его свойства.

Из рисунка 4.10 видно, что границы зерен и фаз могут совпадать (когерентные), совпадать частично (полукogerентные) и не совпадать (некогерентные).

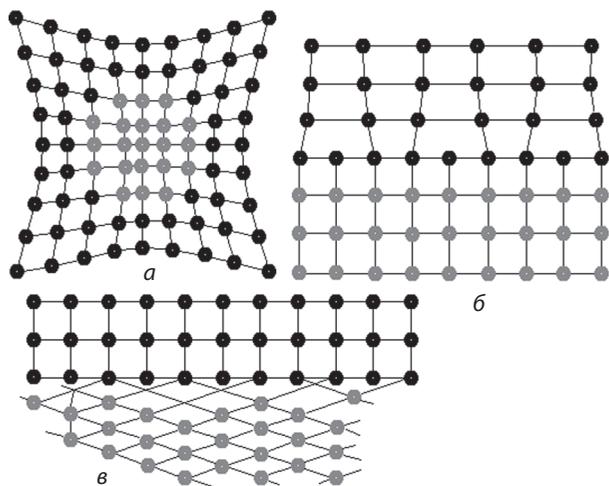


Рис. 4.10. Схема межфазных границ:  
 а — когерентные; б — полукogerентные; в — некогерентные

Граница между зернами представляет собой узкую переходную зону атомных расстояний с нарушенным порядком расположения атомов. В граничной зоне кристаллическая решетка одного зерна переходит в решетку другого. Неупорядоченное строение переходного слоя усугубляется скоплением в этой зоне дислокаций и повышенной концентрацией примесей. Плоскости и направления скольжения в соседних зернах не совпадают. Скольжение первоначально развивается в наиболее благоприятно ориентированных зернах. Разная ориентировка систем скольжения не позволяет дислокациям переходить в соседние зерна, и, достигнув границы зерен, они останавливаются. Напряжения от скопления дислокаций у границ одних зерен упруго распространяются через границы в соседние зерна, что приводит в действие источники образования новых дислокаций. Происходит передача деформации от одних зерен к другим.

#### 4.4. Особенности строения некристаллических материалов

Подавляющее большинство неметаллических электротехнических и конструкционных материалов — полимеры.

**Полимеры** — высокомолекулярные химические соединения, состоящие из молекулярных звеньев (мономеров) одинакового строения.

Полимерные материалы можно классифицировать по следующим признакам.

**1. По составу все полимеры делят на органические, элементоорганические и неорганические.**

Органические полимеры, составляющие наиболее обширную группу соединений, состоят из атомов С, Н, О, N, S, Р и галогенов.

Если основная молекулярная цепь таких соединений образована только углеродными атомами, то она называется карбоцепными полимерами. Углеродные атомы соединены с атомами водорода или органическими радикалами.

Атомы других элементов, кроме углерода, присутствующие в основной цепи, существенно изменяют свойства полимеров. Так, атомы кислорода способствуют повышению гибкости цепи, что приводит к повышению эластичности полимеров (например, волокон, пленок). Атомы фосфора и хлора в макромолекулах повышают огнестойкость, атомы серы придают газонепроницаемость (для герметиков, резин). Атомы фтора, даже в виде радикалов, сообщают полимеру высокую химическую стойкость и т. д. Органическими полимерами являются смолы и каучуки.

Элементоорганические соединения содержат в составе основной цепи атомы Si, Ti, Al и другие элементы, которые сочетаются с органическими радикалами. Органические

радикалы придают материалу прочность и эластичность, а неорганические атомы сообщают теплостойкость. В природе таких соединений не встречается. Представителями этой группы являются кремнийорганические соединения, разработанные советским ученым Андриановым. Строение этих соединений имеет вид, показанный на рисунке 4.11.

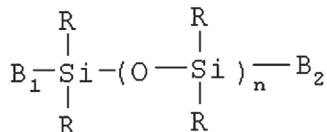


Рис. 4.11. Общая формула силоксанов (кремнийорганических соединений)

Химическая связь O–Si обеспечивает высокую теплостойкость кремнийорганических смол, каучуков, хотя их упругость и эластичность меньше, чем у органики. Они обладают термостойкостью от –1000 до 400 °С, высокой эластичностью и химической стойкостью.

Применяют для изготовления гибких теплоустойчивых электроизоляционных и влагостойких покрытий, в электротехнике, радиотехнике, электронике, для производства смазок, полимеров, резин, каучуков, кремнийорганических жидкостей и эмульсий. Например, силоксановыми красками покрывают взлетно-посадочные полосы и корабли. Они безопасны для человека, их используют в аппаратах искусственного сердца и почки.

К неорганическим полимерам относятся силикатные стекла, керамика, слюда, асбест, графит. Они не содержат атомов углерода, за исключением графита. Их основой являются оксиды кремния, алюминия, магния, кальция и других элементов.

## 2. По происхождению полимеры подразделяют на природные и синтетические.

К полимерам, встречающимся в природе, относят органические материалы: натуральный каучук, целлюлоза, древесина, смолы (янтарь, канифоль), хлопок, шерсть, лен и неорганические: слюда, асбест, природный графит. Однако ведущее место занимают синтетические полимеры, получаемые из различных видов сырья (каменный уголь, нефтепродукты, природный газ и другие) путем его переработки на химическом предприятии методами полимеризации или поликонденсации или в результате реакции присоединения.

## 3. По строению различают следующие типы полимерных структур: линейные, линейно-разветвленные, лестничные и пространственный (сетчатые).

Полимеры с линейной структурой представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки (рис. 4.12, а). Они характеризуются высокой прочностью вдоль цепи (ковалентные связи) и слабыми межмолекулярными связями между цепями, что обеспечивает макромолекуле гибкость. Гибкость приводит к высокой эластичности материала, отсутствию хрупкости в твердом состоянии, способности размягчаться при нагревании, а при охлаждении вновь затвердевать. Многие полимеры с линейной структурой обладают свойством растворяться в различных растворах. Они являются наиболее подходящими для получения волокон и пленок, например полиэтилен, полиамид и другие материалы.

Полимеры с линейно-разветвленной структурой помимо боковой цепи имеют боковые ответвления (рис. 4.12, б). Ответвления препятствуют сближению макромолекул, их плотной упаковке, что предопределяет меньшую прочность и повышенную плавкость и растворимость (полипропилен, полиизобутан).

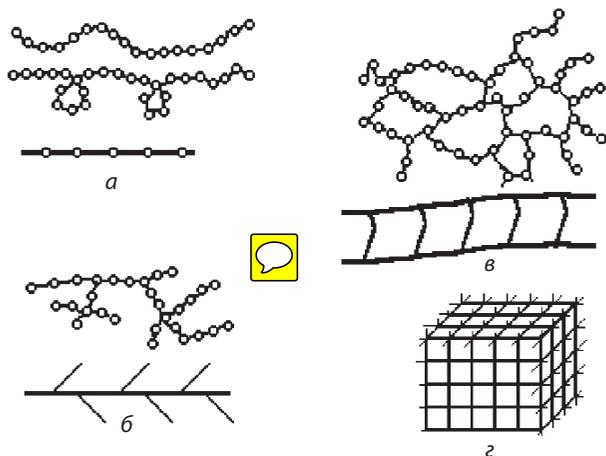


Рис. 4.12. Типы структур полимеров:  
 а — линейная; б — линейно-разветвленная; в — лестничная;  
 г — пространственная

Молекула полимера с лестничной структурой (рис. 4.10, в) состоит из двух цепей, соединенных химическими связями. Разрыв связей при разрушении макромолекул будет происходить не менее чем в двух местах линейных участков по закону случая, а значит, нужно приложить большую силу для их разрушения. Поэтому полимеры с лестничной структурой, к которым относятся, например, кремнийорганические полимеры, характеризуются повышенной термостойкостью, жесткостью, нерастворимостью в органических растворителях.

Пространственные, или сетчатые полимеры (рис. 4.12, г) образуются при соединении макромолекул между собой в поперечном направлении прочными химическими связями, непосредственно или через химические элементы или радикалы. В результате такого соединения макромолекул образуется сетчатая структура с различной густотой. Редкосетчатые полимеры теряют способность растворяться

и плавиться, они обладают упругостью (например мягкие резины). Густосетчатые (пространственные) полимеры отличаются твердостью, повышенной теплостойкостью, нерастворимостью. Пространственные полимеры лежат в основе конструкционных неметаллических материалов.

#### 4. По фазовому составу полимеры делят на аморфные и кристаллические.

Результаты рентгенографических и электронно-микроскопических исследований показали, что макромолекулы в полимерах, как правило, расположены не хаотично, а имеют упорядоченное расположение. Структуры, возникающие в результате различной укладки молекул, называют надмолекулярными.

Аморфные полимеры однофазны и построены из цепных молекул, собранных в пачки. Пачка состоит из многих рядов макромолекул, расположенных параллельно друг относительно друга. Пачки способны перемещаться относительно соседних элементов, так как они являются структурными элементами в аморфных полимерах. Пачки могут иметь достаточно правильные геометрические формы: пластинчатые, сферолитные, фибриллярные (рис. 4.13).

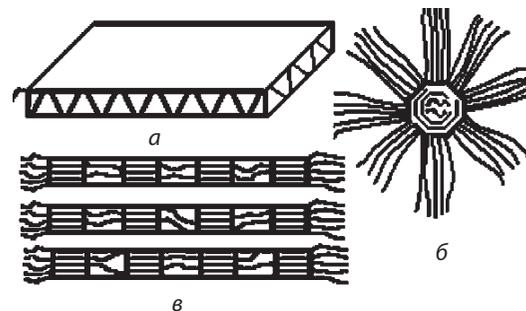


Рис. 4.13. Надмолекулярные структуры аморфных полимеров:  
 а — пластинчатая; б — сферолитная, в — фибриллярная

Таким образом, в аморфных полимерах существуют упорядоченные участки, в которых наблюдается ближний порядок в расположении элементов. Эти участки термодинамически неустойчивы, имеют флуктуационный характер, могут многократно разрушаться и вновь возникать (по строению они близки к жидкостям).

Аморфные полимеры могут быть построены также из свернутых в клубки цепей, так называемых глобул. Глобулярная структура полимеров дает невысокие механические свойства (хрупкое разрушение по границам зерен). При повышенных температурах глобула разворачивается в линейное образование, способствующее повышению механических свойств.

Кристаллические полимеры образуются в том случае, если их макромолекулы достаточно гибкие и имеют регулярную структуру. Тогда при соответствующих условиях, обычно в определенном интервале температур, возможны фазовый переход внутри пачки и образование пространственных решеток кристаллов. Гибкие пачки складываются в ленты путем многократного поворота пачки на  $180^\circ$ . Затем ленты, соединяясь друг с другом своими плоскими сторонами, образуют пластины. Эти пластины наслаиваются, образуя правильные кристаллы (рис. 4.14).

Когда образование из более мелких структурных элементов правильных объемных кристаллов затруднено, образуются сферолиты (рис. 4.14, д). Они состоят из лепестков, образованных последовательным чередованием кристаллических и аморфных участков. Сферолиты наиболее распространены в полимерах, их размеры могут быть от десятых долей микрона до нескольких миллиметров.

В реальных полимерах структура обычно двухзначная, когда наряду с кристаллической фазой имеется и аморфная. Кристаллическая фаза способствует повышению твердости полимеров, прочности модуля упругости и других механических характеристик, одновременно снижая гибкость молекул.

Аморфная фаза уменьшает жесткость, делает полимер более эластичным, т. е. способным к большим обратимым деформациям. Отношение объема всех кристаллических областей к общему объему полимера называют степенью кристалличности (например, у линейного полиэтилена она 75...80%, у разветвленного — 60%).

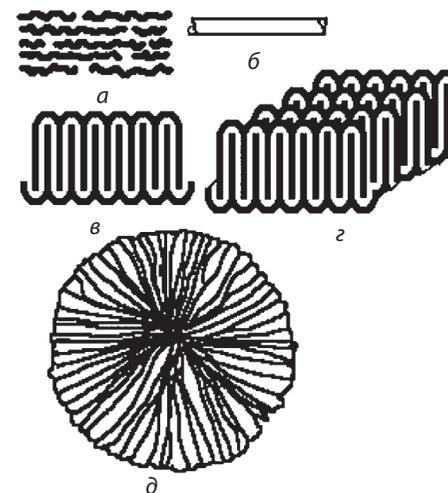


Рис. 4.14. Этапы процесса кристаллизации полимера: а — схема пачки макромолекул; б — выпрямленная пачка; в — лента; г — пластина (ламель), составленная из лент; д — схематическое изображение сферолита

## 5. Все полимеры по отношению к нагреванию делятся на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полимеры при нагревании размягчаются, даже плавятся, при охлаждении затвердевают. Этот процесс обратим, т. е. материал не претерпевает химических превращений. Структура макромолекул таких полимеров

линейная или разветвленная. Представителями термопластов являются полиэтилен, полистирол, полиамид и прочие.

Термореактивные полимеры на первой стадии образования имеют линейную структуру и при нагревании размягчаются, затем, вследствие протекания химических реакций, затвердевают. Образуется пространственная структура, и в дальнейшем они остаются твердыми. Отвержденное состояние полимера называется термостабильным. Последующий нагрев не размягчает их и может привести к разложению, т. е. готовый термореактопласт не может подвергаться повторной переработке. К термореактивным полимерам относятся фенолоформальдегидная, кремнийорганическая и другие смолы.

### Контрольные вопросы

1. Сколько атомов приходится на одну ячейку ОЦК?
2. Как определяют кристаллографические индексы направления?
3. Что такое анизотропия?
4. Какие типы дефектов кристаллической решетки вы знаете?
5. Что такое вакансия?
6. Опишите происхождение винтовой дислокации.
7. В чем различие между краевыми и винтовыми дислокациями?
8. Какие химические элементы являются основой органических полимеров?
9. Какая химическая связь обеспечивает высокую теплоустойчивость кремнийорганических полимеров?
10. Приведите примеры природных и синтетических полимеров.

11. Охарактеризуйте отличия в строении и свойствах полимеров с линейной и линейно-разветвленной структурой.

12. Как формируются пространственные, или сетчатые полимеры и какими свойствами они обладают?

13. Какие надмолекулярные структуры характерны для аморфных полимеров?

14. При каких условиях образуются кристаллические полимеры?

15. Опишите этапы процесса кристаллизации полимера.

16. Чем отличаются термопластичные полимеры от термореактивных?

## Глава 5

# Кристаллизация чистых металлов и сплавов

## 5.1. Кристаллизация чистых металлов

Переход металла из жидкого или парообразного состояния в твердое с образованием кристаллической структуры называется **первичной кристаллизацией**. Образование новых кристаллов в твердом кристаллическом теле — **вторичная кристаллизация**. Самопроизвольное зарождение кристаллов называют **гомогенной кристаллизацией**. Зарождение кристаллов за счет роста на уже существующих центрах кристаллизации — **гетерогенная кристаллизация**.

### Гомогенная кристаллизация

Гомогенная (самопроизвольная) кристаллизация происходит в условиях, когда расплав переходит к термодинамически более устойчивому состоянию с меньшей свободной энергией, которая характеризуется термодинамическим потенциалом  $G$ . С повышением температуры термодинамические потенциалы металла как в твердом ( $G_T$ ), так и жидком ( $G_{ж}$ ) состояниях уменьшаются и становятся равными при определенной температуре  $T_s$  — равновесная температура кристаллизации (рис. 5.1). При равновесной температуре  $T_s$  жидкая и твердая фазы существуют одновременно, т. е.  $G_{ж} = G_T$ .

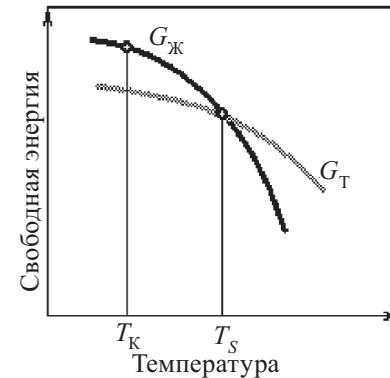


Рис. 5.1. Изменение свободной энергии металла в жидком ( $G_{ж}$ ) и твердом ( $G_T$ ) состоянии в зависимости от температуры:  $T_k$  — температура, при которой происходит кристаллизация;  $T_s$  — равновесная температура кристаллизации

Кристаллизация протекает в том случае, когда термодинамический потенциал металла в твердом состоянии будет меньше термодинамического потенциала в жидком состоянии, т. е. при переохлаждении металла ниже равновесной температуры  $T_s$ . Величина  $\Delta T = T_s - T_{кр}$  называется степенью переохлаждения и зависит от природы металла. Она увеличивается с повышением чистоты металла и ростом скорости охлаждения.

**Плавление** — процесс, обратный кристаллизации, протекает при температуре выше равновесной, т. е. при перегреве. Разница между реальными температурами кристаллизации и плавления называется температурным гистерезисом. Термические кривые, характеризующие процесс кристаллизации чистых металлов при охлаждении с различными скоростями ( $V$ ), приведены на рисунке 5.2.

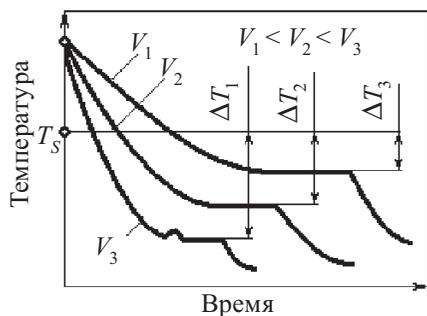


Рис. 5.2. Кривые охлаждения металла:

$T_k$  — температура начала кристаллизации;  $T_s$  — температура, при которой жидкая и твердая фазы существуют одновременно;  $\Delta T$  — степень переохлаждения;  $\Delta T_1, \Delta T_2, \Delta T_3$  — степень переохлаждения при скорости охлаждения соответственно  $V_1, V_2, V_3$

Температура жидкого металла при охлаждении уменьшается плавно. При достижении реальных температур кристаллизации ( $T_1, T_2, T_3$ ) на кривых охлаждения появляются горизонтальные площади, так как отвод тепла в окружающую среду компенсируется выделяющейся скрытой теплотой кристаллизации. По окончании кристаллизации температура уже затвердевшего металла опять понижается плавно. При медленном охлаждении ( $V_1$ ) степень переохлаждения ( $\Delta T_1$ ) мала и кристаллизация протекает при температуре, близкой к равновесной. С увеличением скоростей охлаждения кристаллизация протекает при более низких температурах, при этом степень переохлаждения увеличивается.

В жидком состоянии атомы металла вследствие теплового движения перемещаются беспорядочно. В то же время в жидкости имеются микрообъемы, в пределах которых расположение атомов металла аналогично их расположению в решетке кристалла. Такие группировки называются фазовыми флуктуациями. Фазовые флуктуации неустойчивы, они

рассасываются и вновь возникают в другом элементарном объеме жидкости. При переохлаждении жидкого металла наиболее крупные флуктуации становятся устойчивыми и способными к росту. Эти устойчивые группировки атомов называют центрами кристаллизации, или зародышами. Зародыши, возникающие в процессе кристаллизации, могут быть различной величины. Рост зародыша возможен только при условии, если он достиг определенного размера, начиная с которого его рост ведет к уменьшению свободной энергии. С повышением степени переохлаждения увеличиваются число зародышей и скорость кристаллизации. Рост кристаллов заключается в присоединении к зародышам все новых атомов из жидкой фазы (рис. 5.3, а).

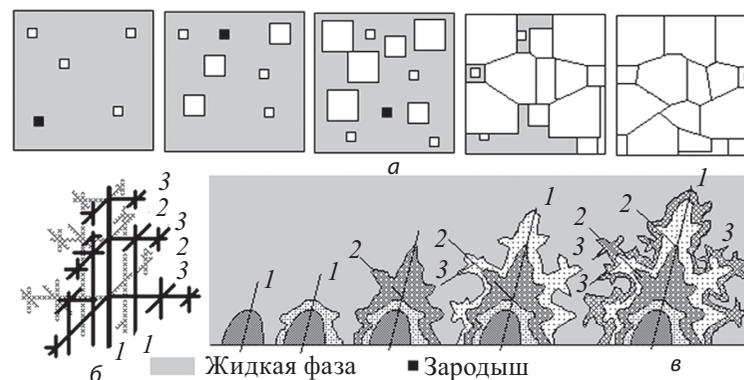


Рис. 5.3. Схема кристаллизации металла:

а — схема роста кристаллов; б — структура дендрита; в — схема образования дендрита

В большинстве случаев кристаллизация металлов происходит с большой скоростью (кристаллизация при заливке металла в изложницу, кристаллизация расплава при литье в металлические формы). При ускоренном охлаждении

металла кристаллы растут неравномерно. Рост зародышей по одной из осей (в направлении наибольшего градиента температур) значительно опережает рост по другим осям, происходит так называемая дендритная кристаллизация. Д.К. Чернов, описывая рост дендрита (рис. 5.3, б), ввел понятие «порядок осей кристаллизации». После образования зародыша его развитие (рис. 5.3, в) идет в направлении наибольшего градиента температур (ось первого порядка). Увеличение размеров осей первого порядка происходит не только в длину, одновременно увеличивается и ее ширина. В дальнейшем от осей первого порядка под определенными углами начинают расти новые оси, называемые осями второго и третьего порядка. По мере роста осей более высокого порядка (четвертого, пятого и т. д.) постепенно заполняются все промежутки, ранее занятые жидким металлом.

### Гетерогенная кристаллизация

Гомогенное образование зародышей на основе фазовых и энергетических флуктуаций может происходить только в высокочистом жидком металле. В технических металлах и в сплавах процессы кристаллизации и характер образующейся структуры в значительной мере зависят от уже имеющихся в жидком растворе готовых центров кристаллизации. Такими центрами могут быть частицы тугоплавких соединений (оксиды, нитриды, карбиды и т. д.), образуемых примесями. Чем больше этих частиц тугоплавких соединений в жидком металле, тем больше центров кристаллизации (зародышей) и тем мельче размер образующихся кристаллов. Такая кристаллизация называется самопроизвольной, или гетерогенной.

С целью регулирования размеров зерен широко применяют искусственное введение в расплав перед разливкой специальных добавок — модификаторов, создающих дополнительные центры кристаллизации. В качестве

модификаторов используют поверхностно-активные вещества (бор, магний, церий и другие), а также элементы, образующие тугоплавкие соединения (карбиды, оксиды, нитриды, интерметаллиды и т. д.). Перегрев жидкого металла приводит к растворению или дезактивации примесей, играющих роль дополнительных центров кристаллизации, и способствует образованию крупных зерен. Для измельчения их проводят подстуживание перегретого расплава до температуры чуть выше температур плавления и выдержку при этих температурах. При этом происходит выделение из жидкого раствора примесей, которые становятся дополнительными центрами кристаллизации и измельчают зерно.

### Полиморфные превращения

Некоторые металлы при разных температурах могут иметь различную кристаллическую решетку. Способность металла существовать в различных кристаллических формах носит название **полиморфизма**, или аллотропии. Принято обозначать полиморфную модификацию, устойчивую при более низкой температуре, индексом  $\alpha$  ( $Fe_\alpha$ ), при более высокой — индексом  $\beta$ , затем  $\gamma$  и т. д.

Температура превращения одной кристаллической модификации в другую называется температурой полиморфного превращения.

При полиморфном превращении меняются форма и тип кристаллической решетки (рис. 5.4). Это явление называется перекристаллизацией.

Например, при температуре ниже  $911^\circ\text{C}$  устойчиво  $Fe_\alpha$ , в интервале  $911\text{...}1392^\circ\text{C}$  устойчиво  $Fe_\gamma$ . При нагреве выше  $911^\circ\text{C}$  атомы решетки ОЦК перестраиваются, образуя решетку ГЦК. Полиморфные превращения происходят не только в чистых металлах, но и в сплавах, а также в химических соединениях и сопровождаются скачкообразным изменением всех свойств металлов или сплавов. Например, плотность

$Fe_\gamma$  на 3% больше плотности  $Fe_\alpha$ , а удельный объем соответственно меньше.

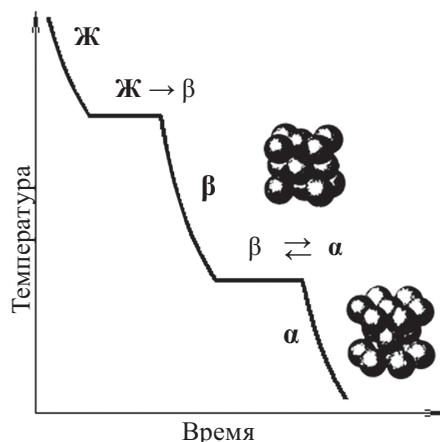


Рис. 5.4. Кривая охлаждения металла, имеющего две полиморфные формы:  $\beta$  — с решеткой ГЦК и  $\alpha$  — с решеткой ГПУ; Ж — жидкость

Полиморфные превращения происходят при вторичной кристаллизации, когда новые кристаллы образуются из твердой фазы.

## 5.2. Кристаллизация сплавов

Металлы и сплавы в металловедении объединены под общим термином «система». Чистый металл является простой однокомпонентной системой, сплав — сложной системой, состоящей из двух и более компонентов.

Структура и свойства чистых металлов отличаются от структуры и свойств сплавов, состоящих из двух и большего числа металлов. **Сплав** — вещество, полученное сплавлением двух или более элементов. Возможны другие способы приготовления сплавов: спекание, электролиз, возгонка. В этом

случае вещества называются **псевдосплавами**. Сплав, приготовленный преимущественно из металлических элементов и обладающий металлическими свойствами, называется **металлическим сплавом**.

Переход сплава из жидкого состояния в твердое, как и при кристаллизации чистых металлов, протекает только при наличии некоторого переохлаждения. Процесс кристаллизации протекает в результате образования центров кристаллизации — зародышей (по концентрации и расположению атомов соответствующих составу и строению новой кристаллизующейся фазы). Поэтому для образования устойчивых зародышей необходимы флуктуации концентрации. **Флуктуация концентрации** — временно возникающие отклонения химического состава в отдельных малых объемах жидкости от среднего ее состава. Эти флуктуации могут возникнуть в результате диффузионного перемещения атомов в растворе (тепловые перемещения).

Превращения в твердой фазе также протекают в результате образования зародышей новой фазы и последующего их роста. Диффузионная подвижность атомов твердой фазы меньше, чем атомов жидкой фазы. Поэтому образование и рост зародышей новой фазы затруднены сложностью получения требуемых флуктуаций состава и замедленным подводом атомов одного из компонентов исходной (матричной) фазы к границам кристалла.

Зародыш новой фазы сопряжен с исходной (матричной) фазой по определенным кристаллографическим плоскостям, наиболее сходным по расположению атомов и по расстоянию между ними. До тех пор, пока на границе старой и новой фаз существует когерентность (сопряженность) решеток по определенным кристаллографическим плоскостям (рис. 5.5, а), рост новой фазы происходит с большой скоростью, так как атомы упорядоченно перемещаются на незначительные расстояния.

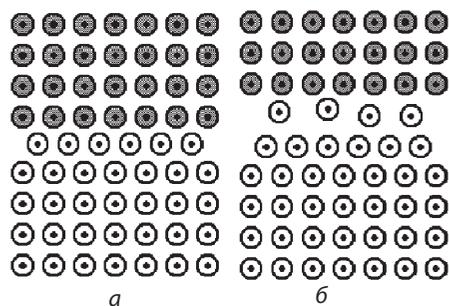


Рис. 5.5. Схема границ между фазами: *а* — непрерывный переход одной решетки в другую при сопряженных решетках; *б* — неупорядоченность на границе фаз

Однако вследствие разницы в удельных объемах старой и новой фаз образование большого числа зародышей приводит к возникновению упругих напряжений в старой фазе. Эти напряжения приводят к сдвиговым деформациям и нарушению когерентности и, как следствие, к образованию межфазной границы (рис. 5.5, *б*). Когерентный рост становится невозможным.

При высоких температурах когерентность быстро нарушается, так как предел упругости оказывается сниженным. Однако рост кристаллов новой фазы продолжается достаточно быстро (за счет диффузионного перемещения атомов из матричной фазы к новой, через границу раздела фаз). Такой механизм превращения получил название диффузионного или нормального. Если при этом между старой и новой фазами существует структурное соответствие, то новая фаза располагается вдоль кристаллографических плоскостей старой фазы в виде пластин или игл. Такую структуру называют видманштеттовой (рис. 5.6, *а*).

Если новая стабильная фаза по составу и структуре кристаллической решетки сильно отличается от исходной, то

часто возникает промежуточная, метастабильная фаза. При понижении температуры метастабильная фаза переходит в стабильную, что приводит к нарушению когерентной связи решеток и образованию межфазной границы. При быстром охлаждении сплав может состоять из метастабильной при низкой температуре фазы, устойчивой — при более высоких температурах.

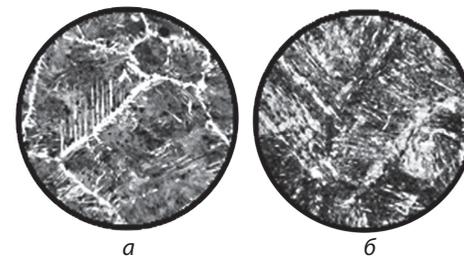


Рис. 5.6. Микроструктуры сталей: *а* — видманштеттова структура (сталь, 0,65% С); *б* — мартенситная структура (сталь, 0,2% С)

При бездиффузионном превращении высокотемпературной ( $\beta$ ) модификации в низкотемпературную ( $\alpha$ ) не происходит изменения состава фаз. Превращение протекает за счет закономерного перемещения (сдвига) атомов. Атомы сохраняют своих соседей и смещаются по отношению друг к другу на расстояния, меньшие межатомных. Новая фаза когерентно связана с исходной. При нарушении когерентности рост кристаллов прекращается. Превращение развивается за счет образования новых кристаллов, когерентно связанных с исходной фазой.

Скорость роста кристаллов может достигать  $10^3$  м/с. Такое превращение называют мартенситным, а фазу — мартенситом (рис. 5.6, *б*).

## Контрольные вопросы

1. Чем отличается микроструктура от макроструктуры?
2. Что такое кристаллическая решетка?
3. Какие типы дефектов кристаллической решетки вы знаете?
4. Что такое вакансия?
5. Каким образом вакансии перемещаются в глубь кристаллической решетки?
6. Почему в зоне дислокаций кристаллическая решетка упруго искажена?
7. Опишите происхождение винтовой дислокации.
8. В чем различие между краевыми и винтовыми дислокациями?
9. Почему на границах зерен атомы располагаются иначе, чем в глубине зерна?
10. Что понимают под термином «диффузия»?
11. Что такое самодиффузия атомов?
12. В чем различие между циклической и межузельной диффузией?
13. Что такое первичная кристаллизация?
14. Какие условия необходимы для протекания процесса кристаллизации?
15. Чем отличается гомогенное образование зародышей от гетерогенного?
16. Как происходит кристаллизация: чистых металлов; сплавов?
17. Что понимают под термином «размер зерна»?
18. Как получить мелкое зерно в литом металле?
19. При каких условиях происходит гомогенная кристаллизация?
20. Объясните механизм дендритной кристаллизации.
21. Что такое полиморфизм?

## Глава 6

# Общая характеристика сплавов

## 6.1. Классификация сплавов

В промышленных сплавах в качестве основного компонента используют различные металлы в сочетании с металлами или неметаллами. В качестве компонентов выступают чистые вещества и химические соединения.

В сплавах компоненты могут взаимодействовать между собой, образуя различные по химическому составу, типу связей, строению кристаллические фазы. (**Фаза** — однородная часть системы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела, при переходе через которую структура и свойства резко меняются.)

Строение сплава зависит от того, в какие взаимодействия вступают компоненты, составляющие сплав. В зависимости от характера взаимодействия компонентов различают сплавы: механические смеси; твердые растворы; химические соединения.

**Механические смеси** образуются, когда компоненты не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химическую реакцию с образованием соединения. Такие сплавы образуются между элементами, значительно различающимися по строению и свойствам, когда сила взаимодействия между однородными атомами больше, чем между разнородными. Сплав состоит из кристаллов

входящих в него компонентов (рис. 6.1, *a*). В сплавах сохраняются кристаллические решетки компонентов.

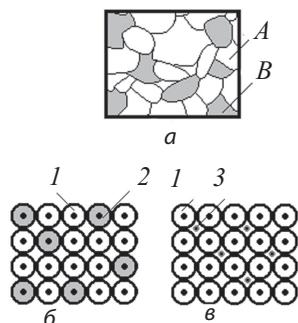


Рис. 6.1. Виды сплавов: *a* — схема микроструктуры механической смеси; *б* — кристаллическая решетка твердого раствора замещения; *в* — кристаллическая решетка твердого раствора внедрения; 1 — атомы растворителя; 2, 3 — атомы растворенного элемента; A, B — компоненты

**Твердые растворы** — фаза, в которой один из компонентов сплава (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а другой или другие компоненты располагаются в решетке растворителя, изменяя ее периоды. Различают твердый раствор замещения и твердый раствор внедрения.

При образовании **твердого раствора замещения** атомы растворенного компонента замещают часть атомов растворителя в его кристаллической решетке (рис. 6.1, *б*). Твердые растворы замещения могут образоваться в том случае, когда атомные радиусы растворителя 1 и растворенного 2 элемента отличаются не более чем на 15% (размерный фактор). Растворимость компонентов в твердом состоянии уменьшается при увеличении различия в атомных радиусах сплавленных элементов и их валентности. При соблюдении размерного фактора и одинаковом типе кристаллической решетки образуются твердые растворы с неограниченной растворимостью компонентов.

При образовании **твердых растворов внедрения** атомы растворенного элемента 3 размещаются в порах кристаллической решетки растворителя 1 (рис. 6.1, *в*). Основным условием возможности образования твердого раствора внедрения является размерный фактор — размер межузельного атома должен быть меньше размера поры. Такие твердые растворы возникают при сплавлении переходных металлов с неметаллами (водород, кислород, азот, бор), имеющими малый радиус. Твердые растворы внедрения всегда имеют ограниченную растворимость.

Элементарное строение и размеры атомов компонентов различны, поэтому при образовании твердых растворов кристаллическая решетка растворителя искажена. Атомы растворенного вещества преимущественно скапливаются у дислокаций, снижая их упругую энергию, поскольку при этом затрачивается минимальное количество энергии. Искажения решетки растворителя также будут минимальны, что определит ее устойчивость. Искажения решетки при образовании твердых растворов внедрения больше, чем при образовании твердых растворов замещения, но в обоих случаях увеличение концентрации растворенного вещества приводит к возрастанию электрического сопротивления, твердости и прочности сплавов и снижению пластичности и вязкости.

В многокомпонентных сплавах, содержащих более двух элементов, возможно растворение в одном и том же растворителе и путем замещения, и путем внедрения. Так, при сплавлении железа с марганцем и углеродом получается твердый раствор, в котором марганец растворяется путем замещения, а углерод — путем внедрения.

Твердые растворы на основе металлов сохраняют высокую технологическую пластичность и составляют основу большинства промышленных конструкционных сплавов.

**Химические соединения** образуются между элементами, значительно различающимися по строению и свойствам, если сила взаимодействия между разнородными атомами больше, чем между однородными. Кристаллы химического соединения имеют кристаллическую решетку, отличную от кристаллических решеток компонентов, образовавших сплав. Химическое соединение характеризуется:

- постоянством состава, то есть сплав образуется при определенном (кратном) соотношении компонентов, которое выражается формулой  $A_m B_n$ , где  $A$  и  $B$  — компоненты сплава, а  $m$  и  $n$  — простые числа ( $Al_2O_3$ ,  $CuAl_2$ );

- ярко выраженными индивидуальными свойствами, значительно отличающимися от свойств составляющих компонентов;

- постоянством температур кристаллизации и плавления, как у чистых компонентов;

- образование химического соединения сопровождается значительным тепловым эффектом.

Соединения одних металлов с другими носят общее название интерметаллиды, или интерметаллические соединения. Соединения металлов с неметаллами (карбиды, нитриды и т. д.), которые могут обладать металлической связью, часто называют металлическими соединениями. Некоторые химические соединения, образующиеся в металлических сплавах, не подчиняются законам валентности и не имеют постоянного состава.

## 6.2. Структура сплавов

При полной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии микроструктура сплавов представляет собой зерна твердого раствора (однофазные сплавы). Сплавы, у которых количество растворимого компонента

не превышает предельной его растворимости в основном металле при нормальной температуре, имеют такую же структуру.

При ограниченной растворимости (сплавы  $Al-Cu$ ,  $Cu-Zn$ ,  $Cu-Sn$ ,  $Mg-Zn$ ,  $Fe-C$ ) могут образовываться структуры, состоящие из смеси двух и более фаз (твердые растворы или твердые растворы и химические соединения). Если в сплаве количество растворимого компонента превышает его предельную растворимость в основном металле, то образуется структура, состоящая из матрицы (основного твердого раствора) и выделившихся частиц (избыточные фазы) другого твердого раствора (обычно на базе химического соединения). Такая структура называется матричной, или гетерогенной. Например, при кристаллизации сплавов на алюминиевой или железной основе образуются структуры, состоящие из твердого раствора на базе основного металла и химических соединений ( $CuAl_2$ ,  $Al_3Mg_2$ ,  $Fe_3C$ ).

При медленном охлаждении избыточные фазы выделяются в основном по границам твердого раствора (матрицы) в виде крупных частиц. При быстром охлаждении (увеличенное число зародышей новой фазы) по границам зерен матрицы появляется оболочка из новой выделившейся фазы. Эти выделения могут иметь пластинчатую, игольчатую или сфероидальную форму.

## 6.3. Диаграмма состояния сплавов

**Диаграмма состояния** — графическое изображение состояния любого сплава изучаемой системы в зависимости от концентрации его компонентов и температуры (рис. 6.2).

Диаграммы состояния показывают устойчивые состояния сплава, т. е. состояния, при которых сплав обладает минимумом свободной энергии, и поэтому диаграмму часто

называют диаграммой равновесия, так как она показывает, какие при данных условиях существуют равновесные фазы.

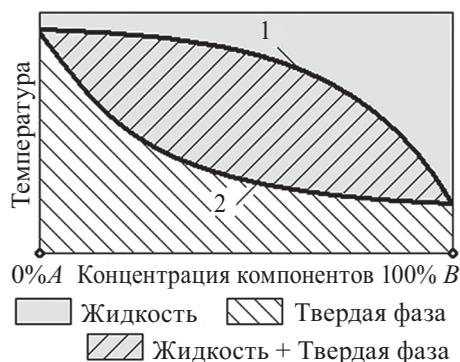


Рис. 6.2. Диаграмма состояния: А и В — компоненты сплава; 1 — линия ликвидус; 2 — линия солидус

Построение диаграмм состояния осуществляется при помощи термического анализа. С этой целью для конкретных сплавов строят экспериментальные кривые охлаждения и нагрева сплавов в координатах температура — время. Точки нагрева на кривых охлаждения характеризуют температуры, при которых начинаются или заканчиваются физико-химические изменения в сплавах. Эти точки называются критическими точками или критическими температурами. В результате получают серию кривых охлаждения, на которых при температурах фазовых превращений наблюдаются точки перегиба и температурные остановки.

Температуры, соответствующие фазовым превращениям, называют **критическими точками**. Некоторые критические точки имеют названия, например, точки отвечающие началу кристаллизации, называют точками **ликвидус**, а концу кристаллизации — точками **солидус**.

Критические точки переносят на диаграмму (в координатах «температура — концентрация компонентов»). Соединяя

критические точки, получают линии диаграммы состояния. **Линия ликвидус (L)** — геометрическое место всех точек, которые определяют температуру начала кристаллизации.

**Линия солидус (S)** — геометрическое место всех точек, которые определяют температуру конца кристаллизации.

Диаграмма состояния в удобной графической форме показывает фазовое состояние сплава в зависимости от температуры и концентрации компонентов. По ней можно установить, какие превращения происходят в сплаве при нагреве (охлаждении), определить температуры плавления или затвердевания сплава, выбрать рациональный режим термической обработки, прогнозировать поведение сплава в заданном интервале температур.

При построении диаграммы состояния используют правило фаз, которое устанавливает возможное число фаз и условия, при которых они могут существовать в конкретной системе:

$$C = K + B - \Phi, \tag{6.1}$$

где  $C$  — число степеней свободы, определяет количество независимых переменных (температура, концентрация, давление), которое можно изменить, не нарушая равновесия в системе, т. е. не изменяя числа фаз;  $K$  — число компонентов;  $B$  — число внешних переменных факторов;  $\Phi$  — число фаз.

Для металлических сплавов можно принять  $B = 1$  (в качестве внешних факторов учитывается только температура), и, таким образом, правило фаз запишется в виде:  $C = K + 1 - \Phi$ .

Рассмотрим равновесие однокомпонентной системы (чистый металл). Если в системе существует только одна фаза (жидкая или твердая), то  $K = 1$ ,  $\Phi = 1$  и  $C = 1 + 1 - 1 = 1$ , т. е. имеется лишь одна степень свободы. Это значит, что в определенном температурном интервале металл можно нагревать или охлаждать, сохраняя однофазное состояние. Если в момент затвердевания или плавления в системе

существуют две фазы (жидкая и твердая), то  $K = 1$ ,  $\Phi = 2$  и  $C = 1 + 1 - 2 = 0$  — степеней свободы нет. Такое равновесие возможно только при постоянной температуре, и пока одновременно существуют две фазы, температура превращения не изменится. Для двухкомпонентной системы при наличии двух фаз в процессе затвердевания системы  $K = 2$ ,  $\Phi = 2$  и  $C = 2 + 1 - 2 = 1$  имеется одна степень свободы, и равновесие в системе сохраняется в интервале температур (температуры начала и конца кристаллизации).

### 6.4. Построение диаграммы состояния сплавов, образующих механическую смесь

Компоненты данных сплавов неограниченно растворяются в жидкой фазе и практически нерастворимы в твердой. Смесь кристаллов в сплаве называют эвтектической, или эвтектикой, если она кристаллизовалась из жидкости при постоянной температуре более низкой, чем температуры плавления отдельных компонентов, образующих сплав.

На рисунке 6.3 приведена диаграмма состояния сплавов, образующих механическую смесь и эвтектику, построенная по кривым охлаждения. Как видно из приведенных данных, температуры начала кристаллизации ( $L_0, L_{20}, L_{40}, L_{60}, L_{80}, L_{100}$  — точки ликвидус) зависят от концентрации компонентов. Температура конца кристаллизации ( $S_0, S_{20}, S_{40}, S_{60}, S_{80}, S_{100}$  — точки солидус) не зависят от концентрации и постоянны. Для чистых металлов разница температур начала и конца кристаллизации равна нулю (для компонента  $A$  — точки  $L_0$  и  $S_0$ , для  $B$  — точки  $L_{100}$  и  $S_{100}$ ).

При перенесении с кривых охлаждения значений критических температур на сетку с координатами «температура — концентрация» получим линии ликвидус  $KCN$  и солидус  $DCE$ , т. е. построим диаграмму состояния, в которой различают

шесть зон: зона выше линии  $KCN$  — жидкий раствор, зона  $KCD$  — жидкий раствор и кристаллы компонента  $A$ , зона  $NCE$  — жидкий раствор и кристаллы  $B$ .

По линии  $CT$  выделяется эвтектика, состоящая из кристаллов  $A$  и  $B$ . Кристаллизация эвтектического сплава носит особый характер. Температуры начала и конца кристаллизации совпадают, одновременно выделяются оба кристалла ( $A$  и  $B$ ), основная масса которых собирается в своих определенных местах (восходящая диффузия), но в отдельных объемах возможны отклонения от среднего состава (флуктуации). Эти флуктуации и являются центрами кристаллизации. Кристаллизация эвтектики происходит одновременно на многих центрах, поэтому эвтектическая смесь состоит из множества мелких кристаллов.

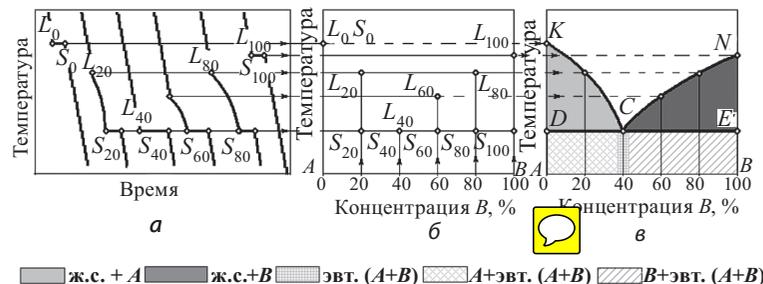


Рис. 6.3. Построение диаграммы состояния сплавов, образующих механическую смесь компонентов:

$a$  — кривые охлаждения;  $б$  — изображение температур ликвидус и солидус в координатах «температура — концентрация»;  $в$  — диаграмма состояния;  $A, B$  — компоненты сплава; эвт. — эвтектика;  $L_0, L_{20}, L_{40}, L_{60}, L_{80}, L_{100}$  — температура начала затвердевания раствора при концентрации компонента  $B$  соответственно 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100%;  $S_0, S_{20}, S_{40}, S_{60}, S_{80}, S_{100}$  — температура конца затвердевания раствора при концентрации компонента  $B$  соответственно 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100%;  $C-T$  — ордината эвтектики;  $K-C-N$  — линия ликвидус;  $D-C-E$  — линия солидус

Вновь образованный кристалл одного компонента является центром кристаллизации другого компонента (идет наложение кристаллов), поэтому эвтектика имеет пластинчатое строение. Чем больше поверхностное натяжение в сплаве, тем более округлыми получаются кристаллы. Влево от эвтектики (зона *ДСТ*) существует структура, состоящая из механической смеси кристаллов *A* и эвтектики (*A + B*), а вправо (зона *ЕСТ*) находится механическая смесь из эвтектики (*A + B*) и кристаллов *B*.

### 6.5. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых полностью растворимы в жидком и твердом состояниях

Полная взаимная растворимость в твердом состоянии возможна тогда, когда оба компонента имеют одинаковые кристаллические решетки и атомные диаметры компонентов мало отличаются по размерам. Такая диаграмма имеет простой вид (рис. 6.4, *a*) и состоит из двух линий — ликвидус и солидус, пересекающихся между собой в точках кристаллизации чистых компонентов *A* и *B*.

Такие сплавы затвердевают и плавятся в интервале температур ( $C = 1$ ).

Диаграммы такого типа имеют системы Ag–Au, Mo–W, Fe–Ni и др.

Твердые растворы обозначают буквами греческого алфавита ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д.) или сначала ставят химический символ компонента растворителя, а затем в скобках химический символ растворенного вещества, например: Fe [Ni], Mo [W], Au [Ag] и т. д.

В процессе кристаллизации таких сплавов из жидкого раствора выделяются кристаллы твердого раствора. После полного затвердевания структура сплава будет однофазной.

На диаграмме состояния можно выделить три зоны. Первая зона — выше линии ликвидус, сплав находится в жидком состоянии. Вторая зона — между линиями ликвидус (*MEN*) и солидус (*MCN*), в которой происходит кристаллизация сплава в интервале температур и при изменении состава фаз.

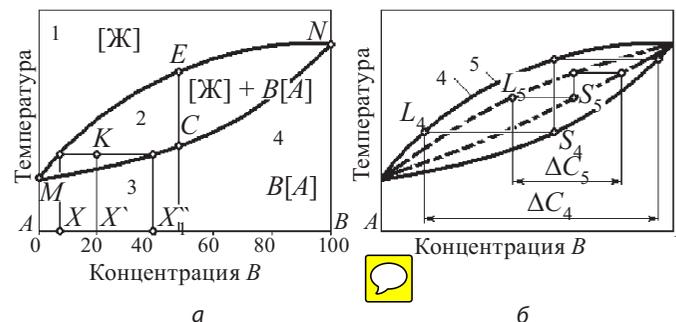


Рис. 6.4. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых полностью растворимы в жидком и твердом состояниях: *a* — диаграмма состояния; *б* — диаграмма состояния при разных скоростях охлаждения сплава; *A, B* — компоненты сплава; *MEN* — линия ликвидус; *MCN* — линия солидус; 1 — зона жидкой фазы, [Ж]; 2 — зона кристаллизации сплава; 3 — зона твердой фазы, *B*[*A*];  $L_4, L_5; S_4, S_5; \Delta C_4, \Delta C_5$  — точки ликвидус; солидус и степень дендритной ликвации для большей (4) и меньшей (5) скорости охлаждения сплава; *X* — сплав; *K* — точка, характеризующая состояние сплава *X*; *X'* — точка концентрации компонентов *A* и *B* в [Ж]; *X''* — точка концентрации компонентов *A* и *B* в *B*[*A*]

С понижением температуры в этой зоне химический состав твердых кристаллов меняется по линии солидус, а состав жидкой фазы — по линии ликвидус. Третья зона — ниже линии солидус, сплав представляет собой твердый раствор компонента *B* в *A* (*B*[*A*]). Кристаллы сплава однородны

и имеют одинаковый химический состав. Выравнивание состава сплава происходит за счет диффузии и частично путем диффузии более тугоплавкого компонента из внутренних областей кристаллов к внешним зонам (внутрикристаллическая диффузия).

Для определения концентрации компонентов в фазах, находящихся в равновесии, необходимо через точку, характеризующую состояние сплава (точка  $K$  для сплава  $X$ ), провести горизонталь до пересечения с линиями ликвидус и солидус. Проекция точек пересечения горизонтали с линиями солидус и ликвидус на ось концентраций дадут искомые результаты.

При кристаллизации твердых растворов отчетливо виден рост дендритов. Оси первого порядка образуются при более высокой температуре, поэтому концентрации тугоплавкого компонента в них выше. Оси второго, третьего и более высоких порядков образуются при меньших температурах, поэтому с увеличением номера порядка концентрация тугоплавкого компонента в них уменьшается. При медленном охлаждении состав дендритов выравнивается за счет диффузии. При высоких скоростях охлаждения химическая неоднородность в различных объемах кристаллов сохраняется, что приводит к дендритной, или внутрикристаллической, ликвации.

Степень дендритной ликвации при быстром охлаждении можно определить по диаграмме состояния (рис. 6.4, б). Оси первого порядка, которые кристаллизуются в начале процесса, будут иметь состав, соответствующий точке  $S_4$ , а последние оси — точки  $L_4$ . Максимальное различие по составу (степень дендритной ликвации) будет  $\Delta C_4$ . При уменьшении скорости охлаждения диаграмма состояния сужается и степень дендритной ликвации станет равной  $\Delta C_5$  ( $\Delta C_5 < \Delta C_4$ ), т. е. степень дендритной ликвации будет меньше. Кроме того, из диаграммы следует, что дендритная ликвация исправима, если сплав в твердом состоянии нагреть до температур несколько ниже линии солидус и выдержать

при этой температуре в течение времени, необходимого для выравнивания состава за счет диффузии.

### 6.6. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику

Сплавы, составы которых расположены в областях твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  (рис. 6.5), кристаллизуются точно так же, как и сплавы предыдущей диаграммы состояния, т. е. в этих областях образуются однородные твердые растворы:  $\alpha$  на базе компонента  $A$  с атомной решеткой, характерной для этого компонента, и  $\beta$  с атомной решеткой компонента  $B$ .

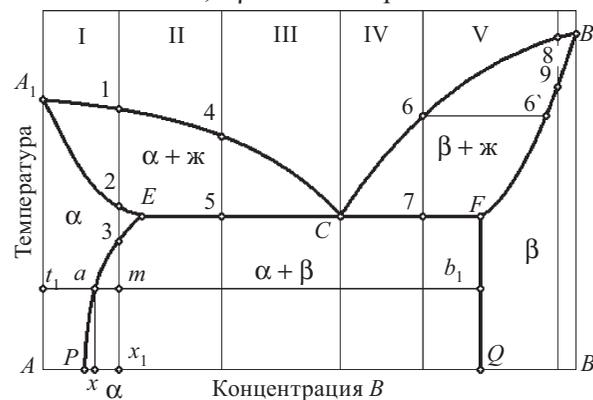


Рис. 6.5. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику (растворимость двусторонняя, переменная, увеличивающаяся с повышением температуры): I, II, III, IV, V — сплавы; Ж — жидкость;  $\alpha, \beta$  — твердые фазы;  $A, B, C, E, P, Q$  — точки диаграммы состояния;  $x, x_1$  — состав сплава I

Предельная концентрация компонента  $A$  в фазе  $\beta$  определяется линией  $FQ$  и практически не изменяется. Твердый раствор компонента  $B$  в  $A$  является ограниченным раствором с переменной растворимостью, которая меняется по линии  $EP$  в зависимости от температуры. Максимальное содержание компонента  $B$  в  $\alpha$ -фазе определяется точкой  $E$  и при охлаждении снижается до точки  $P$ . Рассмотрим превращения сплава I состава  $x_1$ . После полного затвердевания в точке 2 кристаллы имеют состав  $x_1$  и сохраняют его до точки 3. При дальнейшем охлаждении концентрация компонента  $B$  в твердом растворе уменьшается до состава, соответствующего точке  $P$ . Определим фазовое состояние сплава I для какой-либо температуры, например для  $t_1$ . Проверим через точку  $m$  горизонтальную линию до пересечения с ближайшими линиями диаграммы состояния ( $EP$  и  $FQ$ ); проекции точки пересечения ( $a$ ,  $b$ ) на ось концентраций укажут состав фаз, находящихся в равновесии при температуре  $t_1$ .

Таким же образом можно определить состав фаз, находящихся в равновесии для любой температуры, — **правило определения состава фаз**.

Количественное соотношение  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз при  $t_1$  определяется соответственно отрезками  $am$  и  $mv_1$  (в масштабе всего отрезка  $av_1$ ) — **правило отрезков**.

По мере уменьшения концентрации в твердом растворе компонент  $B$  выпадает в виде твердого раствора  $\beta$ -состава, соответствующего точке  $Q$ . Выпадающие кристаллы твердого раствора  $\beta$  называются вторичными (так как они выпали из твердого раствора, а не из жидкого) и обозначаются  $\beta_{II}$ . Конечная структура сплава I будет состоять из двух фаз  $\alpha + \beta_{II}$ . Сплавы III называются эвтектическими (наиболее легкоплавкими). Они кристаллизуются с одновременным выделением двух твердых фаз определенной концентрации: твердого раствора  $\alpha$  состава точки  $E$  и твердого раствора  $\beta$

состава точки  $F$ . Эвтектическая реакция протекает по схеме:  $[ж]_c \rightarrow \leftarrow [\alpha_E + \beta_F]$ .

При эвтектической реакции одновременно существуют три фазы — жидкая и два твердых раствора, поэтому степень свободы равна нулю и реакция протекает изотермически и при постоянном составе реагирующих фаз. Эвтектические кристаллы  $\alpha$  и  $\beta$  имеют форму пластин и равномерно чередуются между собой, образуя колонии.

В доэвтектическом сплаве II эвтектическому превращению предшествует выделение кристаллов  $\alpha$  из жидкого раствора в интервале температур точек 4–5. В результате жидкая фаза обогащается компонентом « $B$ » и охлаждение до температур точки 5 приводит к образованию в сплаве двух фаз определенного состава  $\alpha_E + \beta_c$ . Количество жидкой фазы выражается отрезком  $5-E$ , а количество твердой фазы — отрезком  $5-C$ .

При эвтектической температуре (точка 5) жидкий раствор превращается в эвтектику состава  $(\alpha_E + \beta_F)$ . По мере охлаждения из твердого раствора  $\alpha$  выделяются кристаллы  $\beta$  и при комнатной температуре структура сплава запишется в виде  $\alpha_p + \text{эвт.} (\alpha_p + \beta_Q)$ .

Для заэвтектического сплава IV кристаллизация в интервале температур точек 6–7 сопровождается выделением  $\beta$ -фазы, богатой компонентом  $B$ , что приводит к обеднению жидкого раствора этим элементом. Состав выделяющихся кристаллов  $\beta$  изменяется от точки  $b'$  до точки  $F$ , а состав жидкой фазы — от точки  $b$  до точки  $C$ . При охлаждении до температур точки 7 произойдет эвтектическое превращение:  $[ж]_c \leftrightarrow \text{эвт.} (\alpha_E + \beta_F)$ . При комнатной температуре структура сплава будет иметь вид:  $\beta_Q + \text{эвт.} (\alpha_p + \beta_Q)$ .

Все сплавы составов от точки  $P$  до точки  $Q$  содержат структурную составляющую эвтектику, количество ее тем больше, чем ближе состав сплава к эвтектическому.

### 6.7. Диаграмма состояния сплавов с полиморфным превращением компонентов и эвтектоидным превращением

Полиморфные превращения компонентов сплава изменяют его структуру и свойства, что позволяет путем термической обработки получать материалы с новыми свойствами.

На рисунке 6.6, а показана диаграмма состояния сплавов с полиморфным превращением одного из компонентов (компонента А).

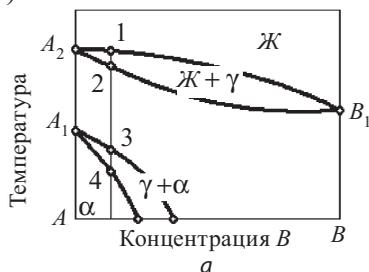


Рис. 6.6. Диаграммы состояния сплавов:

- а — с полиморфным превращением компонента А;
- б — с полиморфным превращением двух компонентов и образованием эвтектоида; А, В — компоненты сплавов;
- Ж — жидкая фаза; α, β, γ — однофазные сплавы;
- $A_1, A_2, B_1, B_2, C, E, F$  — точки диаграммы состояния;
- $t_3$  — температура эвтектоидного превращения

Сплав I после полного затвердевания при температуре точки 2 при дальнейшем охлаждении в интервале температур точек 3–4 изменяет свою кристаллическую структуру за счет полиморфного превращения  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Таким образом, до температур точки 4 сплав I будет иметь кристаллическую решетку  $A_\alpha$ , а выше температуры точки 3 —  $A_\gamma$ , причем кристаллическая решетка  $A_\gamma$  такая же, что и у компонента В, поэтому они образуют непрерывные ряды твердых растворов.

На рисунке 6.6, б представлена диаграмма состояния сплавов с полиморфным превращением двух компонентов и образованием эвтектоида. Ниже линии солидус ( $A_2B_2$ ) до линии  $A_1CB_1$  сплавы представляют собой твердый раствор  $\gamma$ , который при понижении температуры ниже  $t_3$  испытывает эвтектоидное превращение с образованием смеси двух твердых фаз (эвтектоид):  $\gamma_C \rightarrow \alpha_E + \beta_F$ . При дальнейшем охлаждении до комнатной температуры взаимная растворимость компонентов уменьшается (линии  $AE$  и  $BF$ ) и происходит вторичное выделение твердых растворов  $\beta_{II}$  и  $\alpha_I$ .

#### Контрольные вопросы

1. Что такое твердый раствор?
2. Какие виды твердых растворов вы знаете?
3. Что означают термины «точка ликвидус» и «точка солидус»?
4. Опишите зоны, наблюдаемые на диаграмме состояния сплавов, образующих механическую смесь.
5. Опишите диаграмму состояния сплавов, образующих механическую смесь и эвтектику.
6. Какую структуру имеют однофазные сплавы?

## Железоуглеродистые сплавы

### 7.1. Фазы и структуры в железоуглеродистых сплавах

В системе железо–углерод существуют следующие фазы: жидкий сплав, твердые растворы (феррит и аустенит), химическое соединение (цементит) и свободный углерод в виде графита. Кроме того, к структурным составляющим относят перлит и ледебурит — механические смеси.

**Феррит** — твердый раствор внедрения углерода в  $\alpha$ -железе. У него ОЦК решетка, и поэтому растворимость углерода в феррите очень мала. Низкотемпературный  $\alpha$ -феррит содержит до 0,02% С, высокотемпературный феррит (или  $\delta$ -феррит) — до 0,1% С. Техническое железо имеет структуру феррита, который вытравливается на шлифах в виде однородных зерен. Феррит высокопластичен ( $\delta=40\text{...}50\%$ ) и мягок (80...100 НВ), хорошо обрабатывается давлением в холодном состоянии.

**Аустенит** — твердый раствор внедрения углерода в  $\gamma$ -железе с содержанием углерода до 2,14%. Микроструктура — однородные зерна, существует при  $t > 727^\circ\text{C}$ . Он пластичен, но более тверд, чем феррит (160...200 НВ); кроме углерода растворяет другие элементы.

**Цементит** — химическое соединение  $\text{Fe}_3\text{C}$ , содержащее 6,67% С. Он — самая твердая (800 НВ) и хрупкая составляющая сплавов железа с углеродом. Решетка сложная ромбическая, плотноупакованная. Температура плавления равна  $1250^\circ\text{C}$ . До температуры  $210^\circ\text{C}$  цементит магнитен;

при высоких температурах разлагается на графит и аустенит. Он образует твердые растворы замещения, в которых углерод замещается неметаллами (кислородом и азотом), а железо — металлами (марганцем, хромом, вольфрамом и др.). Сплавы на основе цементита в чистом виде не используют. Чем больше цементита в железоуглеродистом сплаве, тем выше твердость последнего.

**Графит** — аллотропическая модификация углерода со слоистой гексагональной решеткой и слабой связью между слоями. Графит мягок, прочность его очень низкая. Температура плавления  $\sim 3800^\circ\text{C}$ , плотность  $2500\text{ кг/м}^3$ . Он химически стоек и электропроводен.

Перлит — механическая смесь феррита и цементита, содержащая 0,80% С. Он образуется во время перекристаллизации (распада) аустенита при  $727^\circ\text{C}$ . Этот распад называется эвтектоидным превращением, а перлит — эвтектоидом. Перлит обладает высокой прочностью ( $\sigma_b = 800\text{ МПа}$ ) и твердостью (200 НВ); повышает прочностные свойства сплава. Структура перлита — чередующиеся пластинки феррита и цементита.

**Ледебурит** — механическая смесь аустенита и цементита — образуется во время кристаллизации сплава с 4,3% С при температуре  $1147^\circ\text{C}$ . При температурах ниже  $727^\circ\text{C}$  аустенит в ледебурите превращается в перлит, и после охлаждения ледебурит представляет собой смесь перлита с цементитом. Ледебурит — эвтектика. Он тверд (700 НВ), имеет сотовое или пластинчатое строение и содержится во всех белых чугунах.

## 7.2. Диаграмма состояния железо–углерод

Для сплавов железа с углеродом строят две диаграммы состояния: неравновесную (метастабильную), которая характеризует превращения в системе железо–цементит, и стабильную, характеризующую превращения в системе железо–графит. Эти диаграммы совмещены на общей диаграмме состояния, приведенной на рисунке 7.1. Диаграмма имеет две оси концентраций, соответствующие содержанию углерода и цементита. Часть диаграммы, имеющая практическое значение, расположена в диапазоне концентрации углерода до 6,67%, что соответствует химическому соединению  $Fe_3C$  (цементиту). На диаграмме зона первичной кристаллизации находится между линиями ликвидус  $ABCD$  и солидус  $AHJECF$ . Линия  $BC$  определяет начало кристаллизации аустенита из жидкости, линия  $CD$  — температуру начала кристаллизации первичного цементита из жидкости, линия  $AH$  — граница области, соответствующей смеси кристаллов феррита и жидкости; ниже нее область феррита.  $HJB$  — линия перитектического превращения феррита и жидкого сплава в аустенит. Линия  $ECF$  соответствует кристаллизации эвтектики — ледебурита,  $PSK$  — эвтектоидному превращению аустенита в феррит и цементит. Точка  $A$  на диаграмме соответствует температуре плавления чистого железа,  $D$  — температуре плавления цементита,  $N$  и  $G$  — температурам аллотропических превращений железа 1392 и 911 °С. Точки  $H$  и  $P$  определяют предельное содержание углерода в высокотемпературном и низкотемпературном ферритах,  $E$  — предельное содержание углерода в аустените. Остальные точки характеризуют эвтектические ( $C, F$ ), эвтектоидные ( $S, K$ ) и перитектические ( $J, B$ ) превращения. Ниже линии  $GSE$  происходит вторичная кристаллизация, ниже линии  $QP$  — третичная.

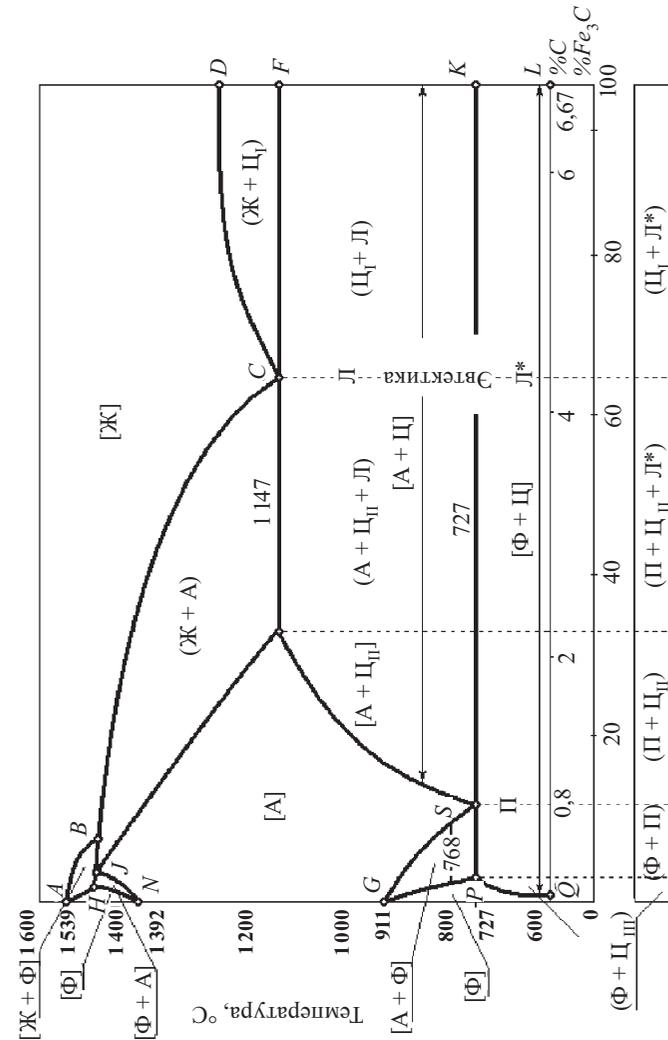


Рис. 7.1. Диаграмма состояния железо–углерод

Сплавы, содержащие менее 0,02% С, называются техническим железом, от 0,02 до 2,14% С — сталями, более 2,14% С — чугунами. Стали, содержащие 0,02...0,8% С, называются доэвтектоидными, 0,8% С — эвтектоидными, 0,8...2,14% С — заэвтектоидными. Чугуны, содержащие 2,14...4,3% С, называются доэвтектическими, с 4,3% С — эвтектическими, а более 4,3% С — заэвтектическими.

Диаграмма состояния системы железо–углерод позволяет связать внутреннее строение железоуглеродистых сплавов с их химическим составом и условиями охлаждения.

**Микроструктура железоуглеродистых сплавов.** На рисунке 7.2 приведены упрощенная диаграмма состояния системы железо–углерод и микроструктуры сплавов различного состава после их затвердевания с умеренной скоростью охлаждения. На этом же рисунке показаны кривые охлаждения выбранных сплавов: масштаб температур диаграммы состояния и кривых охлаждения сплавов одинаков.

Охлаждение расплава  $k_1$  (рис. 7.2, а), содержащего 0,025%С, характеризуется отрезком 1–2. Кристаллизация сплава начинается в точке 2 и заканчивается в точке 3. От точки 2 до точки 3 из жидкого сплава выделяются кристаллы аустенита переменного состава, причем концентрация жидкости изменяется по линии ликвидус, а концентрация твердой фазы — по линии солидус. От точки 3 до точки 4 происходит охлаждение аустенита, от точки 4 до точки 5 — выделение из аустенита кристаллов феррита. На отрезке 5–6 охлаждается феррит. На отрезке 6–7 при охлаждении ниже температуры 727 °С из феррита выделяется избыточный углерод в виде так называемого третичного цементита.

Затвердевший сплав имеет структуру феррита (светлые зерна различной величины и формы) и небольшое количество третичного цементита, располагающегося преимущественно по границам зерен феррита  $\delta$  (рис. 7.2, б).

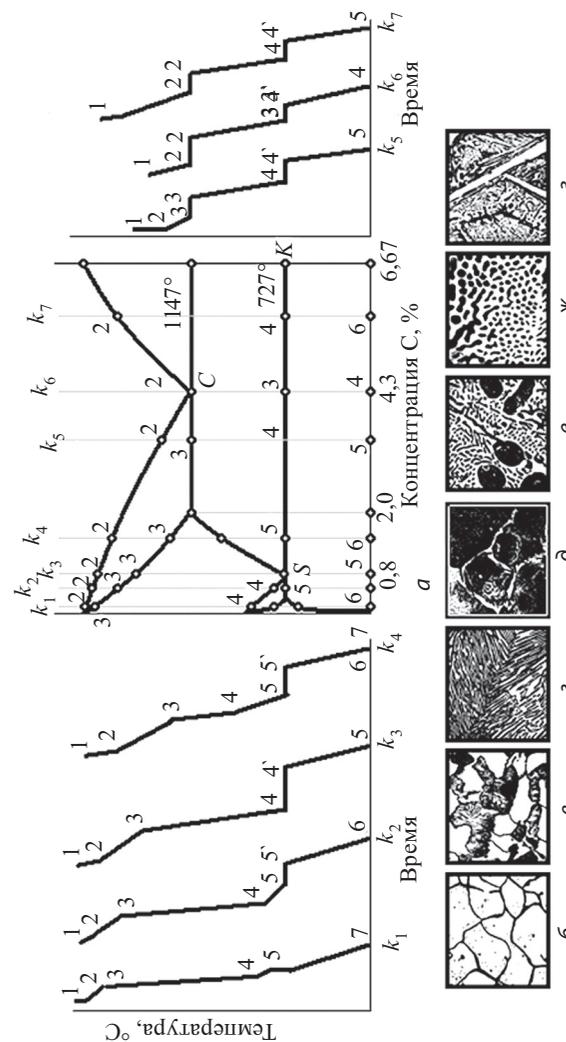


Рис. 7.2. Кривые охлаждения сплавов и диаграмма состояния системы Fe–C (а) и микроструктура сплавов с различным содержанием углерода (б–з): к<sub>1</sub>–к<sub>7</sub> — сплавы железо–углерод с различной концентрацией углерода

Охлаждение сплава  $k_2$  между точками 1–4 протекает так же, как и сплава  $k_1$ . От точки 4 до точки 5 из аустенита выделяется феррит. На линии 5–5' происходит эвтектоидное превращение, т. е. аустенит превращается в перлит. От точки 5' до точки 6 из феррита выделяется третичный цементит. По мере увеличения содержания углерода вплоть до 0,8% на микрофотографиях шлифов доэвтектоидных сталей появляется перлит, который располагается между светлыми зернами феррита (рис. 7.2, в). При увеличении концентрации углерода в стали количество перлита пропорционально возрастает.

Охлаждение эвтектоидного сплава  $k_3$ , содержащего ровно 0,8% С, между точками 1–4 аналогично предыдущему. По линии 4–4' при температуре 727 °С происходит заэвтектоидное превращение. Охлаждение от точки 4' до точки 5 связано с выделением из феррита третичного цементита. На микрошлифе стали, содержащем 0,8% С, в поле зрения микроскопа виден перлит (рис. 7.2, з).

Охлаждение заэвтектоидного сплава  $k_4$  в первой фазе (между точками 1–4) протекает аналогично охлаждению эвтектоидного сплава  $k_3$ . При дальнейшем охлаждении от точки 4 до точки 5 из аустенита выделяются кристаллы вторичного цементита. По линии 5–5' протекает эвтектоидное превращение (аустенит с 0,8% С превращается в перлит того же состава) и от точки 5' до точки 6 из феррита выделяется третичный цементит.

Заэвтектоидные стали  $k_4$  (рис. 7.2, д), содержащие от 0,8% до 2,14% С, состоят из перлита и вторичного цементита. При медленном охлаждении вторичный цементит кристаллизуется по границам зерен аустенита, образуя твердую и хрупкую оболочку в виде сетки. Выделение вторичного цементита в виде пластинок нежелательно, так как сталь с такой структурой обладает повышенной хрупкостью. Поэтому стремятся получить цементит в виде зерен.

Доэвтектический сплав  $k_5$  охлаждается следующим образом: между точками 1–2 сплав находится в жидком состоянии. Между точками 2–3 выделяются кристаллы аустенита переменного состава. На отрезке 3–3' происходит эвтектическое превращение. От точки 3' до точки 4 из аустенита выделяется вторичный цементит. По линии 4–4' происходит эвтектоидное превращение и между точками 4'–5 из феррита выделяется третичный цементит.

На рисунке 7.2, е приведена микроструктура доэвтектического сплава — чугуна, содержащего 3,5% С; на микрофотографии видны перлит, ледебурит и вторичный цементит.

Охлаждение эвтектического сплава  $k_6$ , содержащего 4,3% С, протекает так: между точками 1–2 сплав находится в жидком состоянии. Линия 2–2' соответствует эвтектическому превращению — жидкий сплав затвердевает с образованием ледебурита. По линии 2'–3 из аустенита выделяется вторичный цементит. Участок 3–3' соответствует эвтектоидному превращению, а по линии 3'–4 из феррита выделяется третичный цементит. Микроструктура чугуна эвтектического состава, показанная на рисунке 7.2, ж, состоит из ледебурита, в котором темные составляющие — продукты распада аустенита (перлит), а светлые составляющие — цементит.

При охлаждении заэвтектического сплава  $k_7$  в интервале точек 2–3 выделяются кристаллы первичного цементита. Линия 3–3' отвечает эвтектическому превращению, по линии 3'–4 из аустенита выделяются кристаллы вторичного цементита. Линия 4–4' — эвтектоидное превращение в сплаве. Между точками 4'–5 выделяется третичный цементит.

В структуре заэвтектических чугунов также имеется ледебурит, но здесь он располагается между светлыми иглами первичного цементита, выпадающего из чугуна при его затвердевании (рис. 7.2, з).

Увеличение содержания углерода в стали приводит к повышению прочности ( $\sigma_{\text{в}}, \sigma_{0,2}$ ) и твердости НВ, понижению пластичности —  $\delta, KCU$ .

Грубая литая структура обладает худшими свойствами (понижаются главным образом показатели пластичности).

Марганец заметно влияет на свойства стали, повышая прочность в горячекатаных изделиях, изменяя и некоторые другие свойства. Но так как во всех сталях содержание марганца примерно одинаково, то его влияние на сталь разного состава остается неощутимым.

Кремний, остающийся после раскисления в твердом растворе (феррите), повышает предел текучести  $\sigma_{0,2}$  и затрудняет холодную штамповку.

Сера и фосфор являются вредными примесями в стали. Сера образует легкоплавкую эвтектику ( $t_{\text{пл}} = 988^\circ\text{C}$ ), которая вновь расплавляется при температурах прокатки ( $1000\text{...}1200^\circ\text{C}$ ), что и приводит к возникновению надрывов и трещин (красноломкость). Фосфор уменьшает пластичность и вязкость стали. Чем больше в стали фосфора, тем значительнее снижение вязкости.

### 7.3. Углеродистые стали

Стали классифицируются по химическому составу (низко-, средне- и высокоуглеродистые), назначению (конструкционные, инструментальные, строительные и т. д.) и качеству. По качеству углеродистые стали классифицируют на стали обыкновенного качества, качественные и высококачественные. Различие между ними — в количестве вредных примесей (серы и фосфора) и неметаллических включений. Стали обыкновенного качества содержат не более 0,06% S и 0,07% P, качественные — не более 0,035% S и 0,035% P; высококачественные — не более 0,025% S и 0,025% P.

Стали углеродистые обыкновенного качества согласно ГОСТ 380–2006 маркируются следующим образом: Ст0...Ст6. Буквы Ст обозначают «сталь», цифры — условный номер марки в зависимости от химического состава стали, буквы «кп», «пс», «сп» — способ раскисления («кп» — кипящая, «пс» — полуспокойная, «сп» — спокойная). При переходе от марки Ст0 к Ст6 увеличивается содержание углерода в стали, повышаются ее прочностные характеристики ( $\sigma_{\text{в}}, \sigma_{0,2}$ ) и снижаются пластические ( $\delta, \psi$ ).

Из сталей обыкновенного качества изготавливают горячекатаный сортовой и фасонный прокат: балки, швеллеры, уголки, прутки, листы, трубы, а также поковки. Стали в состоянии поставки широко применяют в строительстве для сварных, клепаных и болтовых конструкций, резе — для изготовления малонагруженных деталей машин (валы, оси, зубчатые колеса и т. д.).

Качественные углеродистые стали по ГОСТ 1050–88 маркируются цифрами, указывающими среднее содержание углерода в сотых долях процента: сталь 10 (0,10% С), сталь 30 (0,30% С). Стали этой группы, содержащие свыше 0,20% С, выпускаются только спокойными.

Все углеродистые качественные конструкционные стали условно можно разделить на несколько групп. Углеродистые качественные стали марок 05кп, 08, 08кп, 10, 10кп имеют невысокую прочность ( $\sigma_{\text{в}} = 330\text{...}420$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 190\text{...}250$  МПа), но достаточную пластичность ( $\delta = 33\text{...}25\%$ ,  $\psi = 60\text{...}55\%$ ) и хорошую свариваемость. Это определяет их использование для малонагруженных деталей машин и элементов конструкций, изготавливаемых сваркой, ковкой, штамповкой и др.

Стали 15, 20, 25, составляющие вторую группу низкоуглеродистых сталей, имеют более высокую прочность ( $\sigma_{\text{в}} = 460\text{...}610$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 280\text{...}360$  МПа) и пониженную пластичность ( $\delta = 23\text{...}16\%$ ,  $\psi = 50\text{...}40\%$ ), хорошо свариваются и обрабатываются резанием. Они используются для

изготовления деталей машин (без термической обработки или в нормализованном состоянии), а также для деталей с повышенной износостойкостью (после цементации и соответствующей термической обработки), но не подвергающихся высоким нагрузкам. Примерами цементированных деталей являются кулачковые валы, кронштейны, пальцы рессор и др. Эти стали применяют для изготовления деталей, испытывающих умеренные нагрузки.

Самой значительной является группа среднеуглеродистых сталей марок 30, 35, 40, 45, 50 и 55, подвергающихся термической обработке. Они имеют высокую прочность ( $\sigma_b = 640...730$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 380...430$  МПа) и удовлетворительную пластичность ( $\delta = 14...9\%$ ,  $\psi = 50...40\%$ ). Эти стали хорошо обрабатываются резанием после отжига. Благоприятное сочетание прочностных и пластических характеристик позволяет применять их при изготовлении ответственных деталей машин (распределительные валы, шпиндели и др.).

Высокоуглеродистые стали марок 60, 65, 70, 75, 80 и 85 подвергаются различным видам термической обработки, в результате чего они получают высокие значения прочности, износостойкости и упругости. Из них делают детали типа пружин, рессор, прокатных валков и т. п.

Конструкционные углеродистые литейные стали, используемые для изготовления отливок, маркируются так: например, сталь 30Л ГОСТ 977–88, где 30 — содержание углерода в сотых долях процента, буква «Л» — литейная сталь.

Углеродистые инструментальные стали могут быть качественными — (У7, У8, У9... У13) и высококачественными (У7А, У8А, У9А,... У13А). Буква «У» в марке показывает, что сталь углеродистая, а цифра — среднее содержание углерода в десятых долях процента; буква «А» в конце марки означает, что сталь высококачественная.

Для режущего инструмента (фрезы, зенкеры, сверла, спиральные пилы, шаберы, ножовки ручные, напильники, бритвы, острый хирургический инструмент и т. д.) обычно применяют заэвтектоидные стали (У10, У11, У12 и У13), у которых после термической обработки структура состоит из мартенсита и карбидов. Деревообрабатывающий инструмент, зубила, кернеры, бородки, отвертки, топоры изготавливают из сталей У7 и У8, имеющих после термической обработки трооститную структуру.

## 7.4. Чугуны

Сплав железа с углеродом ( $>2,14\%$  С) называют чугуном. Углерод в чугуне может находиться в виде цементита или графита, или одновременно в виде цементита и графита. Цементит придает излому специфический светлый блеск. Поэтому чугун, в котором весь углерод находится в виде цементита, называют белым. Графит придает излому чугуна серый цвет, поэтому чугун называют серым. В зависимости от формы графита и условий его образования различают следующие чугуны: серые (с пластинчатым графитом), высокопрочные (с шаровидным графитом), с вермикулярным графитом и ковкие (с хлопьевидным или компактным графитом). Кроме того, особое место занимают чугуны со специальными свойствами: антифрикционные, фрикционные, износостойкие, коррозии стойкие и т. п.

На рисунке 7.3 приведена схема, показывающая влияние металлической основы и формы выделений графита на свойства различных видов чугунов.

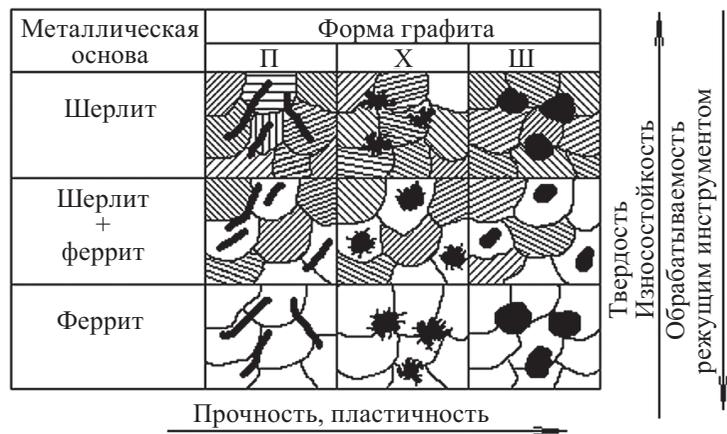


Рис. 7.3. Влияние металлической основы и формы выделений графита на свойства различных видов чугунов:

П — пластинчатая; Х — хлопьевидная; Ш — шаровидная

**Серый чугун** (чугун с пластинчатым графитом) представляет собой сплав Fe–Si–C, содержащий в качестве постоянных примесей Mn, P и S. В структуре серых чугунов большая часть или весь углерод находится в виде графита. Металлическая матрица серого чугуна может быть ферритной, феррито-перлитной или перлитной.

Серый чугун является самым дешевым из литейных сплавов. Его механические свойства зависят от величины зерна металлической основы, размеров и характера распределения включений графита, а также от соотношения между общим, связанным и свободным углеродом (графитом). В обычном сером чугуне графит имеет форму пластинок, которые расчлняют металлическую матрицу и действуют как внутренние трещины. Поэтому серый чугун с пластинчатым графитом обладает низкой прочностью и малой пластичностью. Наличие включений графита в чугуне придает ему меньшую чувствительность к внешним надрезам.

Вследствие этого конструкционная прочность чугуновой отливки незначительно снижается при наличии острых углов, резких переходов, неметаллических включений, небольших газовых раковин и пор.

Серый чугун обладает способностью рассеивать (демпфировать) вибрационные колебания при переменных нагрузках. Это свойство называют циклической вязкостью. Благодаря высокой демпфирующей способности серый чугун является хорошим конструкционным материалом. Отдельные марки серого чугуна обладают достаточно высокой прочностью и износостойкостью.

ГОСТ 1412–85 «Чугун с пластинчатым графитом для отливок» устанавливает марки, химический состав, физические и механические свойства серого чугуна. Для изготовления отливок предусматриваются следующие марки чугуна: СЧ10, СЧ15, СЧ20, СЧ25, СЧ30 и СЧ35. По требованию потребителя для изготовления отливок допускаются марки чугуна СЧ18, СЧ21 и СЧ24. Условное обозначение марки включает буквы СЧ — серый чугун и цифровое обозначение величины минимального временного сопротивления при растяжении (предела прочности при растяжении)  $\sigma_B$ , выраженного в МПа  $10^{-1}$ .

Литые детали из серого чугуна могут работать только на сжатие и изгиб. Как указывалось выше, серый чугун с пластинчатым графитом имеет низкую пластичность. В связи с этим приблизительная оценка пластических свойств серого чугуна осуществляется по величине стрелы прогиба (при испытании на изгиб).

Серые чугуны находят широкое применение в автомобилестроении, сельскохозяйственном машиностроении, станкостроении, химическом машиностроении и других отраслях. В химическом машиностроении к наиболее ответственным деталям прежде всего предъявляются требования по герметичности. К таким деталям относятся корпуса компрессоров

и насосов, детали холодильных и бумагоделательных машин, а также различного рода детали, работающие на жидком и газообразном топливе.

**Высокопрочный чугун** (чугун с шаровидным графитом) в литом состоянии получают модифицированием расплава магнием, церием или редкоземельными металлами. Наибольшее практическое применение получил магний в количестве 0,03...0,05%. В результате модифицирования в чугуне образуется графит шаровидной формы, что повышает его прочность и пластичность. Получение шаровидной формы графита в высокопрочном чугуне практически не ограничивается толщиной стенки и массой отливки. Из высокопрочного чугуна изготавливают отливки со стенками большой толщины и высокой прочности (коленчатые валы, зубчатые колеса, детали турбин и др.).

ГОСТ 7293–85 «Чугун с шаровидным графитом для отливок» устанавливает марки чугуна, определяемые на основе механических свойств. Матрица, как и в чугунах других типов, может быть ферритной, перлитно-ферритной и перлитной. В последнем случае достигаются наиболее высокие прочностные свойства за счет некоторого снижения пластичности. Для изготовления отливок предусматриваются следующие марки высокопрочного чугуна: ВЧ35, ВЧ40, ВЧ45, ВЧ50, ВЧ60, ВЧ70, ВЧ80 и ВЧ100. Марка чугуна определяется его временным сопротивлением при растяжении. Условное обозначение марки чугуна включает буквы ВЧ — высокопрочный чугун и цифровое обозначение минимального значения временного сопротивления при растяжении  $\sigma_{\text{в}}$  в МПа  $10^{-1}$ .

По ряду важнейших прочностных характеристик высокопрочный чугун превосходит углеродистую сталь. Ряд высокопрочных чугунов имеет высокую износостойкость, хорошую сопротивляемость росту и окислению, хорошие антифрикционные свойства и обладает, как это вообще

характерно для чугуна, хорошими демпфирующими свойствами. Наряду с этим следует отметить, что высокопрочный чугун унаследовал лучшие технологические, в том числе и литейные, свойства серого чугуна. Следует отметить, что высокопрочный чугун сохраняет свои механические свойства до температуры нагрева 450...500 °С.

Все это позволяет отнести высокопрочный чугун к числу материалов, обладающих уникальным комплексом физико-механических и служебных свойств, что обеспечивает широкое использование его в различных отраслях современной техники. Наибольшее применение он находит в тяжелом и энергетическом машиностроении. Эти отрасли охватывают производство очень сложного, обладающего большой единичной мощностью оборудования: прокатного и кузнечно-прессового, горнорудного и дробильно-размольного, а также дизелей, паровых, газовых и гидравлических турбин и т. д. Наибольшее распространение в указанных отраслях машиностроения получили чугуны марок ВЧ45 и ВЧ50.

Чугуны марок ВЧ35, ВЧ40 и ВЧ45 с преобладанием феррита в структуре металлической матрицы получают графитизирующим отжигом для разложения структуры свободного и эвтектоидного цементита. Высокопрочные чугуны более высоких марок (ВЧ50, ВЧ60 и выше) с преобладанием перлита в структуре металлической матрицы получают как в литом состоянии, так и после термической обработки (графитизирующего отжига или нормализации).

Высокопрочные чугуны с бейнитной структурой (бейнитные высокопрочные чугуны) — перспективные сплавы на основе железа для автомобильного, транспортного и сельскохозяйственного машиностроения. Из таких чугунов изготавливают коленчатые валы, шестерни, зубчатые колеса.

Бейнитные высокопрочные чугуны отличаются от других типов чугунов сочетанием высоких показателей прочности и пластичности. Бейнитную структуру получают путем

изотермической закалки, включающей аустенизацию при температуре 850...950 °С в течение 1...2 ч, закалку в соляную ванну при температуре 235...450 °С с изотермической выдержкой в течение 0,5...4,0 ч и охлаждением на воздухе.

Механические свойства такого чугуна зависят главным образом от температуры и продолжительности изотермической выдержки. При низких температурах (235...330 °С) образуется дисперсная игольчатая структура нижнего бейнита. Такой чугун отличается высокой твердостью (до 500 НВ) и прочностью (1200...1600 МПа), но относительное удлинение не превышает 1...3%. Высокая температура изотермической выдержки (370...450 °С) позволяет получать более грубую структуру верхнего бейнита с повышенным содержанием остаточного аустенита. При этом пониженному уровню твердости (200...320 НВ) соответствуют достаточно высокие показатели прочности (900...1050 МПа) и относительного удлинения (6...12%). При температуре на грани перехода от верхнего к нижнему бейниту, равной 330...370 °С, возможно образование смешанной структуры, которая обуславливает получение промежуточных свойств чугуна —  $\sigma_{\text{в}} = 950...1250$  МПа,  $\delta = 3...6\%$ . При низких (менее 300 °С) температурах изотермической выдержки структура чугуна может содержать некоторое количество мартенсита, что повышает твердость сплава. При высоких температурах (более 450 °С) изотермической выдержки образуется пересыщенный углеродом остаточный аустенит, который оказывает значительное влияние на некоторые свойства чугуна, в первую очередь на пластичность, ударную вязкость и усталостную прочность.

**Чугун с вермикулярным графитом** занимает промежуточное положение между чугунами с пластинчатым и шаровидным графитом и сочетает в себе хорошие литейные свойства с достаточно высокой прочностью, пластичностью и ударной вязкостью. Пластинки графита в этом

чугуне завихрены, укорочены, притуплены на кромках и имеют вермикулярный (червеобразный) вид. Образование вермикулярного графита происходит при недостаточном содержании модификатора для полной сфероидизации включений графита.

ГОСТ 28394–89 «Чугун с вермикулярным графитом для отливок» устанавливает марки чугуна, имеющие в структуре графит вермикулярной формы с количеством шаровидного графита до 40%.

Для изготовления отливок применяются чугуны следующих марок: ЧВГ30, ЧВГ35, ЧВГ40 и ЧВГ45. Условное обозначение марки включает: букву «Ч» — чугун; буквы «ВГ» — форма графита (вермикулярный графит) и цифровое обозначение минимального значения временного сопротивления при растяжении  $\sigma_{\text{в}}$ , МПа 10–1. Пример условного обозначения чугуна: ЧВГ 30 ГОСТ 28394–89.

Кроме предела прочности при растяжении ( $\sigma_{\text{в}}$ ) в ГОСТ 28394–89 предусмотрены значения условного предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), относительного удлинения ( $\delta$ ) и твердости (НВ). Детали из чугуна с вермикулярным графитом могут работать на сжатие, изгиб и растяжение (но в последнем случае ограничено).

Чугун с вермикулярным графитом преимущественно используют там, где требуется сочетание высокой прочности и хорошей удельной теплопроводности с высокими характеристиками обрабатываемости. Он может широко применяться взамен серого чугуна для деталей ответственного назначения. В этом случае достигается не только существенное (на 30...40%) снижение металлоемкости изделий, но одновременно повышается и их эксплуатационная надежность. Зарубежный опыт ориентирует на использование чугуна с вермикулярным графитом для изготовления крупнобаритных базовых деталей тяжелых станков и кузнечно-прессового оборудования.

Сочетание высоких показателей механических свойств и повышенной теплопроводности делает этот материал перспективным для применения в деталях, работающих в условиях теплосмен при значительных перепадах температур и испытывающих большие термоциклические нагрузки с целью повышения их надежности и работоспособности.

В некоторых случаях целесообразнее применять чугун с вермикулярным графитом взамен высокопрочного чугуна, в особенности при изготовлении сложных малотехнологичных деталей, в которых при использовании высокопрочного чугуна невозможно предотвратить образование усадочных дефектов.

Применение феррито-перлитного и перлитного чугунов с вермикулярным графитом позволяет, по сравнению с высокопрочным чугуном, значительно снизить опасность образования «задиrow», так как шаровидный графит легко выкрашивается из механически обработанной поверхности, образуя лунки, которые хотя и служат хранилищами для смазки, но разрушаются по кромкам и вызывают заедание трущихся поверхностей.

Рационально использовать чугун с вермикулярным графитом в дизелестроении (для изготовления корпусов блоков цилиндров и деталей поршневой группы, которые в процессе эксплуатации испытывают одновременно воздействие тепловой и динамической нагрузок), а также в металлургическом машиностроении и других отраслях промышленности.

Толщина стенок отливок из чугуна с вермикулярным графитом составляет 4...50 мм. Для гарантированного и стабильного качества они подвергаются термической обработке: отжиг при 900 °С в течение 3 ч, охлаждение с печью до 550 °С, затем охлаждение на воздухе

**Ковкий чугун** получают длительным отжигом при высоких температурах отливок из белого чугуна. В результате отжига образуется графит хлопьевидной (компактной)

формы. Такой графит по сравнению с пластинчатым меньше снижает прочность и пластичность металлической основы структуры чугуна.

Толщина сечения отливки не должна превышать 20 мм. При большей толщине в сердцевине образуется пластинчатый графит, и чугун становится непригодным для отжига. Отжиг проводят в две стадии (рис. 7.4, а). Первоначально отливки выдерживают при 950...970 °С. В этот период протекает первая стадия графитизации, т. е. распад цементита, входящего в состав ледебурита ( $A + Fe_3C$ ), и установление стабильного равновесия (аустенит + графит). В результате распада диффузионным путем образуется хлопьевидный графит (углерод отжига) — зоны I и II.

Затем отливку охлаждают до температур, соответствующих интервалу эвтектоидного превращения. При охлаждении происходят выделение из вторичного аустенита вторичного цементита, его распад и в итоге рост графитовых включений (II стадия). После графитизации структура состоит из феррита и хлопьевидного графита (зоны III и IV).

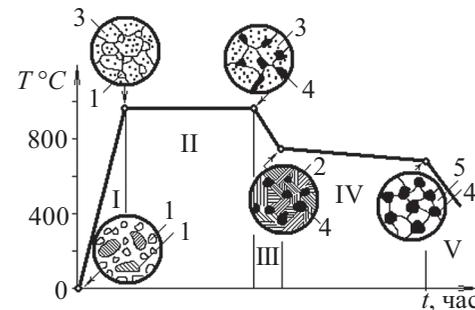


Рис. 7.4. Схема отжига белого чугуна на ковкий ферритный чугун:  
1 — цементит; 2 — перлит; 3 — аустенит; 4 — графит отжига;  
5 — феррит

Ковкий чугун маркируют буквами КЧ и цифрами (ГОСТ 1215–79). Первые две цифры указывают временное

сопротивление (в  $10^{-1}$  МПа), вторые — относительное удлинение (в %). Из ковкого чугуна изготавливают детали, работающие при ударных и вибрационных нагрузках. Так, ферритные ковкие чугуны КЧ37-12 и КЧ35-10 используют для изготовления деталей, эксплуатируемых при высоких динамических и статических нагрузках (картеры редукторов, ступицы, крюки, скобы и т. д.), а КЧ30-6 и КЧ33-8 — для менее ответственных деталей (головки, хомутики, гайки, глушители, фланцы, муфты и т. д.). Твердость ферритного чугуна — 163 НВ. Перлитные ковкие чугуны КЧ50-5 и КЧ55-4 обладают высокой прочностью, умеренной пластичностью и хорошими антифрикционными свойствами. Твердость перлитного чугуна — 241...269 НВ.

Из перлитного ковкого чугуна изготавливают вилки карданных валов, звенья и ролики цепей конвейера, втулки, муфты, тормозные колодки и т. д. Ковкий чугун применяют главным образом для изготовления тонкостенных деталей в отличие от высокопрочного магниевого чугуна, который используют для деталей любого сечения.

Из-за длительности и дороговизны процесса графитизирующего отжига ковкий чугун стараются заменять другими сплавами (чаще всего высокопрочным чугуном).

**Антифрикционный чугун** (ГОСТ 1585-85 «Чугун антифрикционный для отливок») выпускается следующих марок:

серые чугуны: АЧС-1 — перлитный серый чугун, легированный кремнием и медью; АЧС-2 — то же, дополнительно легированный никелем и титаном; АЧС-3 — перлитно-ферритный серый чугун, легированный титаном и медью; АЧС-4 — перлитный серый чугун, легированный сурьмой; АЧС-5 — аустенитный серый чугун, легированный марганцем и алюминием; АЧС-6 — пористый серый чугун, легированный свинцом и фосфором (первые буквы «АЧ» — антифрикционный чугун, «С» — с пластинчатым графитом (серый чугун), цифры — порядковый номер

чугуна); высокопрочные чугуны: АЧВ-1 и АЧВ-2 — антифрикционные чугуны с шаровидным графитом;

ковкие чугуны: АЧК-1 — легированный медью и АЧК-2 — с компактным графитом (с углеродом отжига).

Наряду с обычными конструкционными чугунами в промышленности применяются **легированные конструкционные чугуны**. В ряде случаев по условиям эксплуатации чугунные отливки должны обладать не только определенными механическими, но и специальными свойствами — жаропрочностью, жаростойкостью, износостойкостью и т. д. В этом случае для изготовления отливок применяют специальные (чаще всего высоколегированные) чугуны. Состав, свойства и назначение легированных чугунов регламентируются ГОСТ 7769-82.

Низколегированные чугуны содержат до 5% легирующих элементов. Обычно они используются в качестве конструкционного материала для отливок, от которых требуются повышенные механические свойства. Высоколегированные чугуны содержат 5...30% легирующих элементов и используются для изготовления отливок со специальными свойствами. Маркировка легированных чугунов осуществляется с помощью букв, обозначающих «Ч» — чугун и далее легирующие элементы (по аналогии со сталями), и цифр, указывающих их содержание (в %). Буква «Ш» в конце маркировки указывает на то, что графит имеет шаровидную форму; если буквы «Ш» нет, то графит пластинчатый или вермикулярный.

Низколегированный алюминиевый чугун является конструкционным материалом и содержит 2,8...3,6% С; 0,15...1,5% Si; 1,5...3% Al. Механические свойства такого чугуна с пластинчатым или вермикулярным графитом следующие:  $\sigma_B = 250...400$  МПа и 180...250 НВ, а с шаровидным графитом —  $\sigma_B = 500...1000$  МПа, 250...300 НВ при  $\delta = 10...12\%$  и  $KCU = 0,6...0,8$  МДж/м<sup>2</sup>. Наряду с высокими механическими

свойствами вследствие повышенного содержания алюминия этот чугун обладает хорошей жаростойкостью, жаропрочностью и термостойкостью при температурах около 700 °С.

Хромистый чугун предназначен для жаростойких, коррозии стойких и износостойких отливок. Подобные чугуны содержат 1...32% Cr (чугуны ЧХ1...ЧХ32) и имеют следующие механические свойства:  $\sigma_b = 300...400$  МПа, 250...400 НВ. Хромистые чугуны марок ЧХ22С, ЧХ28Д2, ЧХ32 обладают высокой коррозионной стойкостью в растворах различных кислот и солей. Износостойкость хромистых чугунов повышается при дополнительном легировании титаном, никелем и молибденом (ЧХ3Т, ЧХ9Н5, ЧХ16М2); они имеют  $\sigma_b = 200...350$  МПа и 500...600 НВ.

Жаростойкие и износостойкие алюминиевые чугуны маркируют так: ЧЮХШ, ЧЮ6С5, ЧЮ7Х2 и т. п.; они имеют  $\sigma_b = 300...400$  МПа (чугуны с пластинчатым графитом) и  $\sigma_b = 300...400$  МПа (с шаровидным графитом), которые сохраняются до температуры 700 °С.

Никелевые чугуны, содержащие 0,5...1,5% Ni (ЧНХТ, ЧНХМД, ЧНМШ), относятся к конструкционным материалам и имеют  $\sigma_b = 250...300$  МПа, 220...280 НВ. Они предназначены для изготовления отливок, работающих в условиях изнашивания и агрессивной газовой среды (в двигателях внутреннего сгорания).

Марганцевые чугуны (ЧГ6С3Ш, ЧГ8Д3) применяют как износостойкий и маломанитный материал для отливок.

## Контрольные вопросы

1. Что такое цементит?
2. При какой температуре происходит эвтектоидное превращение?
3. Какую структуру имеют сплавы с содержанием углерода 0,002...0,02%?
4. Что характеризует диаграмма состояния Fe–Fe<sub>3</sub>C?
5. При какой температуре происходит перитектическое превращение?
6. Какая линия диаграммы Fe–Fe<sub>3</sub>C показывает эвтектическое превращение?
7. Как называются сплавы с содержанием углерода 0,02...0,8%?

# Термическая обработка сталей и поверхностное упрочнение деталей

## 8.1. Термическая обработка сталей

**Термическая обработка (ТО)** — совокупность операций нагрева, выдержки и охлаждения твердых металлических сплавов с целью получения заданных свойств за счет изменения внутреннего строения и структуры.

ТО является одним из наиболее распространенных в современной технике способов получения заданных свойств металла. ТО используется либо в качестве промежуточной операции для улучшения обрабатываемости давлением, резанием и др., либо как окончательная операция технологического процесса, обеспечивающая заданный уровень физико-механических свойств детали.

В результате ТО в сплавах происходят структурные изменения. После термообработки металлические сплавы могут находиться в равновесном (стабильном) и неравновесном (метастабильном) состояниях.

Охлаждение при ТО производится с различной скоростью. При отжиге охлаждают медленно вместе с печью, при нормализации — на воздухе, при закалке применяют быстрое охлаждение в специальных средах.

Общим для всех названных обработок является нагрев, в результате которого происходят превращения в стали.

## Превращение перлита в аустенит

Превращение перлита в аустенит в точном соответствии с диаграммой происходит лишь при очень медленном нагреве (рис. 8.1). В реальных условиях превращение запаздывает и имеет место перегрев. При превращении перлита в аустенит происходит измельчение структуры. Но если аустенит нагреть выше оптимальных температур, то происходит рост зерен, чего на практике в большинстве случаев допускать нельзя.

По склонности к росту зерна аустенита при нагреве различают наследственно мелкозернистые и наследственно крупнозернистые стали. В наследственно крупнозернистых сталях размер зерен аустенита быстро увеличивается даже при небольшом нагреве, а в наследственно мелкозернистых сталях — при более высоких температурах.

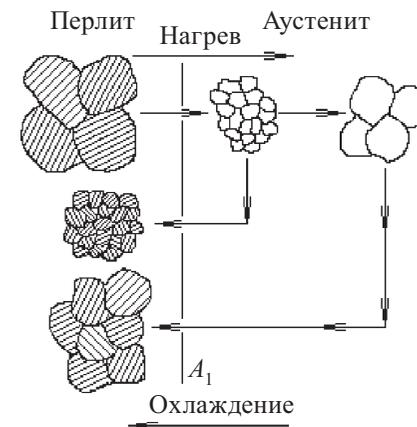


Рис. 8.1. Схема изменения размера зерна перлита в зависимости от температуры нагрева аустенитного зерна

Величина действительного зерна стали оказывает наибольшее влияние на ударную вязкость, особенно при низких температурах. С увеличением размера зерна повышается

порог хладноломкости, снижается работа распространения трещины.

### Распад переохлажденного аустенита

При охлаждении аустенит превращается в продукты распада (перлит, бейнит или мартенсит). На рисунке 8.2 приведена диаграмма изотермического превращения аустенита в эвтектоидной стали (0,8% С), так называемые С — образные кривые. По оси абсцисс откладывается время в логарифмическом масштабе; по оси ординат — температура выдержки аустенита.

При быстром охлаждении стали ниже температур точки  $A_{r1}$  распад аустенита происходит не сразу, а через определенный промежуток времени (инкубационный период). Изотермическая выдержка охлажденной стали приводит к распаду аустенита и образованию различных структур в зависимости от температуры переохлаждения. Минимальное время существования переохлажденного аустенита до его распада называется устойчивостью аустенита и определяется содержанием в стали углерода и легирующих элементов.

Превращения аустенита в интервале температур  $A_{r1} \dots 550^\circ\text{C}$  называют перлитным, а в интервале  $550^\circ\text{C} \dots M_n$  — промежуточным.

Линия  $A_{r1}$  означает равновесную температуру превращения аустенита в перлит. При медленном охлаждении аустенит практически превращается в перлит. При средних степенях переохлаждения аустенита ( $500 \dots 650^\circ\text{C}$ ) получают структуру мелкодисперсного перлита, иначе называемого сорбитом. При быстром охлаждении аустенита до района температур минимальной устойчивости аустенита ( $500 \dots 600^\circ\text{C}$ ) получают структуру троостита, представляющую собой высокодисперсную феррито-цементитную смесь. При переохлаждении аустенита (до  $550 \dots 240^\circ\text{C}$ ) он распадается на феррито-цементитную смесь, имеющую игольчатое строение — игольчатый троостит.

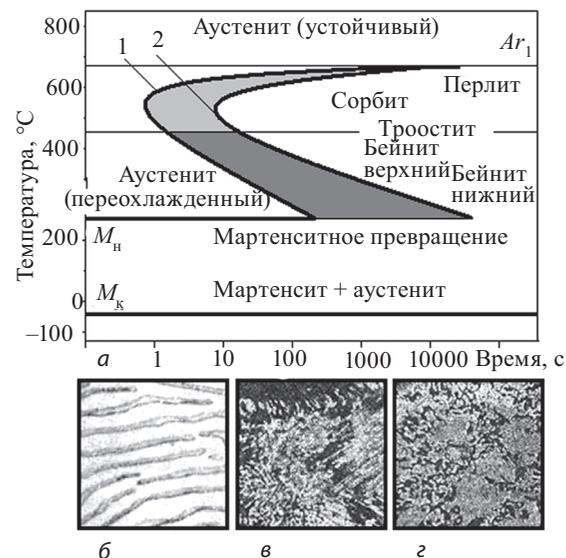


Рис. 8.2. Изотермические превращения аустенита эвтектоидной стали: а — диаграмма изотермического превращения; б — перлитная структура; в — сорбитная структура; г — трооститная структура; 1 — начало превращения; 2 — конец превращения;  $A_{r1}$  — граница устойчивого аустенита;  $M_n$ ,  $M_s$  — границы начала и конца мартенситного превращения

С понижением температуры эвтектоидной стали ниже  $240^\circ\text{C}$  (линия  $M_n$ ) диффузионные процессы резко ослабляются и наконец при температурах ниже минус  $50^\circ\text{C}$  ( $M_s$ ) полностью прекращаются. Это приводит к тому, что из аустенита перестает выделяться углерод в виде цементита, а весь сохраняется в твердом растворе. В то же время кристаллическая решетка перестраивается из гранцентрированной  $\text{Fe}_\gamma$  в объемноцентрированную  $\text{Fe}_\alpha$ . Образовавшаяся новая структура представляет собой перенасыщенный твердый раствор углерода в  $\alpha$ -железе и называется мартенситом. Структура закаленной стали (мартенсит и остаточный аустенит)

неустойчива; при нагревании она будет стремиться перейти в более устойчивое состояние (феррито-цементитную смесь). Нагрев закаленной стали до температур, лежащих ниже точки  $A_{C1}$ , с последующим охлаждением (большой частью на воздухе), при котором происходит изменение свойств и иногда структуры закаленной стали, называют отпуском стали.

В заводской практике различают предварительную термическую обработку стали с целью подготовки структуры к последующим технологическим операциям (пластическая деформация, резание, окончательная термическая обработка и т. п.) и конечную термическую обработку, сообщающую стали нужную структуру и заданные свойства. Соединив все эти точки начала и конца процесса распада аустенита, можно получить кривые 1 и 2.

### Отжиг и нормализация стали

Рассмотрим основные виды термической обработки, применяемые на практике.

**Отжиг** имеет целью улучшение структуры и свойств стали, подготовку ее структуры к окончательной термической обработке, смягчение стали для облегчения механической или пластической обработки и другие задачи. Согласно классификации А.А. Бочвара отжиг бывает первого и второго рода. **Отжиг первого рода** (нагрев ниже температур фазовых превращений) применяют для снятия наклепа и внутренних напряжений после холодной или полугорячей обработки давлением. При **отжиге второго рода** сталь нагревают до температур выше фазовых превращений, выдерживают при этих температурах (чтобы успели произойти фазовые превращения) и в последующем медленно охлаждают (обычно вместе с печью). В процессе охлаждения аустенит превращается в феррито-цементитную смесь — перлит, выделяя избыточные фазы.

Скорость охлаждения углеродистых сталей 50...100 °С/ч, легированных сталей — 30...50 °С/ч. После отжига доэвтектоидные стали получают структуру перлита и феррита; эвтектоидные — перлита, заэвтектоидные — перлита и цементита (вторичного).

**Диффузионный отжиг**, или гомогенизация, заключается в нагреве стали до температур, близких, но не выше линии солидус, длительной выдержке при этой температуре (10...15 ч) и последующем медленном охлаждении до 600 °С вместе с печью, затем на воздухе.

Этот вид отжига применяют для устранения неоднородности структуры и химического состава (в частности литой структуры). После диффузионного отжига получается крупнозернистая, но однородная структура. Для измельчения зерна после диффузионного отжига производят однократный или многократный отпуск, а иногда нормализацию.

**Полный отжиг** заключается в нагреве стали до температуры, превышающей на 20...50 °С критическую точку  $A_{C3}$ , выдержке при этой температуре и последующем медленном охлаждении. При обычном отжиге стальные детали охлаждают медленно со скоростью 50...100 °С в час до 500 °С, а затем на воздухе.

К заэвтектоидным сталям полный отжиг не применяют, так как при медленном охлаждении этих сталей от температуры  $A_{Cm}$  вторичный цементит выделяется по границам зерен в виде сетки, и сталь приобретает повышенную хрупкость.

**Изотермический отжиг** состоит из двух ступеней. Сначала сталь нагревают и выдерживают при температуре на 50...100 °С выше верхней критической точки  $A_{C1}$ , затем быстро охлаждают до температуры, лежащей на 50...100 °С ниже точки  $A_{T1}$ , и выдерживают при этой температуре до полного распада аустенита на перлит, а затем охлаждают на воздухе. Изотермический отжиг требует гораздо меньшего

времени, чем обычный. После полного отжига снижается твердость, повышаются пластичность и вязкость, улучшается обрабатываемость резанием. Структура стали подготовлена к конечной термической обработке (если таковая потребуется).

При **неполном отжиге** сталь нагревают выше критической точки  $A_{c1}$ , но ниже  $A_{c3}$ , с последующим медленным охлаждением. В этом случае происходит только частичная перекристаллизация структурных составляющих стали. В доэвтектоидных сталях перекристаллизации подвергается только перлит, избыточный феррит остается без изменения. В эвтектоидной и заэвтектоидной сталях вторичный цементит переходит в аустенит. Неполному отжигу подвергают стали, не требующие исправления структуры, т. е. измельчения зерен.

При неполном отжиге снимаются внутренние напряжения, снижается твердость, повышаются пластичность и вязкость, улучшается обрабатываемость резанием.

**Сфероидизирующий отжиг** применяют для эвтектоидной и заэвтектоидной сталей, т. е. в основном для инструментальных сталей. Цель такого отжига — замена в стали пластинчатого цементита зернистым (рис. 8.3). Процесс заключается в многократном повторении цикла медленного нагрева и охлаждения стали, имеющей структуру пластинчатого перлита, в области температур немного выше и несколько ниже критической точки  $A_{r1}$ . Невысокая температура нагрева стали позволяет сохранить большое число центров кристаллизации, способствующих образованию в перлите зернистого цементита. Сфероидизацию называют также отжигом на зернистый перлит. Такой отжиг снижает твердость, повышает вязкость, улучшает обрабатываемость резанием.

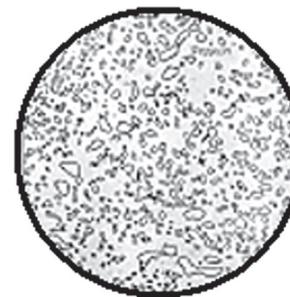


Рис. 8.3. Микроструктура заэвтектоидной углеродистой стали после сфероидизирующего отжига. Зернистый перлит.

Увеличение 500

**Отжиг на крупное зерно** производят для улучшения обработки резанием феррито-перлитных сталей. Такие стали нагревают значительно выше критической точки  $A_{c3}$  и очень медленно охлаждают в интервале критических температур, т. е. до точки  $A_{r1}$ , ниже можно охлаждать с любой скоростью.

За последние годы начали применять отжиг в печах с защитной атмосферой или с применением вакуума. Стальные детали после такого отжига имеют светлую и чистую поверхность (без окалины) — **светлый отжиг**.

**Рекристаллизационный отжиг** применяют после холодной пластической деформации (прокатки, волочения, холодной штамповки и т. д.). Низкоуглеродистые стали нагревают до температуры 600...700 °С. После такого отжига вытянутые в результате деформации зерна становятся равноосными, снимается наклеп, понижаются прочность и твердость, увеличиваются пластичность и вязкость.

Нагрев металла при отжиге до высоких температур или излишне длительная выдержка сопровождаются получением крупнозернистой структуры и называются перегревом.

Перегрев стали может быть исправлен вторичным ее отжигом при соответствующем температурном режиме. Если температура нагрева при отжиге приблизится к температуре линии солидус, то может произойти пережог стали, сопровождающийся окислением металла по границам зерен. Пережог стали неисправим.

**Нормализацию стали** применяют для устранения внутренних напряжений, уменьшения твердости и получения мелкозернистой однородной структуры. Твердость и прочность стали получаются при этом несколько выше, чем после отжига. Нормализация заключается в нагреве доэвтектоидной стали на 30...35 °С выше точки  $A_{c3}$ , а эвтектоидной и заэвтектоидной — выше точки  $A_{c1}$ , непродолжительной выдержке при этой температуре и последующем охлаждении на воздухе. Структура стали после нормализации будет такой же, как и после отжига, некоторые высоколегированные стали после нормализации приобретают структуру закалки, структура доэвтектоидной стали после нормализации состоит из феррита и перлита, а у заэвтектоидных устраняется цементитная сетка и образуется мелкая феррито-цементитная смесь (сорбит). Для некоторых сталей нормализация является окончательной термической обработкой, т. е. они получают хорошее сочетание пластичности и прочности. Нормализация — экономичный вид термической обработки, нашедший широкое применение в заводской практике.

### Закалка и отпуск стали

Для повышения механической прочности и твердости и сохранения достаточной вязкости стали пользуются термической обработкой, состоящей из двух процессов: закалки и отпуска. Закалка и отпуск — основной вид окончательной термической обработки, придающий деталям и конструкциям необходимые эксплуатационные свойства.

Конструкционные стали после закалки и отпуска приобретают повышенную твердость, высокую прочность и вязкость. Инструментальные стали получают высокую твердость и износоустойчивость при достаточной вязкости. Закалка заключается в нагреве стали на 30...50 °С выше температур фазовых превращений, выдержке при этой температуре и последующем быстром охлаждении. Температура нагрева зависит от содержания в стали углерода (рис. 8.4). Вследствие высокой скорости охлаждения сталь приобретает структуры, отличающиеся от равновесных, соответствующих диаграмме состояния системы железо–углерод. Полученные при быстром охлаждении стали структуры называют метастабильными. Они представляют различные стадии превращения аустенита (мартенсит, троостит, сорбит).

Доэвтектоидные стали, применяющиеся в основном в качестве конструкционных материалов в строительстве и машиностроении, нагревают под закалку на 30...50 °С выше точки  $A_{c1}$ , в результате чего перлит и избыточный феррит образуют однородный твердый раствор — аустенит. Последний при охлаждении со скоростью больше критической превращается в мелкоигольчатый мартенсит при небольшом количестве остаточного аустенита. Данный способ называется полной закалкой, после правильно проведенного отпуска он приводит к получению необходимой структуры стали с хорошими механическими свойствами. Если перед закалкой нагреть доэвтектоидную сталь до температуры, лежащей в интервале критических точек  $A_{c1}$ – $A_{c3}$ , то произойдет лишь частичная перекристаллизация стали, остается некоторое количество феррита, который в процессе закалки не претерпит изменений и тем самым снизит твердость стали. Такую закалку доэвтектоидной стали называют неполной, и ее применяют крайне редко; в общем случае она не позволяет получить максимально возможные прочностные свойства.

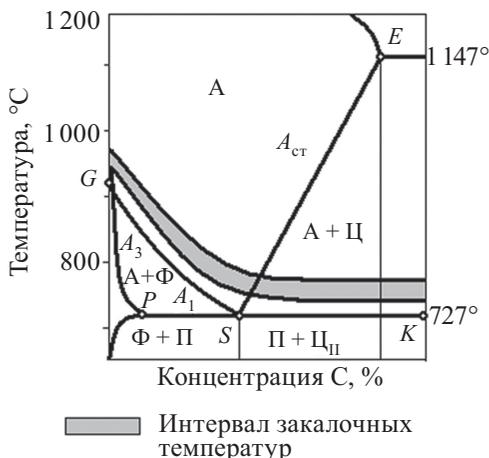


Рис. 8.4. Температурный интервал нагрева углеродистых сталей для закалки: А — аустенит; Ц — цементит; П — перлит; Ф — феррит

Эвтектоидные и заэвтектоидные стали нагревают перед закалкой на 30...50 °С выше точки  $A_{c1}$ , выдерживают при данной температуре и затем охлаждают со скоростью больше критической. Для этих сталей применяют неполную закалку. В структуре эвтектоидной стали после такой закалки будут мартенсит и остаточный аустенит, а в заэвтектоидной стали — мартенсит, вторичный цементит и остаточный аустенит. Из заэвтектоидных сталей в основном изготавливают инструмент, от которого требуются высокая твердость и износоустойчивость, и присутствие вторичного цементита в виде мелких равномерно расположенных зернышек даже желательно.

Все закаленные детали подвергают отпуску. При отпуске стали мартенсит закалки и остаточный аустенит распадаются, образуя более устойчивые структуры. Цель отпуска — уменьшение внутренних напряжений, снижение твердости и хрупкости, повышение пластичности.

Различают 3 вида отпуска:

- низкий — 150...200 °С (применяется для инструментов);
- средний — 300...400 °С (пружины, рессоры);
- высокий — 500...600 °С (в большинстве случаев — для ответственных деталей машин и конструкций). Закалка с высоким отпуском называется улучшающей обработкой. Улучшению подвергают конструкционные стали, содержащие 0,3...0,5% С. Такие стали называют улучшенными.

**Закаливаемость** — способность стали существенно повышать твердость при закалке. Закаливаемость зависит в основном от содержания углерода и легирующих элементов в стали. Чем больше углерода, тем выше твердость образующегося при полной закалке мартенсита и тем лучше закаливаемость стали.

**Прокаливаемость** — способность стали принимать закалку на определенную глубину.

Неправильно проведенная закалка вызывает ряд дефектов в металле. К ним прежде всего относятся недостаточная твердость, пятна, повышенная хрупкость, деформация, коробление и трещины.

## 8.2. Поверхностное упрочнение стальных деталей

### Упрочнение поверхности детали методом пластического деформирования

Эффективными способами упрочнения поверхностного слоя являются дробеструйная обработка, позволяющая обрабатывать стальные детали на глубину до 0,7 мм, и обкатка поверхности роликами на глубину до 1,5 мм. При этом происходит наклеп поверхности детали, позволяющей повысить ее усталостную прочность, не меняя материала и режима

термической обработки. Наклепу подвергают готовые детали, прошедшие механическую и термическую обработку.

Дробеструйной обработке подвергают поверхность рессор и пружин, зубчатых колес, звеньев гусениц, гильз и поршней. В результате дробеструйной обработки предел выносливости рессор увеличивается в 1,5 раза и в несколько раз возрастает их долговечность.

### Химико-термическая обработка

**Химико-термическая обработка (ХТО)** — термическая обработка, связанная с изменением химического состава, структуры и свойств поверхностного слоя металлических изделий. Цель ХТО — упрочнение поверхностных слоев изделия (повышение твердости, усталостной прочности, износоустойчивости и т. п.), изменение физико-химических и других свойств (коррозионных, фрикционных и т. д.).

Различают следующие виды ХТО стали: цементация (насыщение углеродом), азотирование (насыщение азотом), цианирование (параллельное обогащение стали азотом и углеродом); диффузионная металлизация; алитирование, хромирование, силицирование, борирование и др.

При цементации сталь науглероживается на глубину 0,5...2 мм до содержания углерода в поверхностном слое 0,75...1,2%. Цементацию можно проводить в твердых, жидких или газообразных карбюризаторах.

После цементации детали часто получают неудовлетворительную структуру и подвергаются термической обработке. Целью термической обработки является упрочнение поверхности с одновременным измельчением зерна и получением вязкой сердцевины.

Диффузионной металлизацией называется процесс диффузионного насыщения поверхностных слоев стали различными металлами. Детали, поверхность которых насыщена алюминием, хромом, кремнием, бором, приобретают ряд

ценных свойств, например, жаростойкость, повышенную износостойкость и твердость. Металлизация бывает твердая, жидкостная и газовая.

**Поверхностная закалка деталей.** Поверхностная закалка состоит в нагреве поверхностного слоя стали выше  $A_{c3}$  с последующим охлаждением для получения высокой твердости и прочности в поверхностном слое детали в сочетании с вязкой сердцевиной.

Нагрев под закалку производят токами высокой частоты (ТВЧ), который наиболее распространен, в расплавленных металлах или солях, пламенем газовых или кислородно-ацетиленовых горелок.

После нагрева в индукторе деталь охлаждается с помощью специального охлаждающего устройства. Через имеющиеся в нем отверстия на поверхность детали разбрызгивается охлаждающая жидкость.

Структура закаленного слоя состоит из мартенсита, а переходной зоны — из мартенсита и феррита. Глубинные слои нагреваются до температур ниже критических и при охлаждении не упрочняются. Для повышения прочности сердцевины перед поверхностной закалкой деталь иногда подвергают нормализации или улучшению. Нагрев длится обычно до 10 с, причем скорость нагрева составляет 100...1000 °C/с.

### Термомеханическая обработка стали (ТМО)

ТМО позволяет получить у стали более высокие прочностные и вязкостно-пластические свойства, чем после обычной закалки и низкого отпуска, что объясняется предварительным наклепом аустенита во время пластической деформации. Применяя ТМО, можно повысить свойства стали:  $\sigma_b$  до 3000 МПа при  $\delta = 6...8\%$ , в то время как при обычной закалке и низком отпуске эти показатели составляют соответственно около 2000 МПа и 3...4%.

Существуют две разновидности ТМО: высокотемпературная — ВТМО, низкотемпературная — НТМО (рис. 8.5).

При ВТМО аустенит деформируют при температуре несколько выше  $A_{с3}$  до степени деформации 20...30%. При НТМО производится деформация переохлажденного до 400...600 °С аустенита. Степень деформации 75...90%.

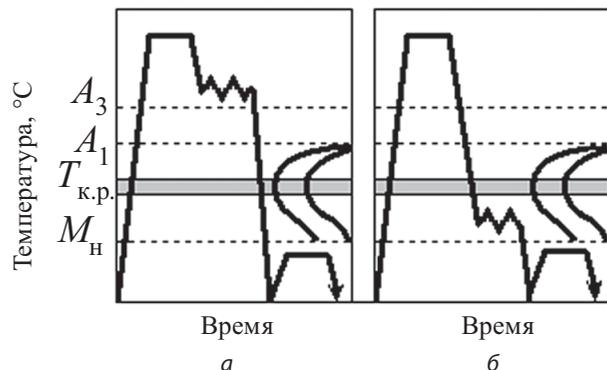


Рис. 8.5. Принципиальная схема упрочнения сталей методами высокотемпературной (а) и низкотемпературной (б) термомеханической обработки

Более предпочтительна ВТМО, при которой в дополнение к сказанному сталь приобретает более высокие трещиностойчивость и сопротивление усталости при пониженной критической температуре хрупкости  $t-50$  и меньшей чувствительностью к концентраторам напряжений.

## Контрольные вопросы

1. Назовите основные виды термической обработки.
2. Что такое гомогенизация?
3. Что такое закалка?
4. Что такое отпуск?
5. Опишите схему превращения перлита в аустенит.
6. Как влияет температура нагрева на величину зерна аустенита?
7. Что показывает С-образная кривая?
8. Какие структуры образуются при перлитном превращении аустенита?
9. В каких условиях протекает мартенситное превращение аустенита?
10. Что такое химико-термическая обработка сплавов?
11. В чем сущность цементации стали?
12. Что такое цианирование?
13. В чем сущность нитроцементации стали?
14. В чем сущность азотирования стали?

## Легированные стали

### 9.1. Влияние легирующих элементов на свойства стали

**Легирующие элементы** — элементы, специально вводимые в сталь для изменения ее строения и свойств. Соответственно, стали, содержащие легирующие элементы, называются легированными. При этом если содержание кремния более 0,4% или марганца более 0,8%, то они также относятся к легирующим элементам.

Основными легирующими элементами являются Cr, Ni, Mn, Si, W, Mo, V, B, Ti, Al, Cu, Nb. Часто сталь легируют не одним, а несколькими легирующими элементами, например Cr и Ni, получая хромо-никелевую сталь, Cr и Mn — хромомарганцевую сталь, Cr, Ni, Mo, V — хромо-никель-молибдено-ванадиевую сталь.

Легирующие элементы оказывают существенное влияние на полиморфизм железа. Легирующие элементы по их влиянию на устойчивость феррита или аустенита делятся на две группы (рис. 9.1).

К первой группе относят Ni, Mn, Cu, Co, которые образуют расширенную область и увеличивают устойчивость аустенита. Стали, в которых под влиянием легирования  $\gamma$ -область сохраняет стабильность от температуры плавления до комнатной температуры, называют аустенитными сталями.

Во вторую группу входят Cr, Si, V, Mo, W, Al, Ti и др., т. е. большинство легирующих элементов, которые в двойных

диаграммах с железом образуют замкнутую  $\gamma$ -область, увеличивая устойчивость феррита. Стали, в которых под влиянием легирования  $\alpha$ -область сохраняет стабильность от комнатной температуры до температуры плавления, называют ферритными сталями.

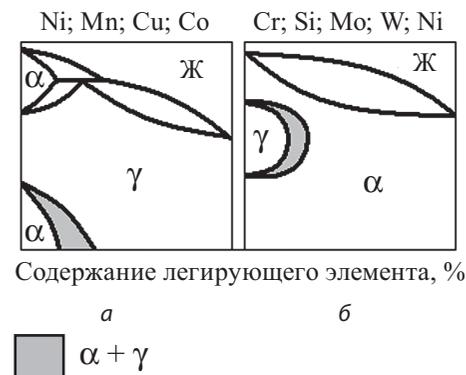


Рис. 9.1. Схема влияния легирующих элементов на полиморфизм железа: а — расширяющие, б — сужающие области твердого раствора  $\gamma$

Легирующие элементы, вступая во взаимодействие с железом и углеродом, могут участвовать в образовании различных фаз в легированных сталях: легированного феррита — твердого раствора легирующего элемента в  $\alpha$ -Fe; легированного аустенита — твердого раствора легирующего элемента  $\gamma$ -Fe; легированного цементита — твердого раствора легирующего элемента в цементите, или при увеличении содержания легирующего элемента сверх определенного предела — специальных карбидов.

Все легирующие элементы повышают твердость феррита. При этом хром и, особенно, никель почти не уменьшают вязкость стали.

Никель наиболее сильно снижает порог хладноломкости, а с добавкой хрома увеличивает прокаливаемость.

Большинство легирующих элементов замедляют превращение аустенита в перлитной области. Линии превращения на диаграмме изотермического распада смещаются вправо, а карбидообразующие элементы (Cr, W, Mo, V), замедляют сорбитное и трооститное превращения (образуется два минимума устойчивости переохлажденного аустенита).

## 9.2. Классификация легированных сталей

Легированные стали классифицируют по составу (низко-, средне- и высоколегированные), применению (конструкционные, инструментальные и со специальными свойствами), структуре (в равновесном состоянии после охлаждения на воздухе).

По количеству легирующих элементов различают низколегированные стали, содержащие до 2,5% легирующих, среднелегированные — 2,5...10% и высоколегированные стали, содержащие более 10% легирующих элементов.

По назначению различают три группы сталей: конструкционные (машиностроительные и строительные), инструментальные (штамповые, для режущего и мерительного инструмента) и стали с особыми физическими и химическими свойствами (коррозии стойкие, жаропрочные, электротехнические, магнитные и др.).

В условиях равновесия легированные стали по структуре делят на следующие классы: доэвтектоидные стали, содержащие в структуре эвтектоид и легированный феррит, эвтектоидные стали и заэвтектоидные, структура последних состоит из эвтектоида и избыточных карбидов  $M_3C$ . Все эти стали объединяют в один класс — перлитные стали.

Карбидные стали (ледебуритные) имеют в литом состоянии эвтектику типа ледеburит. Хотя по структуре эти стали больше соответствуют белым чугунам, но относительно небольшое количество углерода (менее 2%) позволяет

подвергать их пластической деформации (ковке) и отнести их к сталям ледебуритного класса.

При низком содержании углерода и большом количестве легирующего элемента, ограничивающего область существования аустенита, структура состоит из легированного феррита с небольшим количеством карбидов — сталь ферритного класса. При высоком содержании легирующего элемента, расширяющего  $\gamma$ -область, можно при нормальной температуре получить чисто аустенитную структуру — стали аустенитного класса.

В сталях с частичным превращением  $Fe_\alpha \rightleftharpoons Fe_\gamma$  можно получить полуферритную или полуаустенитную структуры.

Таким образом, основываясь на фазовом равновесии, легированные стали подразделяют на перлитный, ферритный, аустенитный, полуферритный, полуаустенитный и ледебуритный классы.

## 9.3. Маркировка легированных сталей

Принята буквенно-цифровая система маркировки легированных сталей. Каждая марка стали содержит определенное сочетание букв и цифр. Легирующие элементы обозначают следующими буквами русского алфавита: Х — хром, Н — никель, В — вольфрам, М — молибден, Ф — ванадий, Т — титан, Ю — алюминий, Д — медь, Г — марганец, С — кремний, К — кобальт, Ц — цирконий, Р — бор, Б — ниобий. Буква «А» в середине марки стали показывает содержание азота, а в конце — на качество стали (такие стали относят к высококачественным, так как они содержат менее 0,025% S и P).

Для конструкционных марок стали первые две цифры указывают содержание углерода в сотых долях процента. Если содержание легирующего элемента больше 1%, то после буквы указывается его среднее значение в процентах. Если

содержание легирующего элемента около 1% или меньше, то после соответствующей буквы цифра не ставится. Например, сталь 3ОХГСА содержит: 0,28...0,34% С, 0,8...1,1% Cr, 0,9...1,2% Mn; 0,9...1,2% Si; <0,3% Ni; <0,3% Cu; <0,025% S; <0,025% P (ГОСТ 4543–71).

В инструментальных сталях в начале обозначения марки стали ставится цифра, показывающая содержание углерода в десятых долях процента. Начальную цифру опускают, если содержание углерода около 1% или более. Например, сталь 3Х2В8Ф содержит (в масс. %): С 0,3...0,4; Si 0,15...0,40; Mn 0,15...0,40; Cr 2,2...2,7; W 7,5...8,5; V 0,2...0,5; а сталь ХВГ — соответственно 1% С; 1% Cr; 1% W; 1% Mn (в среднем).

#### 9.4. Легированные конструкционные стали

Легированные конструкционные стали должны обладать высокой прочностью, твердостью, пластичностью, вязкостью, выносливостью при ударных и знакопеременных нагрузках. Одновременно эти стали должны быть экономичными и иметь хорошие технологические свойства. Сочетание механических и физических свойств позволяет легированным сталям повысить реальную конструктивную прочность деталей машин и конструкций.

Обычно легированные конструкционные стали после закалки в масле и отпуска при температуре 300...400 °С приобретают более высокие механические свойства, чем углеродистые конструкционные стали, благодаря более глубокой прокаливаемости, а следовательно, и более однородным свойствам по сечению детали. Однороднее происходят упрочнение феррита и измельчение зерен стали. Наиболее высокие механические свойства достигаются при легировании конструкционной стали несколькими элементами.

Низколегированные конструкционные стали широко применяют в строительстве и машиностроении. Марганцовистые

стали марок 15Г, 20Г...50Г и др. содержат 0,7...1,8% Mn. Марганец — недефицитный элемент; в стали образует с ферритом и аустенитом твердый раствор, а с углеродом — карбиды. Он увеличивает прокаливаемость стали, так как придает устойчивость аустениту и снижает критические точки. Марганцовистые конструкционные стали, содержащие более 1,5% Mn, имеют повышенную склонность к отпускной хрупкости, их ударная вязкость резко снижается при медленном охлаждении после отпуска.

Кремнистые стали марок 50С2, 55С2, 60С2, 70С3А содержат кремния от 1,5 до 2,8% (ГОСТ 14959–69). Кремний также недефицитный легирующий элемент, из кремнистой стали изготавливают рессоры и пружины. После закалки в масле и отпуска при 300...400 °С такая сталь приобретает высокую прочность, ударную вязкость и пластичность.

Хром не является дефицитным легирующим элементом, поэтому хромистые конструкционные стали широко применяют в промышленности. Хром снижает критическую скорость закалки и увеличивает прокаливаемость стали, устойчивость аустенита. После закалки и высокого отпуска в стали повышается предел прочности и текучести, пластичность почти не изменяется, а твердость повышается, благодаря образованию карбидов вязкость несколько снижается. В машиностроении широко применяют хромистые конструкционные стали марок 15Х, 20Х...50Х с содержанием 0,7...1,1% Cr.

Широкое распространение имеет сталь марки 15ХА. Изделия из этой стали подвергают цементации. Для получения в цементованном слое мартенситной структуры и высокой твердости сталь марки 15ХА закалывают с охлаждением в масле для уменьшения деформаций изделия.

Добавка 0,1% V к хромистой стали измельчает структуру металла. Это положительно влияет на пластичность стали, уменьшает склонность ее к перегреву, повышает механические свойства (особенно ударную вязкость).

Из стали марки 40X изготавливают коленчатые валы и другие ответственные детали. Сталь марки 50ХФА предназначена для изготовления особо ответственных пружин.

Хромо-молибденовую сталь 35ХМА применяют для изготовления высоконагруженных болтов, шпилек, шестерен, валов. Присадка в сталь 0,4...0,55% Мо увеличивает ее прокаливаемость, уменьшает склонность к перегреву и устраняет отпускную хрупкость. Благодаря хорошей свариваемости хромо-молибденовую сталь используют в сварных конструкциях.

Хромо-кремне-марганцовистая сталь 13ХГСА и другие хорошо свариваются. Из этой стали изготавливают валики, оси и сварные конструкции, работающие при знакопеременных нагрузках.

Никель — очень полезный, но в то же время дефицитный легирующий элемент; его следует применять лишь там, где другие легирующие элементы не могут обеспечить требуемых параметров. Никель увеличивает прокаливаемость стали, повышает устойчивость аустенита, уменьшает критическую скорость закалки. После закалки и отпуска прочность никелевых сталей повышается без заметного уменьшения пластичности и вязкости металла. Чисто никелевые стали не получили широкого применения, так как сложные стали, в которых никель используется в сочетании с другими легирующими элементами, обладают лучшими свойствами.

## 9.5. Легированные инструментальные стали

Эти стали применяют для изготовления инструмента в тех случаях, когда углеродистая сталь является недостаточно стойкой в работе. Низколегированные инструментальные стали сохраняют высокую твердость при температурах до 250 °С, а высоколегированные — до 600 °С.

Низколегированные инструментальные стали марок Х, 9ХС, ХГ, ХВГ и некоторые другие относятся к группе эвтектоидных и заэвтектоидных сталей. По сравнению с углеродистыми эти стали обладают несколько большей твердостью и износоустойчивостью. Высоколегированные инструментальные стали содержат значительное количество карбидообразующих элементов, которые повышают способность стали сохранять твердость и режущие свойства инструмента при повышенных температурах (красностойкость). Обычно для изготовления режущих инструментов применяют стали P18 (0,8% С, 18% W, 4% Cr, 1,5% V) и P9 (0,9% С, 9% W, 4% Cr, 2% V) после соответствующей термической обработки. Эти стали называют быстрорежущими, изготовленные из них инструменты могут работать при высоких скоростях резания.

## 9.6. Стали с особыми свойствами

Легированные стали и сплавы с особыми физическими и химическими свойствами можно разделить на пять классов: коррозии стойкие (нержавеющие); жаростойкие (окалиностойкие; термостойкие) и жаропрочные; износоустойчивые; магнитные; с особыми тепловыми свойствами.

Нержавеющая сталь обладает высоким сопротивлением коррозии в различных агрессивных средах. Наиболее широкое применение получили нержавеющие стали, содержащие 0,1...0,45% С и 12...14% Cr. Хром образует на поверхности стали тонкую и плотную пленку окиси хрома, которая надежно защищает изделие от разрушения в агрессивной среде. Высокой коррозионной стойкостью обладают также хромо-никелевые стали аустенитного класса (0,12...0,14% С, 17...20% Cr, 8...11% Ni).

**Жаростойкие стали и сплавы** (окалиностойкие) — это сплавы, которые в течение длительного времени при

температурах выше 550 °С не разрушаются с поверхности под действием газовой среды.

Жаростойкие сплавы и стали применяют для изготовления деталей, подвергающихся воздействию высоких температур, но не испытывающих большой нагрузки. В некоторых случаях такие стали используют для нагревательных элементов печей.

Жаропрочные стали и сплавы должны иметь не только достаточную окалиностойкость, но и сохранять механические свойства при высоких температурах.

В состав жаростойких сплавов вводят хром, алюминий и кремний, которые увеличивают сопротивляемость стали воздействию окислительных газов (газовой коррозии) при высоких температурах. Действие этих элементов основано на образовании тонких плотных окисных пленок на поверхности стали и сплавов, защищающих основной металл от окисления.

Хромистая сталь (12...14% Cr) обладает достаточной окалиностойкостью до 700...800 °С. При содержании в стали 15...17% Cr окалиностойкость сохраняется до 850...1000 °С, а при 30% Cr — до 1100 °С.

Сложные легированные стали, содержащие большое количество кремния, хрома, никеля (X6Cr, 4X9Cr, 1X12Cr, X18H25Cr), обладают высокой окалиностойкостью при нагреве от 800 до 1000 °С.

Для изготовления деталей, подверженных действию высоких температур и давления, обычно применяют хромо-никеле-кремнистую сталь марки X25H20Cr. Детали паровых и газовых турбин и клапаны изготавливают из стали более сложной марки 4X14H14B2M.

Из группы износостойких сталей упомянем марганцевистую сталь (0,9...1% C и около 12...14% Mn), которая после закалки в воде при 1000...1500 °С имеет чисто аустенитную структуру. Эту сталь применяют для изготовления деталей, которые при большой вязкости должны обладать и высокой

сопротивляемостью износу (черпаки и козырьки землечерпательных машин, экскаваторов, драг, дробильные щеки, железнодорожные стрелки и крестовины).

Магнитные стали разделяют на магнитомягкие и магнитотвердые. Магнитомягкие стали используют для изготовления сердечников трансформаторов, генераторов, электромоторов и электромагнитов (динамная и трансформаторная стали). Эти стали должны обладать высокой магнитной проницаемостью, малыми потерями на гистерезис и на вихревые токи. Коэрцитивная сила сталей должна быть небольшой.

Магнитотвердые стали необходимы для изготовления постоянных магнитов, которые устанавливают в ряде измерительных приборов, радиоаппаратуре и т. д. Эти стали должны обладать высокой коэрцитивной силой и высокой остаточной индукцией. Постоянные магниты изготавливают из сложных сталей, легированных Co, W, Cr, Bi, Cu, Al.

Высокие магнитные свойства и их стабильность в магнитотвердых сталях достигают не только путем введения определенных количеств легирующих элементов, но и при соблюдении специальных режимов термической обработки: сначала проводят нормализацию при температуре 1100...1250 °С, затем нагрев под закалку до температур 830...850 °С с охлаждением в масле и наконец отпуск при 100 °С (охлаждение на воздухе).

Стали с большим содержанием никеля (35...44%) и малым содержанием углерода (до 0,35%) имеют аустенитную структуру, что обеспечивает низкий коэффициент их теплового расширения при нагреве.

Известные стали трех марок с особыми тепловыми свойствами: инвар (36% Ni) и суперинвар (31% Ni, 50% Co), платинит (42% Ni) и элинвар (X8H36). Коэффициент линейного расширения инвара от -50 до +100 °С близок к нулю. Однако при температуре выше 100 °С этот коэффициент повышается и при 275 °С становится больше коэффициента

линейного расширения обыкновенных сталей. Инвар применяют в точном приборостроении (геодезические и оптические приборы).

Платинит имеет коэффициент линейного расширения, близкий к коэффициенту линейного расширения стекла, хорошо припаивается к нему (заменяет дорогую платину).

Элинвар отличается постоянным модулем упругости, практически не изменяющимся в пределах температур от  $-50$  до  $+100$  °С. Из элинвара изготавливают часовые пружины, камертоны и детали многих физических приборов.

### 9.7. Литейные легированные стали

Согласно ГОСТ 977–88 различают конструкционные легированные стали: 20ГЛ, 20ГСЛ, 30ХГСФЛ, 12ДХН1МФЛ и др. и легированные стали со специальными свойствами:

— мартенситного класса 20Х13Л, 10Х12НДЛ — коррозии стойкие; 20Х5МЛ, 40Х9С2Л — жаростойкие; 20Х12ВНМФЛ — жаропрочная; 85Х4М5Ф2В6Л (Р6М5Л) — быстрорежущая;

— мартенситно-ферритного класса 15Х13Л — коррозионно-стойкая;

— ферритного класса 15Х25ТЛ — коррозии стойкая;

— аустенитно-мартенситного класса 08Х15Н4ДМЛ — коррозии стойкая;

— аустенитно-ферритного класса 10Х18Н3Г3Д2Л — коррозии стойкая; 20Х20Н14С2Л — жаростойкая;

— аустенитного класса 10Х18Н9Л; 12Х18Н9ТЛ — коррозии стойкие; 110Г13Л — износостойкая.

Для всех марок литейных сталей характерно ограничение вредных примесей, а именно: S не более 0,02% и P не более 0,02%. Вследствие этого механические свойства литейных сталей выше, чем у аналогичных по химическому составу обычных сталей. Например, механические свойства после нормализации и отпуска сталей 20ГЛ (ГОСТ 977–88) и 20ГЛ

(ГОСТ21357–87) являются следующими (не менее):  $\sigma_{\text{в}} = 540$  и 600 МПа;  $\sigma_{0,2} = 275$  и 350 МПа;  $\delta = 18$  и 22%;  $\psi = 25$  и 30%; КСУ = 491 и 800 кДж/м<sup>2</sup> (при температуре +20 °С). Кроме того, сталь 20ГЛ ГОСТ 21357–87 имеет КСУ = 400 кДж/м<sup>2</sup> (при температуре  $-20$  °С).

### Контрольные вопросы

1. По каким признакам классифицируется сталь?
2. Что означает признак «сталь высококачественная»?
3. Как маркируются углеродистые стали обычного качества?
4. Как маркируются углеродистые качественные стали?
5. Как маркируются низколегированные стали?
6. Какие стали относятся к коррозии стойким?
7. Что может обеспечить жаростойкость стали?
8. Какие стали называются литейными?
9. Из каких сталей изготавливают вытяжные и высадочные штампы?

## Глава 10

## Цветные металлы и сплавы на их основе

### 10.1. Алюминий и алюминиевые сплавы

Чистый алюминий обладает высокой пластичностью ( $\delta \approx 40\%$ ), небольшой прочностью ( $\sigma_b \approx 80$  МПа), высокой электропроводностью, относительно высокой теплопроводностью, теплоемкостью и коррозионной стойкостью на воздухе. В зависимости от содержания примесей чистый алюминий подразделяется на особо чистый А999 (99,999% Al) и высокой чистоты А99, А97, А995, А95 и технически чистый А85, А8, А7, А6, А5 и т. д.

За последние годы в технике нашли применение многокомпонентные легированные сплавы на основе алюминия, которые по своим прочностным и другим свойствам конкурируют с традиционными сплавами на основе железа и других металлов. Все сплавы на основе алюминия подразделяется на два класса — деформируемые и литейные.

Основными легирующими элементами алюминиевых сплавов являются медь, магний, кремний, марганец, цинк, литий, никель и титан. Часто легирующие элементы образуют с алюминием твердые растворы ограниченной переменной растворимости и промежуточные фазы (рис. 10.1).

Это дает возможность подвергать часть сплавов термической обработке, состоящей из закалки на пересыщенный твердый раствор и естественного или искусственного старения.

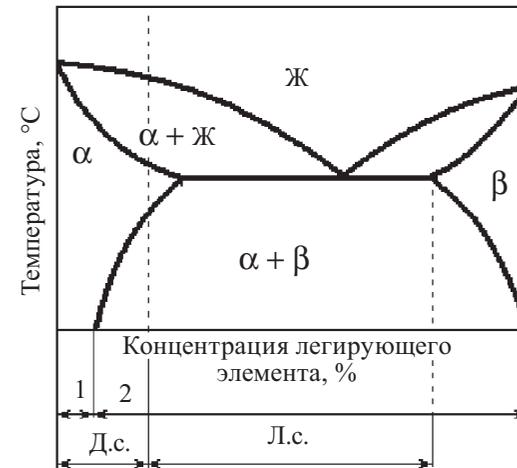


Рис. 10.1. Диаграмма состояния алюминий — легирующий элемент:  
Ж — жидкость; α, β — первичная и вторичные фазы;  
Д.с. — деформируемые сплавы; Л.с. — литейные сплавы;  
1, 2 — не упрочняемые и упрочняемые термической обработкой

При кристаллизации алюминия легирующие элементы образуют с ним пересыщенные твердые растворы и повышают температуру рекристаллизации алюминия. В процессе гомогенизации и горячей обработки давлением происходит распад твердых растворов с образованием тонкодисперсных частиц интерметаллидных фаз, препятствующих прохождению процессов рекристаллизации и упрочняющих сплав (структурное упрочнение, применительно к прессованным или горячекатаным полуфабрикатам — пресс-эффект). По этой причине у некоторых алюминиевых сплавов температура рекристаллизации превышает температуру закалки. Для снятия остаточных напряжений в заготовках, полученных холодной обработкой давлением, и в фасонных отливках проводят низкий отжиг (150...130 °C).

Все сплавы на алюминиевой основе по технологическим признакам можно разделить на деформируемые и литейные;

по способности к упрочнению термической обработкой (ТО) — на упрочняемые или неупрочняемые ТО.

### Деформируемые алюминиевые сплавы

Для условного обозначения алюминиевых деформируемых сплавов (ГОСТ 4784–97) используется следующая система. Буква Д в начале марки обозначает сплавы типа дуралюминов; АК — алюминиевый ковошный сплав; В — высокопрочный сплав; АМц — сплав системы Al–Mn; АМг — сплав системы Al–Mg. Цифры после букв В, Д, В, АД — условный номер сплава (в марке АД буква Д — обработка давлением); цифра после Мг — средняя массовая доля магния в сплаве.

В промышленности используют девять групп этих сплавов:

I — сплавы на основе системы Al–Mn: — (АМц);

II — сплавы на основе системы Al–Mg–Si: — (АД31, АД33, АД35, АВ);

III — сплавы на основе системы Al–Cu–Mg: — (Д1, Д16, Д18, В65);

IV — сплавы на основе системы Al–Mg–Mn: — (АМг2 — АМг6);

V — сплавы на основе системы Al–Zn–Mg–Cu: — (В95);

VI — сплавы на основе системы Al–Cu–Mg–Ni–Fe: — (АК2, АК4);

VII — сплавы на основе системы Al–Cu–Mg–Si: — (АК6, АК8);

VIII — сплавы на основе системы Al–Cu–Mn: — (Д20);

IX — сплавы на основе системы Al–Cu–Li–Mn: — (ВАД23).

Цифры после букв обозначают, как правило, порядковый номер сплава.

По прочностным характеристикам деформируемые алюминиевые сплавы подразделяются на три группы:

1 — высокопрочные ( $\sigma_B = 450...500$  МПа): Д16, АК8, В93, В95;

2 — средней прочности ( $\sigma_B = 300...450$  МПа): Д1, АК2, АК4, АМг6;

3 — жаропрочные, обладающие высокой длительной прочностью при повышенных температурах: Д16, АК2, АК4.

Деформируемые алюминиевые сплавы в отличие от литейных содержат меньший процент легирующих компонентов и, как правило, имеют структуру твердого раствора на основе алюминия с некоторым количеством избыточных фаз. В этих сплавах по 2...3 и более легирующих компонентов с содержанием 0,2...0,4% каждого. Исключение составляет лишь сплав АМц (1,0...1,6% Mn), отличающийся высокой коррозионной стойкостью, пластичностью, хорошей свариваемостью и высокой прочностью. Сплав применяют для изготовления сварных резервуаров для жидкостей и газов, трубопроводов и других изделий. Для аналогичных, но более ответственных конструкций используют сплавы алюминия с магнием (АМг). Механические свойства их выше, чем у сплава АМц. Al–Mg сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью и хорошей свариваемостью.

Из сплава АВ изготавливают листы, трубы и штампованные поковки. Сплав сочетает высокую пластичность, удовлетворительную коррозионную стойкость, умеренную прочность в термообработанном состоянии и хорошую свариваемость.

Наибольшее применение в различных отраслях машиностроения получили сплавы системы Al–Cu–Mg, называемые дуралюминами. Эти сплавы по прочностным свойствам превосходят сплавы АМц, АМг и АВ. Предел прочности сплава Д16 достигает 460 МПа. Недостаток дуралюминов — пониженная коррозионная стойкость и плохая свариваемость.

Еще более высокими прочностными свойствами обладают сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu (например, сплав В95), которые используют для изготовления тяжело нагруженных элементов конструкций.

К сплавам специального назначения относят ковочные сплавы АК2, АК4, АК6 и др. Некоторые из них (АК4) используют для изготовления деталей конструкций, работающих при повышенных температурах (например, для поршней).

Большинство деформируемых алюминиевых сплавов подвергают упрочняющей термической обработке.

### Литейные алюминиевые сплавы

ГОСТ 1583–93 «Сплавы алюминиевые литейные» предусматривает использование в промышленности пяти групп литейных алюминиевых сплавов:

I — сплавы на основе системы Al–Si–Mg: АК12 (АЛ2), АК9ч (АЛ4), АК7ч (АЛ9) и др.;

II — сплавы на основе системы Al–Si–Cu: АК5М2, АК8М3ч (ВАЛ8), АК8М (АЛ32) и др.;

III — сплавы на основе системы Al–Cu: АМ5 (АЛ 19) и др.;

IV — сплавы на основе системы Al–Mg: АМг6л (АЛ23), АМг10 (АЛ27);

V — сплавы на основе системы Al — прочие компоненты: АЦ4Мг (АЛ24), АК7Ц9 (АЛ11) и др.

В марках литейных сплавов первая буква обозначает, что сплав является алюминиевым; последующие буквы — основные легирующие элементы, а цифра — содержание легирующего элемента. При этом буквы обозначают: К — кремний, М — медь, Мг — магний, Ц — цинк и др.; буквы «ч» (или «пч») — сплав должен изготавливаться из чистых (или получистых) материалов.

Наибольшее применение находят сплавы I группы (силумины). Они широко используются в авиационной, автомобильной, приборостроительной, машиностроительной и электротехнической промышленности. По содержанию кремния (6...13%) все они, за исключением сплава АК12 (АЛ2), являются доэвтектическими в системе Al–Si, имеют узкий интервал кристаллизации и хорошие литейные

свойства. При изготовлении толстостенных отливок литем в кокиль и в песчаные формы сплавы I группы применяют только в модифицированном состоянии, так как немодифицированные сплавы имеют низкие пластические свойства.

Сплавы II группы в качестве основных легирующих элементов содержат Si (4...22%) и Cu (0,5...8%). Их широко применяют при изготовлении отливок с повышенной твердостью и прочностью, сохраняющих постоянство размеров в процессе эксплуатации и имеющих высокую чистоту обработанной поверхности для корпусов приборов, автомобильных и тракторных поршней, деталей авиационных двигателей воздушного охлаждения и др.

Сплавы на основе системы Al–Cu (III группа) отличаются высокими механическими свойствами и низкой коррозионной стойкостью. В отличие от сплавов I группы они хорошо обрабатываются резанием.

Сплавы системы Al–Mg (IV группа) имеют малую плотность, высокие коррозионную стойкость и прочность; их используют для изготовления отливок, несущих большие вибрационные нагрузки. Они имеют низкие литейные свойства.

Сплавы V группы относятся к системам Al–Si–Zn (АК7Ц9, АК9Ц6) и Al–Zn–Mg (АЦ4Мг) и являются свариваемыми литейными алюминиевыми сплавами.

Отливки из алюминиевых сплавов изготавливают всеми известными способами литья. Выбор способа литья определяется главным образом конструктивными параметрами детали и характером производства.

В зависимости от состава сплава отливки подвергаются термической обработке по определенным режимам, указанным в ГОСТ 1583–93. Режим термической обработки указывается буквой и цифрой:

- T1 — закалка после деформации при температуре выше, чем температура рекристаллизации, и последующее естественное старение (при комнатной температуре);

- Т2 — закалка после деформации при температуре выше, чем температура рекристаллизации, деформационное упрочнение и последующее естественное старение;
- Т3 — закалка на твердый раствор без полиморфного превращения и деформационное упрочнение;
- Т4 — закалка на твердый раствор без полиморфного превращения и естественное старение;
- Т5 — закалка после деформации при температуре выше, чем температура рекристаллизации и частичный отжиг при повышенной температуре;
- Т6 — закалка на твердый раствор без полиморфного превращения и искусственное старение;
- Т7 — закалка на твердый раствор без полиморфного превращения и стабилизационный отжиг;
- Т8 — закалка на твердый раствор без полиморфного превращения, деформационное упрочнение и искусственное старение;
- Т9 — закалка на твердый раствор без полиморфного превращения, искусственное старение и деформационное упрочнение;
- Т10 — закалка после деформации при температуре выше, чем температура рекристаллизации, деформационное упрочнение и последующее искусственное старение.

Температурные и временные параметры термической обработки отливок также приведены в ГОСТ 1583–93.

### Спеченные алюминиевые сплавы

Спеченные алюминиевые сплавы (порошковые и гранулированные) характеризуются повышенными механическими и физическими свойствами.

Спеченный алюминиевый порошок (САП) — это материал, полученный холодным, а затем горячим брикетированием (прессованием под давлением 700 МПа при 500...600 °С) предварительно окисленной алюминиевой пудры (чешуек

толщиной до 1 мкм). Потом из горячепрессованных брикетов ковкой, прокаткой или прессованием изготавливают изделия или полуфабрикаты. Поскольку каждая частичка пудры покрыта тонким слоем оксида алюминия, то чем тоньше пудра, тем больше в САПе оксида алюминия, выше его прочность, но ниже пластичность; в САПе содержится  $Al_2O_3$  от 6 до 22%. САП характеризуется высокой прочностью и жаропрочностью при повышенных температурах (350...500 °С). Так, временное сопротивление САПа при 500 °С колеблется в интервале 80...120 МПа (в зависимости от содержания  $Al_2O_3$ ). Разновидностью САПа является сплав СПАК-4 (системы Al–Cu–Mg– $Al_2O_3$ ), в котором впервые использовано совместное упрочнение алюминиевой матрицы оксидами ( $Al_2O_3$ ) и интерметаллидами (например,  $Al_9FeNi$  и др.). Обладая высокой длительной прочностью при 350 °С (в 2...2,5 раза большей, чем у сплава АК4-1), сплав СПАК4 может применяться для работающих на форсированных режимах поршней.

Спеченные алюминиевые сплавы систем Al–Si–Ni (САС-1) и Al–Si–Fe (САС-2), отличающиеся низким коэффициентом термического расширения, изготавливают из порошков, полученных пульверизацией жидких сплавов. Это обеспечивает сплавам достаточно равномерную дисперсную структуру, содержащую мелкие включения кремния и интерметаллидов.

## 10.2. Магниевые сплавы

### Деформируемые магниевые сплавы

Согласно ГОСТ 14957–76 для изготовления листов, поковок, поковок штампованных, прутков и полос в промышленности применяют следующие группы магневых сплавов на основе различных систем:

I — сплавы на основе системы Mg–Mn: МА1, МА8, МА8пч и др.;

II — сплавы на основе системы Mg–Al–Zn: МА2, МА2-1, МА5 и др.;

III — сплавы на основе системы Mg–Zn–Zr: МА14, МА15 и др.;

IV — сплавы на основе системы Mg–PЗМ–Mn: МА11, МА12, МА17 и др.;

V — сплавы, легированные литием: МА18, МА21 и др.

Деформируемые магниевые сплавы по химическому и фазовому составу совпадают с литейными, но отличаются меньшими допусками по содержанию примесей.

Сплавы I группы обладают высокими коррозионной стойкостью и пластичностью в горячем состоянии, удовлетворительной свариваемостью. Они имеют следующие механические свойства:  $\sigma_{\text{в}} = 240...260$  МПа,  $\delta = 5...12\%$ . Их применяют в отожженном или нагартованном состоянии для изготовления изделий, не несущих высоких нагрузок.

Основную группу составляют сплавы системы Mg–Al–Zn (группа II) с добавками марганца. В зависимости от содержания алюминия они имеют различный уровень механических свойств:  $\sigma_{\text{в}} = 260...310$  МПа,  $\delta = 8...12\%$ .

Сплавы III группы характеризуются высокой прочностью (например, сплав МА14 имеет  $\sigma_{\text{в}} = 350$  МПа,  $\delta = 14\%$ ). Они обладают хорошей пластичностью в горячем состоянии и удовлетворительной коррозионной стойкостью. Эти сплавы применяют для изготовления средненагруженных деталей.

Сплавы IV группы имеют высокие жаропрочные свойства. Сплавы с церием работают при температуре до 200 °С, а с неодимом — при 200...300 °С, при этом свойства последнего при комнатной температуре соответствуют  $\sigma_{\text{в}} = 280$  МПа,  $\delta = 10\%$  (сплав МА12).

Самым легким конструкционным материалом являются сплавы магния с литием (V группа). Их плотность составляет

1300...1500 кг/м<sup>3</sup>. Некоторые из них могут обрабатываться давлением не только в горячем, но и в холодном состоянии. Они хорошо свариваются и имеют удовлетворительную коррозионную стойкость.

По структуре в литом состоянии деформируемые магниевые сплавы близки к соответствующим литейным сплавам. Горячая обработка магниевых сплавов давлением проводится при 300...400 °С, рекристаллизационный отжиг — при 300...350 °С. Большинство сплавов подвергают термической обработке.

### Литейные магниевые сплавы

Для изготовления отливок в промышленности согласно ГОСТ 2856–79 «Сплавы магниевые литейные» используются три группы сплавов на основе магния:

I — сплавы на основе системы Mg–Al–Zn: МЛ3, МЛ4, МЛ5, МЛ6;

II — сплавы на основе системы Mg–Zn–Zr: МЛ8, МЛ12, МЛ15;

III — сплавы, легированные PЗМ: МЛ9, МЛ10, МЛ11, МЛ19.

Все сплавы I группы, за исключением сплава МЛ3, относят к числу высокопрочных. Они предназначены для изготовления высоконагруженных литых деталей, работающих в тяжелых атмосферных условиях (большая влажность). Для повышения коррозионной стойкости в сплавы вводят 0,1...0,5% Mn, а для снижения окисляемости — 0,001...0,002% Be или 0,05...0,1% Ca. Основным упрочнителем в них является алюминий, растворимость которого в магнии при эвтектической температуре составляет 17,4%, а при нормальной — 2,8%. Цинк также упрочняет магний, но менее эффективно, чем алюминий.

Сплавы II группы также относят к числу высокопрочных ( $\sigma_{\text{в}} = 200...265$  МПа). Они отличаются от других групп

магниевого сплава повышенными механическими свойствами и хорошей обрабатываемостью резанием. Сплавы этой группы используют для изготовления отливок, работающих при 200...250 °С и высоких нагрузках.

Сплавы III группы обладают высокой жаропрочностью и хорошей коррозионной стойкостью. Они предназначены для длительной работы при 250...350 °С и кратковременно — при 400 °С. Эти сплавы имеют хорошие литейные свойства, высокую герметичность, малую склонность к образованию пористости и усадочных трещин, высокие и однородные механические свойства в сечениях различной толщины. Сплавы с РЗМ применяют для изготовления отливок, работающих под воздействием статических и усталостных нагрузок.

Однако для изготовления отливок чаще всего используют сплавы I группы: МЛ5 и МЛ6, имеющие достаточно хорошие литейные свойства.

Магниевого сплава хорошо поглощают вибрацию, что очень важно для их применения в авиации, транспорте и текстильной промышленности. Удельная вибрационная прочность магниевых сплавов с учетом демпфирующей способности почти в 100 раз больше, чем у дуралюминов, и в 20 раз выше, чем у легированной стали. Благодаря малой плотности сплавы на основе магния по удельной прочности превосходят некоторые конструкционные стали, чугуны и алюминиевые сплавы. Однако эти сплавы обладают невысокой коррозионной стойкостью, для повышения которой получаемые отливки защищают различными способами, в том числе оксидируют, покрывают лаками и др.

### 10.3. Медь и медные сплавы

Медь относится к тяжелым цветным металлам, ее плотность 8940 кг/м<sup>3</sup>, температура плавления 1083 °С, кипения 2360 °С, кристаллическая решетка — гранцентрированный

куб. Механические свойства чистой меди после отжига:  $\sigma_{\text{в}} = 220...240$  МПа,  $\delta = 50...70\%$ , 45 НВ. В чистом виде медь применяют для электротехнических целей (провода, шины, кабель). Применяют следующие марки технической меди (М00, М0, М, М1Р, М2, М2Р, М3, М3Р, М4).

Более 50% чистой меди потребляют электротехническая промышленность и энергетика. Сплавы меди с цинком — латуни и сплавы меди с другими элементами — бронзы широко применяют в технике в качестве конструкционных материалов.

#### Деформированные медные сплавы

Для получения деформируемых полуфабрикатов используют различные медные сплавы, которые можно подразделить на четыре группы:

I — оловянные бронзы (ГОСТ 5017–74): БрОФ6,5–0,4 (6,5%Sn; 0,4%Р) и др.;

II — безоловянные бронзы (ГОСТ 493–79): БрА5 (5% А1); БрАЖ9–4 (9% А1; 4% Fe); БрХ0,5 (0,5% Cr) и др.;

III — латуни (ГОСТ 15527–70): Л96 (96% Cu); Л68 (68% Cu); ЛС59–1 (59% Cu; 1% Pb); ЛА77–2 (77% Cu; 2% А1); ЛАН59–3–2 (59% Cu; 3% А1; 2% Ni; остальное цинк) и др.;

IV — медно-никелевые сплавы (ГОСТ 492–73): МН19, в котором 19% (Ni + Co); МНЦ15–20, в котором 15% Ni+Co; 20% Zn.

Как правило, в марках медных деформируемых сплавов вначале (после букв, обозначающих принадлежность к бронзам — Бр и медно-никелевым сплавам — М) указываются буквенные обозначения основных легирующих компонентов, а затем их содержание. В латунях после буквы Л (латунь) указывается буквенное обозначение основных легирующих элементов, затем цифры (при этом первая цифра указывает на содержание меди в сплаве; например, в латуни марки Л90 содержится 90% Cu и 10% Zn).

Латуни с повышенным содержанием цинка дешевле, обладают высокой прочностью, лучше обрабатываются резанием, но имеют пониженные коррозионные свойства. Поэтому если условия работы изделия не связаны с сильной коррозионной средой, то следует отдавать предпочтение латуням марок Л62, Л68 и ЛС59–1. Если требования по коррозионной стойкости жесткие, то необходимо выбирать латуни с повышенным содержанием меди (например, Л96 и др.). Механические свойства двойных латуней находятся в пределах:  $\sigma_B = 450 \dots 600$  МПа и  $\delta = 2 \dots 5\%$  (нагартованное состояние);  $\sigma_B = 240 \dots 380$  МПа и  $\delta = 5 \dots 44\%$  (после отжига). Специальные деформируемые многокомпонентные латуни обладают почти такими же механическими свойствами.

Механические свойства бронзы БрА7:  $\sigma_B = 420$  МПа и  $\delta = 70\%$  (после отжига), бронзы БрАЖН10–4–4:  $\sigma_B = 650$  МПа и  $\delta = 40\%$ . Из этих бронз изготавливают мелкие ответственные детали машин и механизмов.

Многие из деформируемых медных сплавов имеют однофазную структуру и обладают высокой пластичностью в горячем и холодном состояниях. Некоторые из них (алюминиевые и оловянные бронзы, сложнелегированные латуни) по составу близки к литейным сплавам на основе меди. Области применения их практически те же, что и литейных сплавов.

Особую группу составляют медно-никелевые сплавы, нашедшие широкое применение для изготовления посуды (мельхиор, нейзильбер), проволоки для термопар (константан, копель) и других целей. Эти сплавы обладают высокими коррозионными свойствами при работе в агрессивных средах.

### Литейные медные сплавы

Различают три основные группы литейных медных сплавов: бронзы оловянные (ГОСТ 613–79), бронзы безоловянные (ГОСТ 493–79) и латуни (ГОСТ 17711–93).

Бронзы оловянные: БрО5Ц5С5 (4...6% Sn; 4...6% Zn; 4...6% Pb); БрО10Ф (9...11% Sn; 0,4...1,1% P) и др. обладают хорошими литейными свойствами в сочетании с высокими механическими и эксплуатационными (коррозионными, антифрикционными) свойствами. Большое практическое значение имеют сплавы с содержанием до 10% Sn. Они находят применение при изготовлении арматуры, подшипников, шестерен, втулок и других деталей, работающих в условиях истирания, повышенного давления воды и водяного пара.

Как видно, маркировка бронз заключается в следующем: буквы «Бр» — бронза, затем после каждой буквы, обозначающей тот или иной элемент, цифра, указывающая на среднее содержание элемента в бронзе. В конце марки некоторых безоловянных бронз стоит буква «Л», указывающая на то, что бронза является литейной (чтобы иметь отличие от маркировки деформируемых бронз).

Бронзы безоловянные: БрА9Ж4Л (9,5...10,5% Al; 3,5...5,5% Fe); БрА9Мц2Л (8,0...9,5% Al; 1,5...2,0% Mn); БрА10Ж4Н4Л (9,5...11,0% Al; 3,5...5,5% Fe; 3,5...5,5% Ni); БрС30 (27...31% Pb); БрСу7Н2Л (6,5...7,5% Sb; 1,5...2,5% Ni) и др. по механическим, коррозионным и антифрикционным свойствам не уступают оловянным, а некоторые и превосходят их. Наиболее широко применяют алюминиевые бронзы. Они имеют хорошую коррозионную стойкость в пресной и морской воде, хорошо противостоят разрушению в условиях кавитации, обладают меньшим, чем оловянные бронзы, износом при трении. Алюминиевые бронзы применяют при изготовлении гребных винтов крупных судов, тяжелонагруженных шестерен и зубчатых колес, корпусов насосов и других отливок. Механические, технологические и эксплуатационные свойства алюминиевых бронз улучшаются при легировании их железом, марганцем, никелем и т. п.

Кроме алюминиевых применяют свинцовые, сурьмяные, кремнистые и другие бронзы. Так, свинцовая бронза

БрС30 обладает низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью при трении в условиях больших удельных нагрузок и скоростей скольжения. Сурьмяная бронза БрСу7Н2Л имеет высокие антифрикционные свойства и дешевле оловянных бронз.

ГОСТ 17711–93 «Сплавы медно-цинковые (латуни) литейные» устанавливает марки латуней, предназначенных для изготовления отливок. Маркировка латуней: буква Л — латунь, буква Ц — цинк и его среднее содержание в латуни, затем другие элементы и их среднее содержание в латуни (после каждой буквы).

В ГОСТ 17711–93 указаны следующие марки латуней: ЛЦ40С (латунь свинцовая), ЛЦ40Мц1,5 (латунь марганцевая), ЛЦ40Мц3Ж (латунь марганцево-железная), ЛЦ40Мц3А (латунь марганцево-алюминиевая), ЛЦ40Мц2С2 (латунь марганцево-свинцовая), ЛЦ30А3 (латунь алюминиевая), ЛЦ16К4 (латунь кремнистая) и др. Наибольшее распространение получили латуни ЛЦ40С — для фасонного литья арматуры, втулок и сепараторов шариковых и роликовых подшипников и ЛЦ16К4 — для изготовления сложных по конфигурации деталей приборов и арматуры, работающих при температуре до 250 °С и подвергающихся гидровоздушным испытаниям, а также для деталей, работающих в морской среде.

Свойства латуней зависят от содержания в них меди. Для латуней, содержащих медь на верхнем пределе допуска, характерны повышенные пластические свойства, а на нижнем пределе — высокие прочностные. Легирующие элементы: алюминий, марганец и железо (за исключением никеля) действуют на структуру латуни так же, как и цинк, но со значительно большим эффектом. Варьируя концентрации меди и легирующих компонентов латуней в пределах ГОСТ, можно заметно изменять структуру и свойства литых заготовок.

## 10.4. Титан и титановые сплавы

Титан и его сплавы обладают замечательной совокупностью свойств, которые выгодно отличают их от остальных сплавов. Во-первых, это их высокая прочность при малой плотности. Во-вторых, титановые сплавы отличаются высокой химической стойкостью при температурах 300...500 °С. Во влажном воздухе, морской воде и азотной кислоте они противостоят коррозии не хуже лучших марок нержавеющей стали, а в соляной кислоте — во много раз лучше их. Указанные свойства титановых сплавов определяют их широкое использование в авиационной, судостроительной, химической и других отраслях промышленности.

Среди литейных сплавов на основе титана можно выделить следующие: ВТ1Л, ВТ5Л, ВТ3Л, ВТ14Л, ВТ20Л. По составу они совпадают с соответствующими деформируемыми сплавами. Так, сплав ВТ5Л содержит 4,3...6,2% Al; сплав ВТ14Л — 3,5...6,3% Al; 0,9...1,9% V; 2,5...3,8% Mo и т. д.

К недостаткам титановых сплавов относятся:

- высокая химическая активность при высоких температурах, особенно в жидком состоянии; это обстоятельство серьезно осложняет проведение технологических операций, при которых требуется нагрев сплава до высоких температур (плавка, литье, сварка и т. п.);

- плохая обрабатываемость резанием;

- более высокая стоимость получения титана по сравнению с железом, алюминием, магнием и медью.

## 10.5. Цинковые сплавы

Для производства отливок применяются сплавы цинка с алюминием, медью и магнием. Так, для литья под давлением используют сплав марки ЦАМ 4–1, содержащий (в мас. %): Al 3,5...4,3; Cu 0,75...1,75; Mg 0,02...0,06; сумма примесей до

## Неметаллические конструкционные материалы

0,38; Zn — остальное и имеющий следующие механические свойства:  $\sigma_{\text{в}} = 196$  МПа;  $\delta = 1\%$ . Этот сплав имеет хорошую жидкотекучесть, поэтому отливки, изготавливаемые литьем под давлением, могут иметь толщину стенки до 0,5 мм. Они хорошо полируются и легко воспринимают защитные покрытия. Литые детали из этого сплава широко применяются в автомобильной и тракторной промышленности, в бытовой технике и электротехнике в качестве заменителей оловянных бронз для изготовления подшипников скольжения при малых скоростях скольжения и давлении до 20 МПа. Из них отливают корпуса карбюраторов, магнето, бензонасосов и др.

Антифрикционные цинковые сплавы (ГОСТ 21437–75) в качестве основных компонентов также содержат алюминий (до 15%), медь (до 5%) и магний (до 0,03%). Они обладают высокими механическими свойствами и используются как дешевые заменители оловянных бронз. Среди них наиболее широко используются сплавы ЦАМ10-5, ЦАМ9-1,5 и ЦАМ4,5-1. Расшифровка этих сплавов: Ц — цинковый сплав, А — алюминий, М — медь, первая цифра — содержание алюминия, вторая — меди.

### Контрольные вопросы

1. Как маркируют литейные латуни и бронзы?
2. Как маркируют деформируемые латуни и бронзы?
3. Назовите область применения медно-никелевых сплавов.
4. Как маркируются алюминиевые сплавы?
5. Назовите области применения магниевых сплавов.
6. Что дает легирование титана железом, алюминием, марганцем?
7. Как проводят закалку и старение титановых сплавов?
8. В каких областях техники применяют титановые сплавы?

К неметаллическим материалам относятся волокнистые материалы (древесина) и полимерные материалы (органические или неорганические): пластмассы, каучуки и резины, клеи и герметики, лакокрасочные покрытия, стекло, керамика.

### 11.1. Пластмассы

**Пластмассы** — многокомпонентные искусственные материалы. Обязательным компонентом является связка. В качестве связки используются: синтетические смолы, эфиры, целлюлоза. Некоторые пластмассы состоят только из одной связки (полиэтилен, фторопласты, органическое стекло). Вторым компонентом является наполнитель (порошкообразные, волокнистые, сетчатые вещества органического или неорганического происхождения). Наполнители повышают механические свойства, снижают усадку при прессовании полуфабриката, придают материалу необходимые свойства. Для повышения эластичности и облегчения обработки в пластмассу добавляют пластификаторы (олеиновая кислота, стеарин, дибутилфторат...). Исходная композиция может содержать: отвердители (амины); катализаторы (перекиси) процесса отвердения; красители.

Основой классификации пластмасс служит химический состав полимера: фенолоформальдегидные (фенопласты); эпоксидные; полиамидные; полиуретановые; стирольные и другие.

По характеру связующего вещества различают термопластичные (термопласты) и терморезактивные пластмассы. Термопласты получают на основе термопластичных полимеров. Они удобны для переработки (при нагревании пластифицируются), имеют низкую объемную усадку (не более 4%), отличаются большой упругостью, малой хрупкостью. Терморезактивные пластмассы после отверждения и перехода в термостабильное состояние отличаются хрупкостью, могут дать усадку до 15%. Поэтому в состав этих пластмасс вводят усиливающие наполнители.

По виду наполнителя различают пластмассы: порошковые (карболиты) — с наполнителем в виде древесной муки, графита, талька. Волокнистые — с наполнителем из: очесов хлопка и льна (волокниты); стеклянных нитей (стекловолокниты); асбеста (асбоволокниты). Слоистые — с листовым наполнителем: бумажные листы (гетинакс); хлопчатобумажные ткани, стеклоткани, асбестовые ткани (текстолит, стеклотекстолит, асботекстолит). Газонаполненные — с воздушным наполнителем (пенопласты, поропласты).

Особенностями пластмасс являются: малая плотность; низкая теплопроводность; большое тепловое расширение; хорошие электроизоляционные свойства; высокая химическая стойкость; хорошие технологические свойства.

Методы переработки пластмасс определяются их свойствами. Основными методами являются: экструзия, литье, литьевое прессование, вакуумное и пневматическое формование, вальцевание, вспенивание, сварка, горячее напыление, строгание в листы, обработка на станках со снятием стружки. Экструзия заключается в выдавливании расплава через калиброванное отверстие мундштука. Сечение отверстия определяет поперечную форму изделия. Данным методом получают стержни различного профиля, трубы, листы, пленки. Прессование заключается в формовании изделия в закрытой полости (ручье) специального

инструмента — штампа (пресс-формы). Различают горячее и холодное прессование. При горячем прессовании нагретую композицию (гранулы, ткани, пропитанные смолой) помещают в нагретую пресс-форму. При смыкании половинок пресс-формы композиция заполняет всю полость ручья. Изделие выдерживают в пресс-форме до отверждения. Подогрев композиции и пресс-формы производят токами высокой частоты, паром, перегретой водой. Данным методом перерабатывают композиции на основе фенолоальдегидных смол, аминопласты и армированные полиэфирные пластики. Способ применяется для получения корпусных и мелких деталей. При холодном прессовании композицию не нагревают. Прессование производят при давлении 14...120 МПа. После прессования заготовку нагревают до 80...260 °С. Данным способом перерабатывают асфальтопечковые пластмассы и композиции на основе фенолоальдегидных смол. Способ применяется для получения неглубоких корпусных деталей.

При литьевом прессовании композицию в расплавленном состоянии выдавливают в ручей пресс-формы, затем выдерживают до затвердевания. Способ позволяет получать сложные изделия (наличие ребер, резьбы, выступов, выемок...) из терморезактивных смол и высоковязких термопластов. Под давлением композицию в расплавленном состоянии выдавливают в ручей пресс-формы, затем выдерживают под давлением до затвердевания. Способ позволяет получать еще более сложные по форме изделия (наличие ребер, резьбы, выступов, выемок...) из терморезактивных смол и высоковязких термопластов.

Методом штамповки перерабатываются листовые материалы из термопластов (полистирол, полиамиды, фторопласты...). Формообразование изделий способом направленной вытяжки производится силовым воздействием на нагретый лист, установленный между пуансоном и матрицей. При формовании способом свободной вытяжки пуансон

отсутствует, а лист прижимается к матрице или воздействием на наружную сторону листа избыточным давлением или воздействием на внутреннюю сторону листа разрядом. Вспенивание применяется для получения ячеистых конструкций малой объемной массы. Для вспенивания применяют фенолоальдегидные мочевиноальдегидные смолы, полистирол, поливинилхлорид, ацетат целлюлозы и каучуки. Метод заключается во введении в пластик газов (газообразующих наполнителей). Метод применяется для изделий, требующих хороших тепло- звуко- и шумоизоляционных свойств.

Сварка применяется для получения неразъемных соединений изделия из термопластов. Для сварки применяют горячий воздух (250...300 °С). Поверхности зачищают, выравнивают, обезжиривают и прижимают друг к другу под давлением 200...300 КПа. За счет взаимной диффузии происходит переплетение макромолекул. Полимеры часто используются для нанесения покрытий на металл, дерево, бумагу, пластмассу с целью защиты от коррозии, эрозии и для украшений. Возможно нанесение на обрабатываемую поверхность жидкой композиции, которая высыхает при испарении растворителя. Часто покрытия наносят способом горячего распыления пластика, прошедшего через воздушно-ацетиленовое пламя. Механическая обработка пластмасс в основном применяется для удаления литниковой системы, облоя, заусенцев, получения фасок и отверстий.

## 11.2. Резиновые материалы

**Резина** — продукт специальной обработки (вулканизации) каучука. От других материалов резина отличается высокой эластичностью (относительное удлинение до 1000%).

Основой любой резины служит каучук натуральный (НК) или синтетический (СК). Для улучшения свойств каучуков, в резину вносят специальные добавки: вулканизирующие

вещества — участвуют в образовании пространственно-сетчатой структуры вулканизата. Обычно применяют серу или селен. Ускорители процесса вулканизации — полисульфиды, оксиды свинца или магния. Противостарители (антиоксиданты) замедляют процесс старения резины. Противостарители химического действия замедляют окисление каучука. Физические противостарители (парафин, воск) образуют на внешней части изделия защитные пленки. Мягчители (пластификаторы) облегчают переработку резиновой смеси, увеличивают эластичность каучука, повышают морозостойкость резины. Обычно применяют парафин, вазелин, стеариновую кислоту, битумы.

По воздействию на каучук различают: инертные (мел, тальк) и активные наполнители. Инертные наполнители вводятся для удешевления резины. Активные наполнители (углеродистая сажа, оксид цинка) улучшают механические свойства резины. Регенерат — продукт переработки старых резиновых изделий и отходов резинового производства. Кроме снижения стоимости резины регенерат снижает склонность резины к старению. Антипирены снижают воспламеняемость и горючесть резины. Фунгициды защищают резину от воздействия микроорганизмов, особенно в условиях тропиков. Дезодоранты подавляют неприятный запах резины. Красители и пигменты вводят для окраски резины.

Большинство каучуков — непредельные высокомолекулярные соединения с линейной или слабоветвистой структурой. Наличие в молекулах непредельных связей позволяет переводить макромолекулы в стабильное состояние. Для этого в местах двойной связи присоединяют двухвалентную серу, получая пространственную сетчатую структуру (вулканизация). В зависимости от вводимой серы получают сетку с разной величиной ячейки. При 1...5% серы получают мелкоячеистую структуру, и резина получается

высокоэластичной. С увеличением концентрации серы резина становится менее эластичной, повышается ее твердость. При 30% серы получают твердый материал (эбонит).

### 11.3. Клеи и герметики

**Клеи и герметики** относятся к пленкообразующим материалам. Клеи применяются для склеивания различных материалов. Герметики обеспечивают уплотнение и герметизацию швов, стыков и т. д. В состав этих материалов входят: пленкообразующие вещества (термореактивные смолы, каучук), растворители (спирты, бензин), пластификаторы — для устранения усадочных явлений при склеивании и для повышения эластичности пленки, отвердители и катализаторы — для перевода пленкообразующего вещества в термостабильное состояние, наполнители — для повышения прочности и других характеристик клеевого слоя.

Клеевые соединения, по сравнению с другими видами соединений, позволяют: соединять различные материалы в различных сочетаниях; более стойки к коррозии; более технологичны при ремонте изделий; позволяют соединять тонкие изделия и т. д. Органическая природа многих клеев определяет их низкую длительную теплостойкость (до 350 °С). Клеи на основе кремнийорганических и неорганических полимеров имеют повышенную теплостойкость (до 1000 °С).

Клеи классифицируют по ряду признаков. По пленкообразующему веществу различают клеи смоляные и резиновые. По адгезионным свойствам различают клеи универсальные и специальные. По отношению к нагреву различают клеи обратимые (термопластичные) и необратимые (термостабильные). По условиям отверждения различают клеи горячего или холодного склеивания. По внешнему виду различают жидкие, пастообразные и пленочные клеи. По назначению различают конструкционные силовые и несиловые клеи.

**Смоляные клеи** изготавливают на основе термореактивных смол, которые отверждаются в присутствии катализатора и отвердителей. Клеи холодного склеивания, как правило, обладают малой прочностью. Клеи горячего склеивания за счет более полного отверждения имеют высокую прочность и теплостойкость.

Клеи на основе модифицированных фенолформальдегидных смол применяют для склеивания металлических силовых элементов, деталей из стеклопластика и т. д. Фенолкаучуковые клеи имеют высокую адгезию к металлам, достаточно эластичны и теплостойки, водостойки, обеспечивают прочное соединение при неравномерном отрыве. Выпускаются марки ВК-32–200; ВК-3; ВК-4; ВК-13.

Фенол-кремнийорганические клеи содержат в качестве наполнителя асбест, алюминиевый порошок. Клеи термостойки, водостойки, обладают высокой длительной прочностью. Выпускаются марки: ВК-18, ВК-18М (теплостойкость до 600 °С). Клеи на основе эпоксидных смол затвердевают только в присутствии отвердителя (соотношение «смола:отвердитель» = 10 : 1 ... 10 : 3). Они являются силовыми конструкционными клеями, обладают высокой прочностью пленки, хорошей адгезией к металлам, водостойки, маслостойки, но имеют низкий предел прочности на изгиб и низкую теплостойкость. При увеличении добавки отвердителя уменьшается время отверждения (от 24 до 1 часа). Для повышения изгибной прочности в композицию добавляют пластификатор и волокнистые наполнители. К клеям холодного отверждения относят композиции с маркировкой ЭД, а также марки Л-4, ВК-9, КЛН-1, ЭПО. К клеям горячего затверждения относят ВК-32ЭМ, К-153, ФЛ-4С. Эпоксидно-кремниевые композиции ТКМ-75, Т-73 применяются для приклеивания режущей части инструментов. Клей УП-5-207М обладает высокой влагостойкостью, стоек к смене температур, вибрациям и старению.

Клеи полиуретановые холодного и горячего отверждения. В состав композиции входят полиэферы, полиизоцианаты и цементный наполнитель. При смешивании компонентов происходит химическая реакция, в результате которой клей затвердевает. Клеи обладают универсальной адгезией, хорошей вибростойкостью, прочностью, маслбензостойкостью. Выпускаются композиции ПУ-2, ВК-5, ВК-11. Эти клеи высокотоксичны. Клеи на основе кремнийорганических соединений обладают высокой теплостойкостью, маслбензостойки, не вызывают коррозию черных сплавов. Применяются для склеивания легированных сталей, титановых сплавов, неорганических материалов, стеклопластиков и асбопластиков. Выпускаются композиции ВК-2, ВК-8, ВК-15.

**Резиновые клеи** предназначаются для склеивания резины с резиной, резины с металлами (стеклом). Они представляют собой растворы каучуков или резиновых смесей в органических растворителях. Многие из них требуют горячей вулканизации (140...150 °С). Для увеличения адгезии в состав композиции вводят синтетические смолы (клей 88НП). Для повышения хладостойкости и теплостойкости (от –60 °С до +300 °С) в композицию вводят кремнийорганические смолы (КТ-15, КТ-30, МАС-1В).

**Неорганические клеи** — это высокотемпературные клеи; выпускаются в виде концентрированных водных растворов; твердых порошков (после нанесения композиции, заготовки нагревают, композиция плавится, потом затвердевает); дисперсных растворов. Фосфатные клеи — раствор фосфатов с инертным или активным наполнителем. Выпускаются композиции АХФС, АФС. АФХС (алюмохромофосфатная связка) — температура отверждения 20...250 °С;  $\sigma_{\text{в}}$  3...10 МПа;  $\tau_{\text{сдвига}}$  0,9...1,4 МПа; огнеупорность 1000...1800 °С; водо-, кислотостоек. Применяется для склеивания различных металлов. АФС (алюмофосфатная связка, наполнитель —  $\text{ZrO}_2 + \text{Ti}$ );  $\sigma_{\text{сж}}$  до 250 МПа.

## 11.4. Лакокрасочные материалы

Лакокрасочные материалы (ЛКМ) применяются с целью нанесения на наружные поверхности деталей защитных или декоративных покрытий. Качественные покрытия наносятся на предварительно обработанные поверхности: шлифовка поверхности до получения шероховатости не более  $R_z$  0,6...1,2 мкм, удаление с поверхности жировых, масляных и окисных пленок, нанесение на поверхности специальных грунтовок. Различают лакокрасочные материалы: прозрачные (лак); кроющие (эмаль) и подготовительные (грунтовка).

Лаки состоят из природной или синтетической основы, пластификаторов и красителей. Эмали выполняются на природной или синтетической основе с добавками пластификаторов, красителей, пленкообразователей, антипенных, диспергирующих, кроющих и т. д. добавок.

Покрытия наносятся кистью, распылением, окунанием и др. способами.

В машиностроении применяются ЛКМ на канифольной (КФ), битумной (БТ), глифталевой (ГФ), пентафталевой (ПФ), алкидно-стирольной (МС), эпоксидной (ЭП), алкидно-уретановой (УР), кремнийорганической (КО) и полимерной (ХВ, ХС, АС, ВЛ...) основах.

### Контрольные вопросы

1. Назовите конструктивные особенности пластмасс.
2. Что такое «старение» пластмасс?
3. Назовите основные методы переработки пластмасс.
4. Что является основой резины?
5. Зачем нужна вулканизация резины?
6. Что такое неорганические клеи?

## Композиционные и порошковые материалы

**Композиционные материалы** — сложные материалы, в состав которых входят компоненты, сильно отличающиеся по свойствам, обычно не растворимые друг в друге. Эти компоненты разделены в материале ярко выраженной границей.

Свойства композиционных материалов (КМ) в основном зависят от физико-механических свойств компонентов и от прочности связи между ними.

Основа КМ (матрица) — металл или сплав (КМ с металлической матрицей) или полимер, углеродистые или полимерные материалы (КМ с неметаллической матрицей). Матрица связывает композицию, придает ей форму. От свойств матрицы зависят технологические режимы получения КМ и такие характеристики, как: рабочая температура, сопротивление усталостному разрушению, сопротивление воздействию среды, плотность КМ, удельная прочность.

В матрице равномерно распределены остальные компоненты (наполнители или армирующие элементы). Армирующие элементы могут изменить прочностные или иные характеристики КМ. Свойства КМ зависят также от схемы армирования: форма, размеры и характер распределения наполнителя.

**Порошковые материалы** — материалы представляющие собой металлический порошок (железный, из цветных металлов, возможно, с добавкой графита или других примесей), спрессованный под высоким давлением и подвергнутый спеканию.

### 12.1. Композиционные материалы с металлической матрицей

В качестве матрицы часто применяют цветные металлы (алюминий, магний, никель) или их сплавы. Наполнитель может быть зернистым (рис. 12.1, *a*) или волокнистым (рис. 12.1, *б*). Укладка волокон наполнителя может быть слоистой непрерывной, тканевой (рис. 12.1, *в*) или объемной (рис. 12.1, *г*).

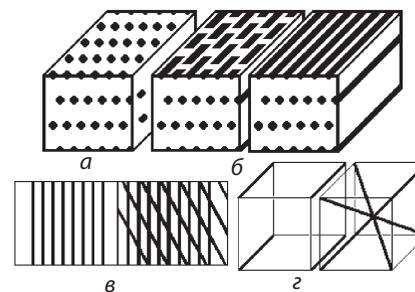


Рис. 12.1. Структура композиционных материалов с металлической матрицей: *a* — зернистые, *б* — волокнистые; *в* — с непрерывной укладкой волокон; *г* — с объемной укладкой волокон

#### Волокнистые композиционные материалы

В волокнистых композиционных материалах (КМВ) наполнитель является упрочнителем. По механизму армирующего действия различают волокнистые композиционные материалы: дискретные, с отношением длины волокна к его диаметру ( $k_L = L/d = 10 \dots 10^3$ ) и с непрерывным волокном  $k_L \rightarrow \infty$ .

Дискретные волокна расположены в матрице хаотично. Чем больше соотношение  $k_L$ , тем выше степень упрочнения.

От обычных сплавов КМВ отличаются высокими прочностными показателями, пониженной склонностью

к трещинообразованию и высокой удельной прочностью. Прочность КМВ определяется свойствам волокон, матрица должна скреплять волокна и распределять напряжения между ними. При этом механические свойства КМВ вдоль волокон значительно выше, чем поперек волокон (рис. 12.2). КМВ малопластичны. Однако скорость распространения трещин в КМВ мала, и практически исключается внезапное их хрупкое разрушение. Особенностью КМВ является малая скорость их разупрочнения во времени. Основным недостатком КМВ является низкое сопротивление межслойному сдвигу. Это сопротивление значительно возрастает у КМВ с объемной укладкой.

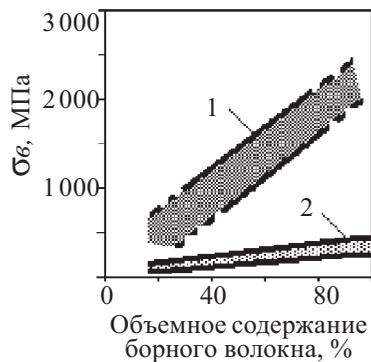


Рис. 12.2. Механические свойства КМВ:  
1 — вдоль волокон; 2 — поперек волокон

Для алюминиевых и магниевых КМВ применяют волокна: борные ( $\sigma_v = 2500 \dots 3500$  МПа,  $E = 38 \dots 420$  ГПа); углеродные ( $\sigma_v = 1400 \dots 3500$  МПа,  $E = 160 \dots 450$  ГПа); из карбидов кремния ( $\sigma_v = 2500 \dots 3500$  МПа,  $E = 450$  ГПа); карбидов, нитридов и оксидов тугоплавких металлов; высокопрочную сталь.

Для армирования титана и его сплавов применяют молибденовую проволоку, волокна сапфира, карбида кремния, бориды титана. Для жаропрочных никелевых КМВ применяют волокна из вольфрамовой или молибденовой проволоки.

### Дисперсно-упрочненные композиционные материалы

В отличие от КМВ в дисперсно-упрочненных композиционных материалах (КМД) матрица является основным материалом, несущим нагрузку. Дисперсные частички (наполнитель) тормозят движение дислокаций в матрице. Наиболее оптимальным являются: размер частичек 10...50 нм; расстояние между ними — 100...500 нм, при равномерном их распределении. КМД можно получить на основе практически всех применяемых в технике металлов и сплавов.

Наиболее широко применяются КМД на основе алюминия — САП (раздел 10.1).

В качестве жаропрочных, применяются КМД с матрицей на основе никеля и наполнителем (2...3%) из двуокиси тория или двуокиси гафния. Обычно матрица этих КМД —  $\gamma$ -раствор Ni + 20%Cr, или Ni + 15% Mo, или Ni + 20% (Mo+Cr). Например, композиционные материалы: ВДУ-1 (никель, упрочненный двуокисью кремния); ВДУ-2 (никель, упрочненный двуокисью гафния); ВД-3 (матрица — Ni + 20% Cr; упрочнение — окись тория). Область применения композиционных материалов не ограничена. Они применяются при необходимости сочетания высокой удельной прочности с высокой жесткостью; с пониженной склонностью к трещинообразованию или с высокой жаропрочностью. Например: элементы жесткости, панели в автомобилестроении или в сельхозмашиностроении; для облегчения кузовов, рессор, бамперов.

## 12.2. Композиционные материалы с неметаллической матрицей

В качестве матрицы у этих КМ часто применяют полимерные (эпоксидная, фенолоформальдегидная, полиамидная и др.), углеродные и керамические материалы. Упрочнителями служат волокна: стеклянные, углеродные, борные, органические, на основе нитевидных кристаллов (оксиды, бориды, карбиды, нитриды), металлическая проволока.

Свойства КМ зависят от состава композиции, сочетания компонентов, прочности связей между ними. Свойства матрицы определяют в основном прочность композита на сдвиг и сжатие, сопротивление усталостному износу. Свойства упрочнителя определяют в основном прочность и жесткость материала.

В слоистых материалах волокна, нити, ленты, пропитанные связующим, укладывают параллельно друг другу. Полученные слои собираются в пластины. При параллельной укладке свойства композита получаются анизотропными. При укладке волокон под углом друг к другу можно получить материалы с изотропными свойствами. Рассмотрим некоторые наиболее применяемые композиты.

Карбоволокниты (углепласты) представляют собой композиции, состоящие из полимерной матрицы и упрочнителя в виде углеродных волокон (карбоволокон). В качестве матрицы применяются полимеры (полимерные карбоволокниты); синтетические полимеры, подвергнутые пиролизу (коксованные карбоволокниты); пиролитический углерод (пироуглеродные карбоволокниты). Для удешевления производства в композит добавляют стекловолокно (карбостекловолокниты).

Карбоволокниты отличаются высоким статическим и динамическим сопротивлением усталости, могут работать

в широком диапазоне положительных и отрицательных температур. Материал используется в кузовостроении, при изготовлении панелей, подшипников и т. п. В борволокнитах в качестве упрочнителя применяют борные волокна. Материал отличается высокой прочностью при сжатии, сдвиге, срезе, низкой ползучестью, высокой твердостью. Изделия из борволокнитов применяются в авиастроении. Органоволокниты представляют собой композицию из синтетической матрицы и синтетических волокон. Механические параметры компонентов близки, поэтому происходит взаимная диффузия компонентов и возможны химические реакции между ними. Поэтому материалы имеют стабильные во времени механические свойства, хорошо работают при повышенной влажности и повышенных климатических температурах. Композиты применяются как корпусной материал машин, работающих в тропическом и субтропическом климате.

## 12.3. Конструкционные порошковые материалы

Порошковые материалы (ПМ) изготавливают путем пресования металлических порошков в изделия необходимой формы и размеров с последующим спеканием в вакууме или в защитной атмосфере при температуре  $0,75...0,8T_{пл}$ .

Различают пористые и компактные ПМ.

### Пористые порошковые материалы

Пористые ПМ после окончательной обработки сохраняют 10...30% остаточной пористости. В основном они используются для изготовления антифрикционных деталей (подшипники, вкладыши, втулки) и фильтров. Антифрикционные детали могут работать без дополнительной смазки (за счет «выпотевания» масла или графита, находящегося в порах), легко

прирабатываются, выдерживают значительные нагрузки, обладают хорошей износостойкостью. Антифрикционные детали изготавливают из железного графита (1...7% графита) или из бронзового графита (8...10% Sn и 2...4% графита).

Металлическая основа железного графитных материалов имеет перлитную структуру, что обеспечивает хорошую износостойкость при высоких скоростях и нагрузках. Для улучшения прирабатываемости добавляют 0,8...1,0% серы или 3,5...4,0% сульфидов.

ПМ на основе железа и меди используют во фрикционных изделиях (тормозные диски, накладки). Фрикционные изделия должны иметь высокий коэффициент трения, высокую прочность, большую износостойкость. Для повышения коэффициента трения в ПМ вводят карбиды кремния, бора, тугоплавкие оксиды. Твердым смазочным компонентом служит графит или свинец. Коэффициент трения у МП на основе железа — 0,18...0,4 (сплав ФМК11), меди — 0,17...0,25 (сплав МК5).

ПМ широко применяют для изготовления фильтрующих элементов. Фильтры на основе никеля, железа, титана, алюминия, коррозионно-стойкой стали с пористостью 45...50% и размером пор 2...20 мкм используют для очистки жидкостей и газов.

### Компактные порошковые материалы

Компактные ПМ (пористость 1...3%) получают из порошков углеродистой и легированной стали; бронзы, латуни, титановых и алюминиевых сплавов. В маркировке ПМ из стали добавляют букву С — сталь и букву П — порошковая; в конце маркировки указывают плотность стали в процентах. Например: СП10–1 (сталь порошковая 10, плотность 1%); СП45Х3–2 (сталь порошковая, 0,45% С, 3% Cr, плотность 2%). Механические свойства порошковых сталей зависят от плотности. При плотности более 3% повышается порог

хладноломкости, но понижаются  $\sigma_b$  и  $KCU$ . Поэтому порошковая сталь рекомендуется для изготовления сложных, относительно небольших деталей, несущих малую нагрузку.

### Контрольные вопросы

1. От каких факторов зависят свойства композиционных материалов?
2. Что такое матрица композиционного материала?
3. Как располагается наполнитель в волокнистых КМ?
4. Что такое слоистые КМ?
5. Что такое порошковые материалы?
6. Какова величина пористости компактных композиционных материалов?
7. Как расшифровать марку материала СП45Х3–2?
8. Какую структуру имеет металлическая основа железного графитных материалов?

## Основы нанотехнологии

### 13.1. Основные понятия нанотехнологии

**Нанотехнология** — междисциплинарная технологическая область (электроника, оптика, машиностроение, энергетика, биофизика), оперирующая процессами сборки на атомарном и кластерном<sup>1</sup> уровнях, которые позволяют придать неорганическому или органическому материалу принципиально новые физико-механические, химические и эксплуатационные свойства.

#### Аппаратные средства нанотехнологии

Первым устройством, с помощью которого стало возможным наблюдать за нанообъектами и передвигать их, стал сканирующий зондовый микроскоп (рис. 13.1).

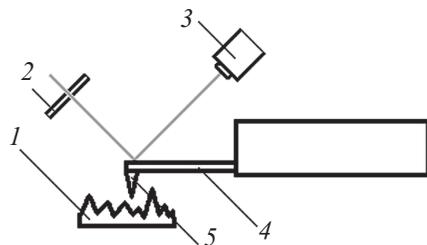


Рис. 13.1. Принцип работы сканирующего зондового микроскопа (СЗМ): 1 — исследуемая поверхность; 2 — фотодетектор; 3 — лазер; 4 — зонд-кантилевер; 5 — шип

<sup>1</sup> **Кластер** (*cluster* — скопление) — объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определенными свойствами.

Основой СЗМ служит зонд-кантилевер 4, обычно выполненный из кремния и представляющий собой пластинку — консоль (кантилевер от английского слова *cantilever* — консоль, балка). На конце зонда-кантилевера (длина  $\approx 0,5$  мм, ширина 0,05 мм, толщина  $\approx 0,001$  мм) расположен острый шип 5 длиной 0,01 мм с радиусом закругления от 1 до 10 нм, оканчивающийся группой из одного или нескольких атомов. При перемещении зонда вдоль поверхности 1 образца острие шипа приподнимается и опускается, очерчивая микрорельеф поверхности. На выступающем конце кантилевера (над шипом) расположена зеркальная площадка, на которую падает и от которой отражается луч лазера 3. Когда шип опускается и поднимается на неровностях поверхности, отраженный луч отклоняется, и это отклонение регистрируется фотодетектором 2, а сила, с которой шип притягивается к близлежащим атомам, — пьезодатчиком.

Данные фотодетектора и пьезодатчика используются в системе обратной связи, которая может обеспечивать, например, постоянную величину силы взаимодействия между зондом и поверхностью образца. В результате можно строить объемный рельеф поверхности образца в режиме реального времени. Разрешающая способность СЗМ составляет примерно 0,1...1 нм по горизонтали и 0,01 нм — по вертикали.

Другая группа сканирующих зондовых микроскопов для построения рельефа поверхности использует так называемый квантово-механический «туннельный эффект» — сканирующие туннельные микроскопы (*SPM* — *scanning probe microscopy*). Суть туннельного эффекта состоит в том, что электрический ток между острой металлической иглой и поверхностью, расположенной на расстоянии около 1 нм, начинает зависеть от этого расстояния — чем меньше расстояние, тем больше ток. Если между иглой и поверхностью прикладывать напряжение 10 В, то этот «туннельный» ток может составить от  $10^{-11}$  до  $10^{-8}$  А. Измеряя этот ток

и поддерживая его постоянным, можно сохранять постоянным и расстояние между иглой и поверхностью. Это позволяет строить объемный профиль поверхности (рис. 13.2). В отличие от атомно-силового микроскопа, сканирующий туннельный микроскоп может изучать только поверхности металлов или полупроводников.

Сканирующий туннельный микроскоп можно использовать и для перемещения какого-либо атома в точку, выбранную оператором. Например, если напряжение между иглой микроскопа и поверхностью образца сделать в несколько раз больше, чем надо для изучения этой поверхности, то ближайший к ней атом образца превратится в ион и «перескочит» на иглу. После этого, слегка переместив иглу и изменив напряжение, можно заставить сбежавший атом «спрыгнуть» обратно на поверхность образца. Таким образом, можно манипулировать атомами и создавать наноструктуры.

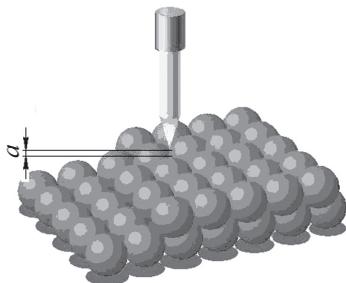


Рис. 13.2. Игла сканирующего туннельного микроскопа, находящаяся на постоянном расстоянии ( $a$ ) над слоями атомов исследуемой поверхности

**Оптический пинцет** — это устройство, использующее сфокусированный луч лазера для передвижения микроскопических объектов или для удержания их в определенном месте.

Вблизи точки фокусировки лазерного луча свет тянет к фокусу все, что находится вокруг (рис. 13.3).

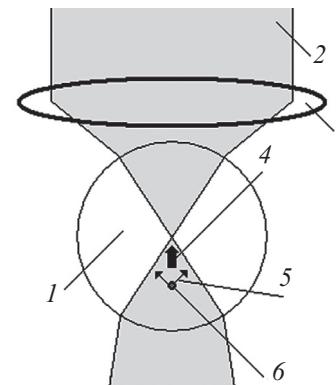


Рис. 13.3. Схематическое изображение оптического пинцета: 1 — капля; 2 — луч лазера; 3 — фокусирующая система; 4 — результирующая сила; 5 — силы, действующие на каплю; 6 — частичка

Луч лазера 2, падающий сверху на линзу фокусирующей системы 3, фокусируется внутри капли 1. При этом на каждую частицу 6, находящуюся в воде, действуют силы 5, результирующая которых 4 всегда направлена к фокусу. Сила давления света на окружающие объекты невелика, но ее оказывается достаточно, чтобы ловить наночастицы в фокус лазерного луча.

Как только частица оказалась в фокусе, ее можно двигать вместе с лазерным лучом. С помощью оптического пинцета можно передвигать частицы размером от 10 нм до 10 мкм и собирать из них различные структуры.

### Методы молекулярного дизайна

Развитие методов молекулярного дизайна (за счет перемещения атомов иглой *SPM*) привело к новым технологическим возможностям: сборки изделия «снизу вверх» (создание изделия не за счет отделения части материала, например

стружки, а формирование на микроуровне изделия из атомов или молекул). На сегодняшний день эти новые возможности реализованы в виде демонстрации поатомной сборки поверхностных наноструктур, имеющих огромное значение для развития электроники и вычислительной техники (нанoeлектроника и наносенсорная техника).

Для нанотехники перспективны квантовые кластеры и сверхпроводящие структуры атомарного масштаба по одной, двум или трем координатам. В настоящее время разработаны тонкопленочные методы *CVD* (*Chemical Vacuum Deposition* — химическое вакуумное смещение) и *PVD* (*Physical Vacuum Deposition* — физическое вакуумное смещение) осаждения квантовых структур, квантовых точек, ям, проволок и колец. Например, выращивают кристаллы полупроводников с измененным расстоянием между отдельными атомами. При определенной толщине такой полупроводник распадается на множество практически одинаковых островков и получается множество квантовых точек. Получаются упорядоченные поверхностные квазирешетки из квантовых ям и точек (квази — как бы). Такие поверхности можно использовать в качестве лазерных источников света, фотопреобразователей, накопителей для записи информации размером 10...20 нм при плотности записи 1012 бит/см<sup>2</sup>.

### 13.2. Графен, углеродные нанотрубки и фуллерены

Наноструктуры собирают не только из отдельных атомов, но и из молекулярных блоков.

Наиболее перспективным химическим элементом для такой сборки является графит, из которого получают графен, углеродные нанотрубки и фуллерены.

### Графен

**Графен** (*graphene*) — это одиночный плоский лист, состоящий из атомов углерода, связанных между собой и образующих решетку правильного шестигранника (рис. 13.4). Расстояние между ближайшими атомами углерода в графене составляет около 0,14 нм.

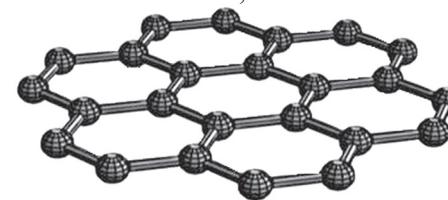


Рис. 13.4. Схематическое изображение графена

Графит представляет собой стопку листов графена. Графены в графите очень плохо связаны между собой и могут скользить друг относительно друга.

Существует три способа получения графена.

Механический способ основан на механическом отщеплении или отшелушивании слоев графита. Он позволяет получать наиболее качественные образцы с высокой подвижностью носителей. Этот способ наиболее трудоемкий. Термический способ основан на термическом разложении подложки карбида кремния. Химический способ основан на использовании раствора аммиака в дистиллированной воде (для образования слабощелочной среды). Повышение рН раствора приводит к увеличению электростатического заряда на поверхности углеродных чешуек — графенов. Они начинают отталкиваться и больше не слипаются.

Высокая подвижность носителей тока при комнатной температуре делает графен перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу нанoeлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах.

## Углеродные нанотрубки

Одно из перспективных направлений в нанотехнологиях — использование углеродных нанотрубок.

**Углеродные нанотрубки** — это каркасные структуры, или гигантские молекулы, состоящие только из атомов углерода.

Углеродную нанотрубку (рис. 13.5, *a*) можно себе представить, если мысленно свернуть в трубку графен.

Нанотрубки образуются самостоятельно, например на поверхности угольных электродов при дуговом разряде между ними. При разряде атомы углерода испаряются с поверхности и, соединяясь между собой, образуют однослойные и многослойные (рис. 13.5, *б*) нанотрубки.

Диаметр однослойных нанотрубок, как правило, около 1 нм, а их длина — около 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца. Происходит так называемая самосборка углеродных нанотрубок из атомов углерода.

Углеродные нанотрубки можно применять в качестве высокопрочных микроскопических стержней и нитей (модуль Юнга у однослойной трубки доходит до  $5 \times 10^3$  ГПа, что значительно больше, чем у высокопрочных сталей).

Углеродные нанотрубки, выращенные на подложке из кремния, напоминают щетку или густой лес (рис. 13.6). При достаточной длине «ворса» из нанотрубок его можно срезать и сплести в одну длинную нить. Из 1 см<sup>2</sup> «ворса» можно получить высокопрочную нить толщиной 20 мкм, длиной несколько метров (прочность такой нити будет в 5...10 раз больше, чем у самых прочных на сегодняшний день композитов «угле-угле пластик — кевлар»)

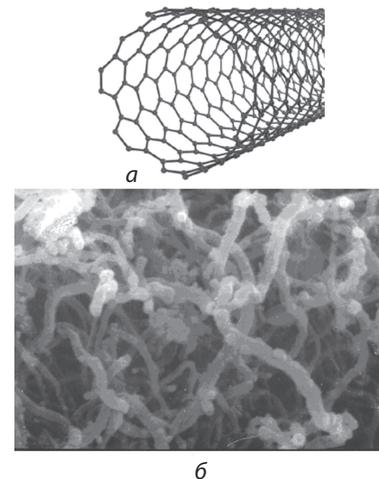


Рис. 13.5. Нанотрубки: *a* — схематическое изображение однослойной углеродной нанотрубки; *б* — электронно-микроскопический снимок многослойных углеродных нанотрубок, увеличение 20 000

В зависимости от угла закручивания и строения нанотрубки могут обладать высокой, как у металлов, проводимостью, а могут иметь свойства полупроводников. Поэтому углеродные нанотрубки — перспективный материал для изготовления электрических проводов, интегральных микросхем (наносхем) и для соединения логических элементов внутри микроэлектронных устройств (сопротивление однослойной нанотрубки не зависит от ее длины).

Потенциальный диапазон применения нанотрубок от электронных дисплеев и сенсоров до наноэлектронных устройств и батарей.

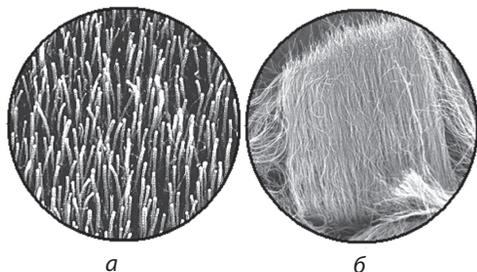


Рис. 13.6. Электронно-микроскопический снимок выращенных на подложке из кремния углеродных нанотрубок: *а* — увеличение 5 000; *б* — увеличение 10 000

## Фуллерены

Атомы углерода, испарившиеся с разогретой поверхности графита, соединяясь друг с другом, могут образовывать не только нанотрубки, но и другие молекулы — выпуклые замкнутые многогранники в виде сферы или эллипсоида. В этих молекулах атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида.

Все эти молекулярные соединения атомов углерода называют фуллеренами.

Молекулы самого симметричного и наиболее изученного фуллерена, состоящего из 60 атомов углерода ( $C_{60}$ ), образуют многогранник, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и напоминающий футбольный мяч (рис. 13.7). Диаметр фуллерена  $C_{60}$  составляет около 1 нм.

Изображение фуллерена  $C_{60}$  многие считают символом нанотехнологий.

Главной особенностью фуллеренов является их повышенная реакционная активность.

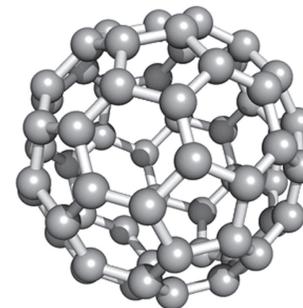


Рис. 13.7. Схематическое изображение фуллерена  $C_{60}$

Фуллерены легко захватывают атомы других веществ и образуют материалы с принципиально новыми свойствами. На их основе возникла новая стереохимия углеродов, позволяющая целенаправленно создавать новые органические молекулы и, следовательно, вещества с заданными формами и свойствами. Фуллерены могут быть использованы как «нанокирпичики» для конструирования материалов с заданными параметрами. Молекулы фуллеренов являются сильными окислителями, так как атомы углерода в них обладают высокой электроотрицательностью и способны присоединять к себе до шести свободных электронов. Фуллерены — структуры, содержащие щелочные металлы  $K_3C_{60}$ ;  $Rb_3C_{60}$ ;  $Cs_3C_{60}$  (фуллериды); обладают сверхпроводимостью. Температура фазового перехода зависит от постоянной решетки фуллерида. Температура сверхпроводящего перехода для системы  $Rb-Tl-C_{60}$  превышает  $40^\circ K$ , для системы  $Cu-C_{60}$  превышает температуру кипения азота. Таким образом, фуллериды при простом составе являются одними из самых высокотемпературных сверхпроводников.

Фуллерены могут применяться при производстве новых классов:

— сверхпроводников, полупроводников, магнетиков, сегнетоэлектриков, нелинейных оптических материалов;

— полимеров с заданными механическими, оптически-ми, электрическими, магнитными свойствами для записи и хранения информации;

— антифрикционных покрытий и смазок, в том числе на основе фторсодержащих соединений фуллеренов;

— соединений для фармакологии и медицины, в том числе противовирусные и нейротропные препараты, сорбенты для гемосорбции;

— новых технологий синтеза алмазов и алмазоподобных соединений сверхвысокой твердости (уже получены алмазоподобные структуры твердостью 150 000 МПа, тогда как твердость алмаза не превышает 100 000 МПа);

— новых типов катализаторов и сенсоров для определения состава жидких и газовых сред;

— новых видов топлив и добавок к топливам;

— капсул для безопасного захоронения радиоактивных отходов.

### Контрольные вопросы

1. Как работает сканирующий зондовый микроскоп?
2. В чем состоит суть туннельного эффекта?
3. Что такое оптический пинцет, как он работает?
4. Опишите возможные области применения графенов, углеродных нанотрубок и фуллеренов.

## Глава 14

# Проводниковые материалы

## 14.1. Классификация проводниковых материалов

По агрегатному состоянию проводники подразделяются на три группы: газообразные, жидкие и твердые.

К газообразным проводникам относятся газы и пары, включая также парообразное состояние металлов. У газообразных проводников из-за разреженности молекул и ионов расстояние между молекулами и ионами очень большое, поэтому вероятность столкновения между ними очень маленькая, и их электропроводность в нормальных условиях невысока. Атмосферный воздух, который является смесью различных газов, в электротехнике считается хорошим изолятором.

Электропроводность газов и паров очень сильно зависит от разнообразных физических условий: давления, температуры, электромагнитного поля, ионизирующего излучения. Под воздействием этих различных условий может происходить ионизация. Электропроводность газов и паров вызвана присутствием в них свободных электронов и ионов, поэтому называется электронно-ионной. Ионизация может появляться по различным причинам. Рассмотрим верхние слои атмосферы. В них фотохимическая ионизация образуется вследствие захвата фотона ультрафиолетового излучения или кванта рентгеновского излучения нейтральной молекулой, при этом происходит испускание отрицательного электрона,

и молекула превращается в положительно заряженный ион. В свою очередь, свободный электрон, присоединяясь к нейтральной молекуле, превращает ее в отрицательно заряженный ион. Для нижних слоев атмосферы характерна ударная ионизация вследствие столкновения молекул газа с корпускулярными частицами солнечного и космического излучений. Газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы, называется плазмой. Он может быть частично или полностью ионизирован.

В качестве проводников в газоразрядных лампах освещения используются газы и пары металлов. Наиболее распространены газоразрядные лампы, в которых используются пары ртути. Это люминесцентные лампы низкого давления (до 0,03МПа) и дуговые ртутные лампы высокого давления (0,03...3МПа). Менее распространены безртутные разрядные лампы, содержащие инертные газы: ксеноновые лампы, неоновые лампы и другие. Самые яркие газосодержащие лампы — натриевые, они работают на парах натрия, дают яркий оранжево-желтый свет и применяются в основном для уличного освещения, в промышленном растениеводстве для дополнительного освещения растений, что дает возможность их выращивания круглогодично.

Жидкими проводниками считаются расплавленные металлы, сплавы и электролиты. Как жидкий металлический проводник при эксплуатационной (внешней, наружной) температуре использования, определенной в соответствующих правилах использования, может быть использована только ртуть, температура плавления которой минус 39 °С. Температуру плавления, близкую к комнатной (29,8 °С), имеет еще галлий. Другие металлы могут использоваться как жидкие проводники только при повышенных температурах, превышающих их точку плавления. По причине сочетания большой теплопроводности и теплоемкости жидкие металлы используются в качестве теплоносителей, например

в ядерных реакторах, как рабочее вещество МГД-генераторов (магнитогидродинамический генератор — энергетическая установка, в которой энергия жидкой или газообразной электропроводящей среды, движущейся в магнитном поле, преобразуется непосредственно в электрическую энергию) и др. В последние годы делаются попытки использовать жидкие металлические сплавы для создания эластичных токопроводящих проводов. В частности, американскими исследователями в 2012 году были запатентованы провода, которые позволяют сделать растяжение в восемь-десять раз от своей первоначальной длины. Внешняя оболочка проводника представляет собой тонкую трубку из эластичного полимерного материала. Трубка заполнена сплавом галлия и индия — металлическим токопроводящим сплавом, находящимся в жидком состоянии при нормальных условиях окружающей среды. При растяжении полимерной трубки в несколько раз жидкий металл внутри нее способен проводить электрический ток. При увеличении растяжения электрический контакт разрывается и снова восстанавливается при сокращении длины полимерной трубки. Для промышленного производства таких проводов необходимо решить проблемы с утечками жидкого металла при повреждении полимерной оболочки проводника и принять во внимание проблемы экологии и безопасности для человека.

Причиной электропроводности металлов является направленное движение электронов под воздействием электрического поля. Это справедливо для металлов в жидком и твердом состоянии. Такие материалы называют проводниками с электронной проводимостью, или проводниками первого рода.

Проводники второго рода, или электролиты, — это растворы кислот, щелочей и солей. Электропроводность в электролитах носит ионный характер, так как электрический ток в них обусловлен направленным движением анионов и катионов.

**Электролиз** — процесс прохождения электрического тока через электролит.

При прохождении тока через электролиты в соответствии с законами Фарадея с переносом электрических зарядов происходит перенос ионов электролита, т. е. ионов проводящего вещества, поэтому состав электролита постепенно меняется, на электродах выделяются продукты электролиза. Ионные кристаллы также являются проводниками второго рода в расплавленном состоянии. Общая (суммарная) проводимость состоит из проводимости катионов и анионов, которые под действием внешнего электрического поля движутся в противоположных направлениях. Общая проводимость связана с подвижностью ионов — характеристикой, зависящей от размеров и заряда имеющихся катионов и анионов.

Электропроводность электролитов количественно характеризуют эквивалентной электропроводностью. Это — электропроводность такого объема ( $V$ ) раствора ( $\text{см}^3$ ), который содержит 1 моль-экв. растворенного вещества и заключен между двумя параллельными электродами соответствующей площади, находящихся на расстоянии в 1 см друг от друга.

**Твердые проводниковые материалы** — это металлы, сплавы и неметаллические проводящие материалы. Эти материалы наиболее широко используются в качестве электротехнических материалов, для них характерна электронная проводимость.

По составу все проводниковые материалы делятся на группы: металлы, сплавы металлов, неметаллические проводящие материалы.

По свойствам и техническому назначению каждая из этих групп делится на подгруппы.

Металлы разделяются на **5 подгрупп**.

**1. Металлы с высокой удельной проводимостью.**

К ним относятся медь и алюминий. У меди  $\rho = 0,017$  мкОм·м,

у алюминия  $\rho = 0,028$  мкОм·м. Металлы большой проводимости используются для изготовления проводов, токопроводящих жил кабелей, обмоток электрических машин и трансформаторов, а также для проводников в интегральных микросхемах.

**2. Сверхпроводники.** Это металлы, электрическое сопротивление которых при температурах, близких к абсолютному нулю, становится практически нулевым. Сверхпроводимостью обладают 26 металлов, такие как олово, алюминий, ртуть, вольфрам, ванадий и др. Наиболее высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние у ниобия — (9,4 К).

**3. Благородные металлы.** К этим металлам относятся золото, серебро, платина и палладий. Эта группа металлов с очень высокой химической стойкостью. Они применяются в качестве материалов в средах с высокой химической агрессивностью и для коррозионностойких покрытий.

**4. Тугоплавкие металлы.** Для этих металлов характерна высокая температура плавления, превышающая 1700 °С. Это такие металлы, как вольфрам, молибден, хром, рений и др. Применяют эти металлы в качестве осветительных элементов в лампах накаливания и электродов, работающих в вакууме или защитной среде.

**5. Магнитные металлы.** К этим металлам относятся железо, никель и кобальт, имеющие значительные магнитные свойства и для которых среднее значение температуры плавления равно примерно 1500 °С.

Сплавы металлов подразделяются на **4 подгруппы**.

**1. Сплавы с высокой проводимостью.** К этой группе проводниковых материалов относятся проводники с удельным электрическим сопротивлением в нормальных условиях не более 0,1 мкОм·м. В основном это сплавы на основе меди и алюминия. По сравнению с чистыми металлами они обладают повышенной механической прочностью, коррозионной и износостойкостью.

**2. Сплавы с высоким сопротивлением.** Удельное электросопротивление этих сплавов при комнатной температуре не менее 0,3 мкОм м. К ним относятся манганин (86% Cu, 12% Mn, 2% Ni), константан (59% Cu, 40% Ni, 1% Mn), нихромы. Сплавы с высоким сопротивлением используются в электронной промышленности для изготовления металлопленочных резисторов МЛТ, электронагревательных элементов приборов.

**3. Прецизионные сплавы** — сплавы с особыми физико-механическими свойствами с точным химическим составом. Прецизионные сплавы в зависимости от их свойств можно разделить на ряд групп: магнитно-мягкие, магнитно-твердые, сплавы с заданным температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), сплавы с заданными свойствами упругости, сверхпроводящие, термобиметаллы.

**4. Припой** — низкотемпературные сплавы, используемые для пайки металлов или сплавов, имеющих температуру плавления выше, чем температура плавления. Припой подразделяется на мягкие и твердые припои. У мягких припоев температура плавления ниже 300 °С. В их состав входит от 10 (ПОС-10) до 90% (ПОС-90) олова, остальное — свинец. В настоящее время в мировой электронной промышленности для коммерческого использования пайка электронных компонентов в соответствии с директивой *ROXS 2011/65/EU* производится припоями, не содержащими свинца. Такие припои, как правило, дороже свинцовых. В электронной промышленности широко используется трехкомпонентный сплав олова, серебра и меди (SnAgCu) с температурой плавления около 220 °С. В припое Sn42Bi58 вместо свинца используется висмут (его содержание в сплаве 58%). Висмут придает этому припою легкоплавкость (температура плавления 133...140 °С), но ухудшает смачиваемость. Твердыми

припоями, имеющими температуру плавления более 300 °С, являются медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр).

К неметаллическим твердым проводникам относятся 3 вида материалов.

**1. Углеродистые материалы** — материалы, содержащие элементы, в состав которых входит углерод в различных формах: природный графит, уголь, сажа, пироуглерод, стеклоуглерод. На основе этих материалов изготавливаются щетки электрических машин, резисторы, токосъемные вставки для токоприемников электровозов, электроды для прожекторов и дуговых электрических печей.

**2. Композиционные проводящие материалы** — искусственно созданные материалы с механическим наполнителем в виде мелкодисперсных порошков. Проводящими свойствами может обладать как сам соединитель (матрица — например, углеродная), так и наполнитель (например, мелкодисперсные порошки металлов).

**3. Токопроводящая керамика.** Токопроводящие керамические материалы состоят из прессованного и обожженного порошка оксидов, карбидов, нитридов, силицидов, боридов металлов или неметаллов. Большинству керамик требуется предварительный подогрев вследствие того, что проводимость многих порошков начинается при высоких температурах. Керамику легируют электропроводящими добавками, пропитывают металлами, а для повышения термостойкости снижают пористость и покрывают диэлектрическими окислами, например, двуокисью кремния. Такие материалы используются в качестве токопроводящих элементов, контактных и резистивных слоев.

## 14.2. Природа электропроводности металлов

### Классическая теория электропроводности металлов Друде–Лоренца

Теория электропроводности металлов была разработана немецким физиком Паулем Друде через 3 года после открытия электрона как частицы — в 1900 году и в дальнейшем развита голландским физиком Хендриком Лоренцем. Эта теория проста и наглядна, хорошо поясняет удельную проводимость в постоянном и переменном токе, теплопроводность в металлах, возникновение контактной разности потенциалов, явление термоэлектронной эмиссии, эффект Холла. Этой теорией пользуются по настоящий день. В основе этой теории лежит постулат, что электроны в металле представляют собой электронный газ (идеальный газ из электронов), к которому применимы основные положения молекулярно-кинетической теории газов. Электроны, также как и атомы газа в кинетической теории, можно представить как одинаковые твердые сферы, движущиеся по прямым линиям до столкновения друг с другом или с атомами (ионами) кристаллической структуры металла (причем столкновения электрон-электрон значительно менее вероятны). Столкновение — это моментальное событие, меняющее скорость и направление движения электрона. В периоде между столкновениями не учитывается взаимодействие электрона с другими электронами и ионами. Скорость электрона после столкновения не связана со скоростью электрона до столкновения, вектор скорости электрона направлен произвольно, величина вектора скорости соответствует температуре, которая происходит в области, где происходило столкновение. Вследствие этого чем более горячей является область, где происходит столкновение, тем большей скоростью обладает электрон после столкновения.

При наличии внешних полей электрон движется согласно законам Ньютона; при этом учитывается влияние только этих полей. Пренебрегают сложными дополнительными полями, вызванными другими электронами и ионами. При допущении, что атомы в металле ионизированы однократно, концентрация свободных электронов будет равна концентрации атомов и рассчитывается по формуле:

$$n = d \cdot N_A \cdot Z / A, \quad (14.1)$$

где  $d$  — объемная плотность металла,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ,  $Z$  — валентность химического элемента,  $N_A$  — число Авогадро,  $A$  — относительная атомная масса элемента.

Среднее расстояние, которое электроны проходят между двумя столкновениями с узлами решетки, называют длиной свободного пробега  $\lambda$ . Усредненный промежуток времени между двумя столкновениями называется временем свободного пробега, его определяют как  $\tau = \lambda/v$ ; где  $v$  — средняя скорость теплового движения свободных электронов в металле.

Для различных металлов скорости хаотического теплового движения электронов (при определенной температуре) приблизительно равны. Приблизительно одинаковы концентрации свободных электронов  $n$  в разных металлах. Вследствие этого значение удельной проводимости (или удельного сопротивления) зависит от средней длины свободного пробега электронов  $\lambda$  в данном проводнике. Эта длина определяется структурой проводникового материала. По этим причинам все чистые металлы с идеальной кристаллической решеткой обладают наименьшими значениями удельного сопротивления; примеси искажают кристаллическую решетку, что приводит к увеличению  $\rho$ .

При наличии в проводнике электрического поля  $E = \text{const}$  со стороны этого поля на электроны действует сила  $F = eE$ . Под воздействием этой силы электроны приобретают

ускорение  $a = F/m = eE/m$ , пропорциональное напряженности электрического поля  $E$ , в результате чего возникает направленное движение электронов. Такое вышеописанное направленное движение электронов называют дрейфом электронов. Скорость направленного движения или дрейфа значительно меньше скорости теплового движения. При свободном пробеге электроны движутся равноускоренно, приобретая к концу свободного пробега максимальную скорость. В конце свободного пробега скорость электрона становится равной нулю вследствие столкновения с ионами кристаллической решетки. Электрон отдает им приобретенную в электрическом поле энергию. Ниже приведена средняя скорость направленного движения электрона:

$$v = \frac{v_{\max} + 0}{2} = \frac{v_{\max}}{2} = \frac{e \cdot E}{2m} = \frac{e \cdot \lambda}{2m \cdot v} E; \quad (14.2)$$

где  $e$  — заряд электрона ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл),  $m$  — масса электрона ( $9,3 \cdot 10^{-31}$  кг).

Направленное движение электронов — это электрический ток, плотность которого по классической теории металлов равна:

$$\delta = env = \frac{e^2 n \lambda}{2m v} E = \gamma E = \frac{E}{\rho}, \quad (14.3)$$

где  $n$  — концентрация свободных электронов в металле, т. е. число свободных электронов в единице объема металла;  $\gamma = e^2 \cdot n \cdot \lambda / (2m \cdot v)$  — удельная электрическая проводимость металла, которая тем больше, чем больше концентрация  $n$  свободных электронов и средняя длина  $\lambda$  их свободного пробега, См/м (Сименс, деленный на метр);  $\rho = 1/\gamma = 2 \cdot m \cdot v / (e^2 \cdot n \cdot \lambda)$  — удельное электрическое сопротивление — величина, обратная удельной электрической проводимости, Ом·м (Ом, умноженный на метр).

Удельная проводимость  $\gamma$  не зависит от напряженности электрического поля  $E$  при изменении ее в широких пределах. Уравнение (14.3) представляет собой закон Ома в дифференциальной форме.

Когда свободные электроны в металле под действием электрического поля начинают движение, они приобретают дополнительную кинетическую энергию, которая отдается узлам кристаллической решетки при столкновении с узлами этой кристаллической решетки. Отданная энергия превращается в тепловую, в результате чего температура металла повышается. При температуре, равной 0 К, скорость теплового движения  $v$  электронов будет равна нулю. Электроны не сталкиваются с ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки. Длина свободного пробега  $\lambda$  электронов равна бесконечности, а удельное сопротивление  $\rho$  равно нулю (удельная проводимость  $\gamma$  равна бесконечности). Проводник при этих обстоятельствах нагреваться не будет.

Наиболее серьезные недостатки классической модели заключаются в следующем:

- электросопротивление при температурах выше комнатной согласно классическим моделям изменяются пропорционально  $\sqrt{T}$ , а не  $T$ , как показывает эксперимент;
- средняя длина свободного пробега, рассчитанная по результатам измерения электросопротивления, получается значительно больше межатомного расстояния;
- металл не обнаруживает ни большой удельной теплоемкости, ни магнитной восприимчивости, которых следовало бы ожидать при наличии совершенно свободных электронов.

### Квантовая теория электропроводности

Согласно двойственной природе электрона движущиеся в металлах свободные электроны (электроны проводимости) необходимо рассматривать как с точки зрения корпускулярных частицы, так и частицы, обладающих волновыми

свойствами. Согласно волновой теории движение электронов в металле — это распространение электромагнитной волны в твердом теле.

В соответствии с квантовой теорией под действием внешнего электрического поля могут возбуждаться (переходить на более высокие уровни) только электроны, имеющие энергию, близкую к максимальной. Поэтому ответственными за проводимость и теплоемкость могут быть только электроны с энергией вблизи уровня Ферми (верхний из занятых электронами энергетических уровней). Таким образом, имеется существенное различие между числом свободных электронов и гораздо меньшим числом электронов, дающих вклад в проводимость и теплоемкость

Квантовая теория приводит к формуле для проводимости, похожей на выражение в формуле (14.3), полученное на основании классической модели:

$$\gamma = \frac{n \cdot e \cdot L_F}{m^* \cdot V_F}. \quad (14.4)$$

Однако основные параметры в формуле имеют несколько другие значения:  $m^*$  — эффективная масса электрона, а средняя длина пробега и скорость электрона берутся для электронов, имеющих максимальную энергию (энергию Ферми).

Величина эффективной массы количественно показывает взаимодействие электрона с периодическим полем решетки и зависит от направления поля в решетке. При сильном взаимодействии с решеткой эффективная масса велика, т. е. электрон имеет меньшую способность ускоряться под действием внешнего электрического поля. Поэтому переходные металлы, у которых в проводимости участвуют внутренние  $d$ -электроны, расположенные вблизи уровня Ферми, обладают повышенным электрическим сопротивлением по сравнению с простыми металлами.

Для различных металлов и сплавов значения  $n$  и  $V_F$  приблизительно равны (при температурах, близких к комнатной). По этой причине значение удельной проводимости  $\gamma$  зависит в основном от длины свободного пробега электрона  $L_F$ , которое определяется особенностями внутреннего строения — структурой проводникового материала.

Согласно квантовой теории существуют два основных механизма рассеяния электронов:

— рассеяние электронов на локальных неподвижных (статических) центрах (атомах примеси, дефектах кристаллической решетки, изотопах);

— рассеяние электронов тепловыми колебаниями решетки — фононами.

Фонон — квазичастица, существует только в веществе. Энергия тепловых колебаний, как и электромагнитных, квантуется, т. е. может поглощаться или испускаться только определенными порциями — квантами. Минимальная порция (квант) энергии, которую может поглотить или испустить решетка при тепловых колебаниях, называется фононом. При тепловом равновесии в кристалле одновременно может возбуждаться неограниченное число одинаковых фононов (принцип Паули на них не распространяется).

Рассеяние на электронах и на торцах образцов не является главным механизмом рассеяния ни при комнатной температуре, ни тем более при низких температурах.

Если имеется несколько механизмов рассеяния, каждый из которых не влияет на другие, то полная вероятность рассеяния равна сумме вероятностей. В этом состоит найденное эмпирическим путем правило Матиссена: удельное сопротивление равно сумме парциальных удельных сопротивлений, обусловленных каждым механизмом:

$$\rho = \rho_{\text{ост}} + \rho_{\text{ид}(T)} \quad (14.5)$$

где  $\rho_{\text{ост}}$  — остаточное сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на статических дефектах структуры;  $\rho_{\text{ид}(t)}$  — сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на тепловых колебаниях узлов кристаллической решетки.

Рассеяние на статических дефектах структуры не зависит от температуры. По этой причине при снижении температуры к абсолютному нулю сопротивление реальных металлов стремится к некоторому постоянному значению, называемому остаточным сопротивлением.

Ограниченность правила Матиссена связана с предположениями о независимости механизмов и постоянстве времени свободного пробега. Правило является приближенным и может нарушаться вследствие взаимодействия между процессами рассеяния и под влиянием других факторов. Несмотря на это, данное правило используется при приближенных оценках сопротивления металлов.

Наибольший вклад в остаточное сопротивление вносит рассеяние на примесях. Примеси всегда присутствуют в реальном проводнике в виде загрязнения или в виде легирующего (т. е. преднамеренно вводимого) элемента. Поэтому остаточное сопротивление считается характеристикой химической чистоты и структурного совершенства металлов. При работе с высокоочищенными металлами для оценки содержания примесей измеряют отношение удельных сопротивлений при комнатной температуре и температуре жидкого гелия. Чем меньше примесей в металле, тем больше величина этого отношения. Для наиболее очищенных металлов, вырабатываемых в настоящее время (со степенью чистоты 99,99999%), это соотношение около  $10^5$ . Значительное воздействие на удельное сопротивление металлов и сплавов вызывает напряженное состояние металла. При объемном сжатии удельное сопротивление у большинства металлов уменьшается. Причина этого явления состоит в том, что

атомы металлов сближаются и происходит уменьшение амплитуды тепловых колебаний решетки. При упругом растяжении и кручении межатомные расстояния увеличиваются, что вызывает увеличение рассеяния электронов и приводит к возрастанию  $\rho$ .

Термическая закалка приводит к повышению  $\rho$  вследствие искажений решетки и появлению внутренних напряжений. При выполнении рекристаллизации способом отжига (термической обработки) удельное сопротивление может снижаться до исходного значения. Это вызвано восстановлением исходной структуры металлов, снятием внутренних напряжений.

### 14.3. Зависимость электросопротивления металлов от температуры

#### Температурный коэффициент удельного сопротивления металлов

При повышении температуры концентрация свободных электронов  $n$  в металлическом проводнике остается практически неизменной, однако возрастает средняя скорость теплового движения электронов. Амплитуды тепловых колебаний атомов возрастают, вследствие этого возрастает сечение сферического объема, занимаемое колеблющимся атомом.

Вследствие этого с повышением температуры дрейф электронов затрудняется под действием электрического поля в связи с возрастанием препятствий на пути электрона. Это приводит к следующему: уменьшаются средняя длина свободного пробега электрона  $\lambda$ , подвижность электронов и, как следствие, удельная проводимость металлов и возрастает удельное сопротивление.

Температурным коэффициентом удельного сопротивления  $TK_\rho$ , или  $\alpha_\rho$ , называется изменение удельного сопротивления проводника при изменении температуры на один градус, отнесенное к величине удельного сопротивления этого проводника при данной температуре. Температурный коэффициент удельного сопротивления измеряется в  $K^{-1}$ , у металлов он положителен. Дифференциальное выражение для  $TK_\rho$ :

$$TK_\rho = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} = \alpha_\rho. \quad (14.6)$$

На основании электронной теории металлов величины  $\alpha_\rho$  чистых металлов в твердом состоянии должны быть близки к температурному коэффициенту ( $TK$ ) расширения идеальных газов, т. е.  $1/273 = 0,0037$ . В реальности значения  $\alpha_\rho$  для большинства металлов составляют  $\alpha_\rho \approx 0,004K^{-1}$ . Повышенными значениями  $\alpha_\rho$  обладают некоторые металлы, в том числе ферромагнитные металлы — железо, никель и кобальт.

Для каждого значения температуры определено свое значение температурного коэффициента  $TK_\rho$ . В технической литературе (справочниках) по электротехническим материалам приводится, как правило, значение  $\alpha_\rho$  для  $20^\circ C$ . В практике при заданном интервале температур пользуются средним значением  $TK_\rho$ , или  $\alpha_\rho$ :

$$\alpha_\rho = \frac{1}{\rho_1} \cdot \frac{\rho_2 - \rho_1}{T_2 - T_1}, \quad (14.7)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — удельные сопротивления проводникового материала при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно (при этом  $T_2 > T_1$ );  $\alpha_\rho$  — средний температурный коэффициент удельного сопротивления данного материала в диапазоне температур от  $T_1$  до  $T_2$ .

## Температурная зависимость удельного сопротивления

Зависимость  $\rho(T)$  металлических проводников представлена на рисунке 14.1.

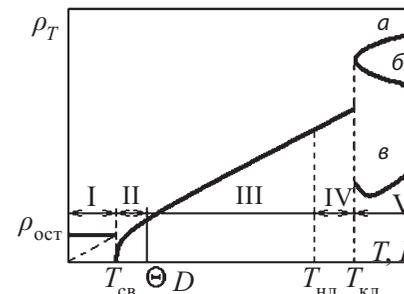


Рис. 14.1. Зависимость удельного сопротивления проводников от температуры

На графике можно выделить пять областей с различным видом зависимости. В области I, расположенной вблизи абсолютного нуля, возможны три варианта поведения проводников в зависимости от их природы и чистоты. У идеального металлического проводника удельное сопротивление  $\rho$  стремится к 0 при приближении температуры к абсолютному нулю (пунктирная ветвь на графике). Для технически чистых проводников (с очень малым количеством примесей) значение  $\rho$  перестает зависеть от температуры и становится постоянным (горизонтальная ветвь). Это значение называют «остаточным» удельным сопротивлением  $\rho_{ост}$ . Чем чище металл, тем меньше  $\rho_{ост}$ .

Около абсолютного нуля  $0^\circ K$  возможна и другая зависимость  $\rho$  от температуры: при некоторой температуре  $T_{св}$  удельное сопротивление скачком падает практически до нуля (вертикальная ветвь). Это состояние называется сверхпроводимостью. Проводники, обладающие этим свойством,

называются сверхпроводниками. Эффект сверхпроводимости будет рассмотрен ниже, в разделе 14.5.

В интервале температур от  $T_{св}$  до характеристической температуры Дебая  $\Theta_D$  (область II) зависимость  $\rho$  от температуры носит нелинейный характер:  $\rho \approx T^n$ ; где  $n = 2...5$ . В квантовой теории считается, что до определенной температуры (называемой температурой Дебая) тепловые колебания отдельных атомов независимы. При достижении  $\Theta_D$  независимость колебаний не сохраняется, так как в твердом теле возбуждается весь спектр нормальных колебаний, включая и колебания с максимальной частотой.

При температурах выше  $\Theta_D$  наблюдается линейная зависимость удельного электрического сопротивления от температуры (область III), для которой справедливо выражение:

$$\rho_2 = \rho_1 [1 + \alpha_p \cdot (T_2 - T_1)]. \quad (14.8)$$

Ферромагнитные металлы не подчиняются этому правилу. В этих металлах присутствует дополнительное рассеяние электронов, вызванное нарушением спинового порядка. Около точки плавления, т. е. в области IV, и в обычных металлах возможно нарушение линейной зависимости.

При переходе металлов из твердого состояния в жидкое у большинства металлов происходит увеличение удельного сопротивления  $\rho$  (ветви *a*, *b*). Удельное сопротивление увеличивается при плавлении металлов (Hg, Au, Zn, Sn, Na), которые при плавлении увеличивают объем, т. е. уменьшают плотность. Вместе с тем некоторые металлы, например галлий (Ga) и висмут (Bi), при плавлении уменьшают  $\rho$  соответственно в 0,58 и в 0,43 раза.

Характеристики твердых проводниковых материалов приведены в таблице 14.1.

Таблица 14.1

**Характеристики проводниковых материалов**

Материал	$\rho$ , Ом·м при 20 °С	$\alpha$ , $10^{-3} \text{C}^{-1}$ или $\text{K}^{-1}$	Материал	$\rho$ , Ом·м при 20 °С	$\alpha$ , $10^{-3} \text{C}^{-1}$ или $\text{K}^{-1}$
1	2	3	4	5	6
Алюминий	$2,7 \cdot 10^{-8}$	4,2	Нейзильбер	$3,3 \cdot 10^{-7}$	0,25
Вольфрам	$5,5 \cdot 10^{-8}$	5	Никель	$8,7 \cdot 10^{-7}$	6,5
Железо чистое	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6	Нихром	$1,12 \cdot 10^{-6}$	0,1
Золото	$2,2 \cdot 10^{-8}$	4	Олово	$1,2 \cdot 10^{-7}$	4,4
Иридий	$4,74 \cdot 10^{-8}$	10,4	Платина	$1,07 \cdot 10^{-7}$	3,9
Константан	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,05	Ртуть	$9,6 \cdot 10^{-7}$	1,0
Литая сталь	$1,3 \cdot 10^{-7}$	1–4	Свинец	$2,08 \cdot 10^{-7}$	3,7
Магний	$4,3 \cdot 10^{-8}$	3,9	Серебро	$1,6 \cdot 10^{-7}$	3,7
Манганин	$2,7 \cdot 10^{-8}$	0,01	Серый чугун	$1,0 \cdot 10^{-6}$	1,0
Медь	$1,72 \cdot 10^{-8}$	4,3	Цинк	$5,9 \cdot 10^{-8}$	4,2
Молибден	$5,4 \cdot 10^{-8}$	4,6	-	-	-

**Электрические свойства тонких пленок**

Металлические пленки в настоящее время широко применяются в электротехнике, в микроэлектронике, для создания межэлементных соединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов, магнитных и резистивных элементов интегральных схем.

Электрические свойства тонких пленок металлов и сплавов по различным причинам могут существенно отличаться от исходных свойств образцов проводниковых материалов. Причины такого различия заключаются в следующем.

— Многообразие структурных характеристик тонких пленок, получаемых при их изготовлении. Структура пленок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфный конденсат) до

структуры достаточно совершенного монокристаллического слоя (эпитаксиальные пленки).

— Влияние размерных явлений. Влияние поверхностного эффекта может преобладать по сравнению с объемным. Для электропроводности размерный эффект возникает в случае, при котором толщина пленки оказывается соизмеримой со средней длиной свободного пробега электронов. При этих условиях гипотеза о независимости удельного сопротивления материала от геометрических размеров образца становится несправедливой.

На рисунке 14.2 приведены типичные зависимости удельного сопротивления  $\rho_\delta$  и температурного коэффициента удельного сопротивления  $\alpha_{\rho\delta}$  от толщины пленки.

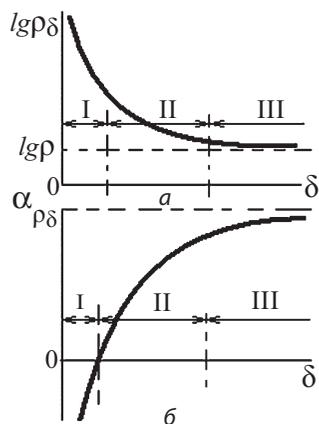


Рис. 14.2. Зависимость удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления от толщины пленки

Пунктиром приведены величины  $lg\rho$  и  $\alpha_\rho$  для объемного образца проводника.

В зависимости от величины  $q(\delta)$  для пленок можно выделить три области.

Для области I с толщиной около  $10^{-3}$  мкм соответствуют значения с очень высоким удельным сопротивлением и отрицательным температурным коэффициентом удельного сопротивления.

Область II соответствует диапазону изменения  $\delta$  от  $10^{-1}$  до  $10^{-2}$  мкм. Для данного участка удельное сопротивление пленки значительно больше сопротивления массивного образца, величина  $\alpha_{\rho\delta}$  приближается к нулю.

Область III соответствует толщине пленки от 0,1 мкм и выше. Для этой области удельное сопротивление приближается к удельному сопротивлению массивного образца.

На начальных стадиях изготовления тонкие пленки образуют островковую структурой. При небольшом количестве осажденного металла частицы металла размещаются на диэлектрической подложке в виде отдельных зерен — островков. Электропроводность пленки возникает при некотором минимальном количестве осажденного металла до образования соединительных мостиков между островками металла. При прикладывании электрического поля в плоскости пленки начинается миграция электронов сквозь узкие диэлектрические зазоры между соседними островками. Перенос заряда осуществляется за счет эффектов термоэлектронной эмиссии и туннелирования. В частности, туннелировать могут электроны, расположенные выше уровня Ферми. С повышением температуры переход электронов ускоряется. Также необходимо отметить тот факт, что сопротивление пленки островковой структуры в основном зависит от поверхностного сопротивления участков подложки, у которых отсутствуют зерна металла, и поверхностное сопротивление диэлектриков с увеличением температуры падает. Эти вышеописанные факторы служат причиной отрицательного значения  $\alpha\rho$  для пленок малой толщины. С увеличением количества осажденного металла величина зазоров между островками уменьшается, проводимость пленок растет,

отрицательный  $\alpha_p$  становится меньше по модулю, а затем меняет знак.

Величина, при которой происходит смена знака температурного коэффициента удельного сопротивления при определенной толщине пленки, зависит от типа металла, условий, при которых формировалась пленка, концентрации примесей, состояния поверхности подложки может составлять всего несколько нанометров.

В процессе дальнейшей конденсации вещества на подложке происходят слияние островков и образование сначала проводящих цепочек и каналов, а затем — сплошного однородного слоя. Но и в сплошной пленке удельное сопротивление больше, чем удельное сопротивление исходного проводника, что является следствием высокой концентрации дефектов — вакансий, дислокаций, границ зерен, образующихся при срастании островков. Большое влияние на свойства пленок оказывают примеси, поглощаемые из остаточных газов. Примесные атомы, захваченные в пленку во время ее осаждения, могут впоследствии мигрировать к границам зерен, где имеется большая вероятность выпадения их в отдельную фазу.

#### 14.4. Основные свойства металлических проводников материалов

К важнейшим параметрам, характеризующим физические свойства проводниковых материалов, помимо указанных удельного сопротивления  $\rho$  (или обратной ему величине — удельной проводимости  $\gamma$ ) и температурного коэффициента удельного сопротивления  $TK_p$ , или  $\alpha_p$ , относятся: коэффициент теплопроводности  $\lambda_T$ ; удельная теплоемкость  $C$ ; удельная теплота плавления  $q$ ; температурный коэффициент линейного расширения ТКЛР; работа выхода электронов из металла  $A$ ;

контактная разность потенциалов и термоэлектродвижущая сила  $e_T$  (термо-ЭДС).

Основными механическими свойствами для металлов являются предел прочности при растяжении  $\sigma_p$  и относительное удлинение при разрыве  $\Delta l/l$ .

#### Теплоемкость, теплопроводность и теплота плавления проводников

**Теплоемкость** — способность вещества поглощать теплоту  $Q$  при нагреве. **Теплоемкость ( $C$ ) физического тела** — величина, равная количеству тепловой энергии, поглощаемой этим телом при нагреве его на 1 градус без изменения его фазового состояния. Теплоемкость измеряется в Дж/К. Теплоемкость металлических материалов растет с повышением температуры. Величина теплоемкости определяется при бесконечно малом изменении его состояния:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (14.9)$$

Отношение теплоемкости  $C$  к массе тела  $m$  называется удельной теплоемкостью ( $c$ ):  $c = C/m$ . Удельная теплоемкость измеряется в Дж/(кг·К).

Для тугоплавких материалов характерны низкие значения удельной теплоемкости. Так, для вольфрама  $c = 238$ , для молибдена  $c = 264$  Дж/(кг·К). Для легкоплавких материалов, напротив, характерны большие значения удельной теплоемкости. Например, у алюминия  $c = 922$ , у магния  $c = 1040$  Дж/(кг·К). У металлических сплавов удельная теплоемкость находится в пределах 300...2000 Дж/(кг·К).

Теплоемкость  $C$  — количество тепла, получаемое телом единичной массы для повышения его температуры на один градус. Одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах является изучение теплоемкости сплавов. По изучению графиков

температурной зависимости теплоемкости можно определить другие физические характеристики твердого тела: температуру и тип фазового превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий и т. п.

**Теплопроводность** — перенос тепловой энергии  $Q$  в неравномерно нагретой среде в результате теплового движения и взаимодействия составляющих ее частиц. Перенос теплоты в любой среде или каком-либо теле происходит от более горячих частей к холодным. В результате переноса теплоты происходит выравнивание частей температуры среды или тела. В металлах перенос тепловой энергии выполняется электронами проводимости. В единице объема металла достаточно свободных электронов. По этой причине теплопроводность металлов значительно выше, чем теплопроводность диэлектриков. Чем чище металлы, тем выше их теплопроводность. С увеличением примесей их теплопроводность уменьшается.

Процесс переноса теплоты описывается законом Фурье:

$$q = -\frac{dQ}{dSdt} = -\lambda_T \cdot \text{grad}T, \quad (14.10)$$

где  $q$  — плотность теплового потока, т. е. количество тепла, проходящее вдоль координаты  $x$  через единицу площади поперечного сечения за единицу времени, Дж/м<sup>2</sup>·с;

$\lambda_T$  — коэффициент теплопроводности, Вт/К·м;

$\text{grad}dT = dt / dx$  — градиент температуры вдоль координаты  $x$ , К/м.

Из этих формул следует, что теплопроводность определяется переносом тепла и коэффициентом пропорциональности, характеризующей этот процесс.

Свободные электроны в металле определяют электропроводность металла и теплопроводность. Чем выше электрическая проводимость  $\gamma$  металла, тем больше должна быть и его теплопроводность. При повышении температуры

подвижность электронов в металле и его удельная проводимость  $\gamma$  уменьшаются, отношение  $\lambda_T/\gamma$  теплопроводности металла к его удельной проводимости должно возрастать. Математически это выражается законом Видемана–Франца–Лоренца:

$$\lambda_T / \gamma = L_0 \cdot T, \quad (14.11)$$

где  $L_0$  — число Лоренца ( $L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ B}^2/\text{KT}^2$ );  $T$  — термодинамическая температура, К.

Закон Видемана–Франца–Лоренца выполняется в области температур, близких к нормальной или несколько повышенных для большинства металлов (исключение составляют марганец, бериллий). Согласно этому закону металлы, имеющие высокую электропроводность, обладают и высокой теплопроводностью.

Чем совершеннее кристаллы, тем выше их теплопроводность. Монокристаллы лучше проводят теплоту, чем поликристаллы, так как границы зерен и другие дефекты кристаллической структуры рассеивают фононы и увеличивают электросопротивление. Кристаллическая решетка создает периодическое энергетическое пространство, в котором передача теплоты электронами или фононами облегчена по сравнению с аморфным состоянием. С увеличением количества примесей в металле происходят уменьшение зерна и искажение кристаллической решетки, соответственно, уменьшается теплопроводность. С увеличением размеров зерна в металле происходит увеличение теплопроводности металла. При легировании металлов происходит искажение в кристаллических решетках твердых растворов и снижается теплопроводность в сравнении с чистым металлом — основой сплава. Структурные составляющие, представляющие дисперсные смеси нескольких фаз (эвтектики, эвтектоиды), снижают теплопроводность. Структуры с равномерным

распределением частиц фаз имеют меньшую теплопроводность, чем основа сплава. Предельным видом подобной структуры является пористый материал.

Теплопроводность металлов очень важна при использовании металлов в промышленности. Из металлов и сплавов, обладающих высокой теплопроводностью, изготавливают детали машин, которые при работе поглощают или отдают теплоту. Металлы и сплавы с низкой теплопроводностью для полного прогрева нуждаются в медленном и длительном нагревании. Быстрый нагрев и быстрое охлаждение таких металлических материалов могут вызвать образование трещин. Это необходимо учитывать при термической обработке, горячей обработке давлением, литье в металлические формы и т. д.

### Температура и теплота плавления

Теплотой фазового перехода называется теплота, поглощаемая твердым кристаллическим телом при переходе его из одной фазы в другую. **Теплота плавления** — теплота, поглощаемая твердым кристаллическим телом при переходе его из твердого состояния в жидкое. Температура, при которой происходит плавление (при постоянном давлении), называется температурой плавления и обозначается  $T_{пл}$ . **Удельная теплота плавления** — количество тепла, которое нужно подвести к единице массы твердого кристаллического тела при температуре  $T_{пл}$  для его перевода в жидкое состояние ( $q$ ), измеряется в МДж/кг или в кДж/кг. Сплавы металлов не имеют температуры плавления/отвердевания и совершают переход в некотором диапазоне температур (температура появления жидкой фазы называется точкой солидуса, температура полного плавления — точкой ликвидуса). Поскольку точно измерить температуру плавления такого рода веществ нельзя, применяют специальные методы (ГОСТ 20287 и ASTM D 97). Но некоторые смеси (эвтектического состава) обладают определенной температурой

плавления, как чистые вещества. Величины температур и удельной теплоты плавления для ряда металлов приведены в таблице 14.2.

Температуры плавления металлов и сплавов необходимо знать в металлургии, в литейном производстве, при горячей обработке металлов давлением, при сварке, пайке и других процессах, сопровождающихся нагреванием металлических материалов.

Таблица 14.2

### Характеристики проводниковых материалов

Металл	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$q,$ кДж/кг	$c,$ Дж/(кг·К)	$\lambda,$ Вт/м·К
1	2	3	4	5
Алюминий	660	4,2	0,92	237
Вольфрам	3420	5	0,15	174
Железо чистое	1539	6	0,46	80
Золото	1063	4	0,13	317
Иридий	2447	10,4	0,15	147
Константан	~1260	0,05	0,1	23
Литая сталь	1300...1500	1...4	0,50	47
Магний	650	3,9	1,10	125
Манганин	$2,7 \cdot 10^{-8}$	0,01	0,1	22
Медь	1084,5	4,3	0,4	401
Молибден	$5,4 \cdot 10^{-8}$	4,6	0,25	138
Нейзильбер	~1100	0,25	0,095	45
Никель	1455	6,5	0,5	91
Нихром	~1400	0,1	0,45	12
Олово	231,9	4,4	0,23	67
Платина	1769,3	3,9	0,14	72
Ртуть	-38,9	1,0	0,138	8,2
Свинец	327,4	3,7	0,14	35
Серебро	961,9	3,7	0,25	429
Серый чугун	1100...1300	1,0	0,54	50
Цинк	419,5	4,2	0,4	116

*Примечание.*  $T_{пл}$  — температура плавления;  $q$  — удельная теплота плавления;  $c$  — удельная теплоемкость;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности.

### Температурный коэффициент линейного расширения проводников (ТКЛР)

Этот коэффициент, обозначаемый  $\alpha_l$ , показывает относительное изменение линейных размеров проводника, и в частности его длины в зависимости от температуры:

$$\alpha_l = \frac{dl}{l} \cdot dT, [K^{-1}]. \quad (14.12)$$

Если компоненты образуют твердый раствор, то  $\alpha_l$  сплава изменяется по криволинейной зависимости внутри пределов, ограниченных значениями  $\alpha_l$  этих чистых компонентов. Для большинства сплавов коэффициент линейного расширения возрастает с повышением температуры. Однако сплавы Fe–Ni не подчиняются общим закономерностям. В области концентраций от 30 до 45% никеля для них характерны аномалии (рис. 14.3).

Для обеспечения стабильности ТКЛР для каждого конкретного случая необходимо применение сплавов строго определенного химического состава (табл. 14.3). Такие сплавы обычно называют прецизионными (от французского слова *precision* — точность), т. е. отличающимися высокой точностью химического состава.

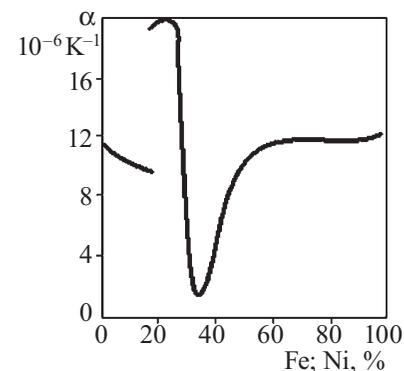


Рис. 14.3. Температурные коэффициенты линейного расширения сплавов Fe–Ni

При создании электровакуумных приборов металлические проводники подбирают таким образом, чтобы их ТКЛР был примерно одинаковым с ТКЛР вакуумного стекла или вакуумной керамики. Иначе могут возникнуть термические удары, приводящие к разрушению вакуумных приборов.

Таблица 14.3

#### Области использования сплавов с заданным ТКЛР

Интервал значений ТКЛР, $10^{-7} K^{-1}$	Области применения сплавов
0...20	Измерительные приборы, геодезические измерительные ленты, регуляторы расширения, компенсационные элементы, криогенная техника, компоненты термических биметаллов
50...80	Регуляторы расширения, материал сердцевины проволоки с медной оболочкой, компоненты термических биметаллов, спаи ступоплавленным стеклом, металлокерамические соединения
80...110	Спаи с низкоплавким стеклом
180...210	Компоненты термических биметаллов, регуляторы расширения

Линейное расширение проводов необходимо учитывать в тех случаях, когда проводники имеют большую протяженность, например, в контактной подвеске электрифицированных железных дорог. Температурный коэффициент удлинения контактного провода в среднем составляет  $37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Это значит, что при нагревании 1 км контактного провода на  $1^\circ\text{C}$  его длина увеличивается на 37 мм, а при нагревании на  $100^\circ\text{C}$  удлинение составит 3700 мм = 3,7 м. Грузовые компенсаторы не смогут компенсировать такого удлинения. Регулировка контактной сети при этом нарушится, стрелы провеса увеличатся, и условия нормального токо приема выполняться не будут. В этих условиях невозможно обеспечить высокую скорость движения поездов, и возникнет реальная угроза поломки токоприемников.

### Работа выхода электрона из металла

Практические исследования показали, что свободные электроны при обычных температурах практически не покидают металл. Это связано с тем, что в поверхностном слое металла создается удерживающее электрическое поле. Это электрическое поле можно представить как потенциальный барьер, препятствующий выходу электронов из металла в окружающий вакуум. Удерживающий потенциальный барьер создается, во-первых, за счет сил притяжения со стороны избыточного положительного заряда, возникшего в металле в результате вылета из него электронов, и, во-вторых, за счет сил отталкивания со стороны ранее вылетевших электронов, образовавших вблизи поверхности металла электронное облако. Это электронное облако вместе с наружным слоем положительных ионов решетки образует двойной электрический слой, электрическое поле которого подобно полю плоского конденсатора. Толщина этого слоя равна нескольким межатомным расстояниям ( $10^{-10} \dots 10^{-9} \text{ м}$ ). Он не создает электрическое поле во внешнем пространстве,

но создает потенциальный барьер, препятствующий выходу свободных электронов из металла.

**Работа выхода электрона из металла** — это работа по преодолению потенциального барьера на границе металл-вакуум. Чтобы электрон мог вылететь из металла, он должен обладать определенной энергией, достаточной для того, чтобы преодолеть силы притяжения положительных зарядов, находящихся в металле, и силы отталкивания со стороны ранее вылетевших из металла электронов. Эта энергия обозначается буквой  $A$  и называется работой выхода электрона из металла. Работа выхода определяется по формуле:

$$A = e \cdot \phi, \quad (14.13)$$

где  $e$  — заряд электрона, К;  $\phi$  — потенциал выхода, В.

Можно считать, что весь объем металла для электронов проводимости представляет потенциальную яму с плоским дном, глубина которой равна работе выхода. Работа выхода выражается в электрон-вольтах (эВ).

Если сообщить электронам в металле энергию, достаточную для преодоления работы выхода, то часть электронов может покинуть металл. Это явление испускания металлом электронов называется электронной эмиссией. Для получения свободных электронов в электронных приборах имеется специальный металлический электрод — катод.

### Термоэлектродвижущая сила (термо-ЭДС)

При соприкосновении двух различных металлических проводников между ними возникает контактная разность потенциалов (рис. 14.4).

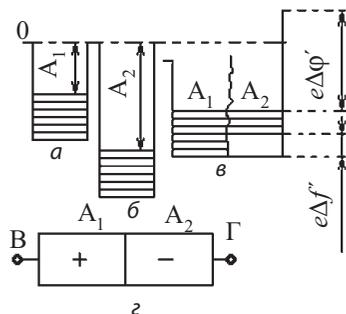


Рис. 14.4. Возникновение контактной разности потенциалов:  
 $\Delta\phi'$  — внешняя контактная разность потенциалов;  
 $\Delta\phi$  — внутренняя разность потенциалов

Это явление открыл итальянский физик А. Вольта в 1797 году. Контактная разность потенциалов обусловлена разностью значений работы выхода электронов из металлов (внешняя контактная разность потенциалов  $\Delta\phi'$ ) и различным значением энергии Ферми (внутренняя разность потенциалов  $\Delta\phi$ ). В квантовой теории доказывается, что причиной возникновения внутренней контактной разности потенциалов является различие концентраций электронов. В результате один металл будет иметь положительный заряд, а другой металл — отрицательный заряд. Обычно электрический потенциал контакта не влияет на прохождение электрического тока. Контактные явления используются для создания термопар. Термопарой называют термоэлемент, составленный из двух различных проводников, образующих замкнутую цепь. При различной температуре контактов в замкнутой цепи возникает ток, называемый термоэлектрическим. Если цепь разорвать в произвольном месте, то на концах разомкнутой цепи появится разность потенциалов, называемая термоэлектродвижущей силой. По имени первооткрывателя это явление получило название

эффекта Зеебека. Как показывает опыт, в относительно небольшом температурном интервале термо-э. д. с. линейно зависит от разности температур контактов (спаев):  $U \approx \alpha_{12} (T_2 - T_1)$ . Коэффициент пропорциональности  $\alpha_{12}$  называют относительной дифференциальной или удельной термо-э.д.с. Значение  $\alpha_{12}$  зависит от природы соприкасающихся проводников и температуры.

## 14.5. Проводниковые материалы на основе металлов

### Металлы с высокой удельной проводимостью

#### Медь

Преимуществами меди, обеспечивающими ее широкое применение в качестве проводникового материала, являются:

- малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь);
- достаточно высокая механическая прочность;
- удовлетворительная в большинстве случаев стойкость к коррозии. Даже в условиях повышенной влажности медь окисляется на воздухе значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах;
- хорошая обрабатываемость — медь прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до тысячных долей миллиметра;
- относительная легкость пайки и сварки.

Один из самых давно известных способов получения меди — это переработка сульфидных руд. После обогащения руды флотационным методом и получения медного

концентрата, он плавится, после чего медь, предназначенная для электротехнических целей, обязательно проходит процесс рафинирования, т. е. электролитической очистки. Полученную после электролиза рафинированную медь переплавляют в слитки массой 80...90 кг, которые прокатывают и протягивают в изделия требующегося поперечного сечения. При изготовлении проволоки слитки сначала подвергают горячей прокатке в так называемую катанку диаметром 6...8 мм. Полученную катанку протравливают слабым раствором серной кислоты, удаляя с ее поверхности оксид меди  $\text{CuO}$ , образовавшийся при нагреве, после чего протягивают без подогрева в проволоку нужных диаметров.

В настоящее время контактный провод изготавливают из катанки, полученной непрерывным литьем с последующей горячей прокаткой меди. Сущность непрерывного литья металлов (меди, алюминия и стали) заключается в том, что жидкий металл льют в открытую водоохлаждаемую изложницу (кристаллизатор) с подвижным дном — затравкой. Металл непрерывно перемещается относительно зон заливки и кристаллизации. Непрерывное литье позволяет получить отливки сколь угодно большой длины при постоянстве состава, строения и свойств металла по всей длине. Полученные в результате непрерывного литья заготовки затем прокатываются в специальных ручьевых валках прокатного стана, где катанке придается нужная форма.

В нашей стране в качестве проводникового материала используется медь марок М1 и М0, которые отличаются степенью чистоты меди. Медь марки М1 содержит 99,9%  $\text{Cu}$ , присутствие в меди кислорода ухудшает ее механические свойства. Поэтому содержание его строго регламентировано. Например, для марки М1 содержание кислорода должно быть не более 0,08% в общем количестве примесей (0,1%). Медь марки М0 содержит не более 0,05% примесей и обладает лучшими механическими свойствами по сравнению

с медью марки М1. В частности, она хорошо обрабатывается давлением. В ней содержится не свыше 0,02% кислорода. Из меди марки М0 может быть изготовлена тонкая проволока.

При холодной протяжке получают твердую (твердотянутую) медь марки МТ, которая благодаря влиянию наклепа имеет высокий предел прочности при растяжении и малое относительное удлинение перед разрывом, а также обладает твердостью и упругостью при изгибе. Твердую медь марки МТ употребляют там, где надо обеспечить особо высокую механическую прочность, твердость и сопротивляемость истиранию: для контактных проводов электрифицированного транспорта, шин распределительных устройств, коллекторных пластин электрических машин.

Если медь подвергать отжигу, т. е. нагреву до нескольких сот градусов с последующим охлаждением, то получится мягкая (отожженная) медь (ММ), которая сравнительно пластична, имеет малую твердость и небольшую прочность, но весьма большое удлинение при разрыве и более высокую удельную проводимость. Электропроводность меди марки ММ на 3...5% выше, чем у меди марки МТ. Отжиг меди производят в специальных печах без доступа воздуха, чтобы избежать окисления. Изменение механических свойств при отжиге оказывается значительно более резким, чем изменение удельного сопротивления. Отожженная медь служит электротехническим стандартом.

Мягкую медь применяют главным образом в качестве токопроводящих жил кабелей, монтажных и обмоточных проводов. Ленточная медь широко используется для экранирования кабелей связи, радиочастотных кабелей и электротехнических аппаратов. Если требуется защитить поверхность меди от окисления, то ее лудят или покрывают никелем, серебром, а иногда и золотом.

Из специальных электровакуумных сортов меди изготавливают детали клистронов, магнетронов, аноды мощных

генераторных ламп, выводы энергии приборов СВЧ, некоторые типы волноводов и резонаторов. Кроме того, медь используют для изготовления фольгированного гетинакса и применяют в микроэлектронике в виде осажденных на подложки пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

Несмотря на большой коэффициент линейного расширения по сравнению с коэффициентом расширения стекол, медь применяют для спаев со стеклами, поскольку она обладает низким пределом текучести, пластичностью и высокой теплопроводностью. Для впаивания в стекла медному электроду придают специальную форму в виде тонкого рантика, благодаря чему такие спаи называют рантовыми.

### *Алюминий*

Это второй по значению (после меди) проводниковый материал с высокой электро- и теплопроводностью. По электропроводности он занимает третье место после серебра и меди. Алюминий дешевле и более доступен, чем медь. Алюминий — самый распространенный в природе металл, его содержание в земной коре составляет не менее 8%, поэтому он дешевле и более доступен, чем медь. По практическому использованию занимает второе место (после железа). Удельное сопротивление алюминия в 1,6 раза больше удельного сопротивления меди, но алюминий в 3,5 раза легче меди. Благодаря малой плотности обеспечивается большая проводимость на единицу массы, т. е. при одинаковом сопротивлении и одинаковой длине алюминиевые провода в два раза легче медных, несмотря на большее поперечное сечение. Практически это означает, что диаметр алюминиевого провода будет примерно в 1,3 раза больше медного, поэтому замена меди на алюминий не всегда возможна.

Алюминий получают путем электролиза глинозема и электролитического рафинирования, с помощью которого можно довести его чистоту до 99,99%. Чем выше требуется чистота алюминия, тем сложнее технология его очистки и тем он дороже. Технологические процессы обработки алюминия аналогичны процессам обработки меди. При холодной прокатке получают твердый алюминий (АТ), который имеет повышенные механическую прочность, твердость и удельное сопротивление. После отжига получают мягкий алюминий (АМ). Промышленность выпускает алюминиевую проволоку марок АТП, АТ, АПТ и АМ (соответственно твердая повышенной прочности, твердая, полутвердая и мягкая). Из алюминия может прокатываться тонкая фольга толщиной до 6...7 мкм, применяемая в качестве обкладок в бумажных и пленочных конденсаторах.

На воздухе алюминий очень быстро окисляется и покрывается тонкой пленкой оксида ( $Al_2O_3$ ) с большим электрическим сопротивлением, противостоящей дальнейшему проникновению кислорода воздуха в глубь металла. Пленка создает большие переходные сопротивления в местах контакта алюминиевых проводов и значительно затрудняет пайку алюминия обычными методами. Алюминиевые провода и токоведущие детали можно соединять горячей или холодной сваркой, а также пайкой с применением специальных припоев и флюсов. С другой стороны, пленка оксида алюминия может служить хорошей естественной межвитковой изоляцией. Оксидная изоляция получила широкое распространение в производстве электролитических конденсаторов и микросхем.

В местах контакта алюминия с другими металлами при их увлажнении возможна гальваническая коррозия, приводящая к его разрушению. Это вызвано тем, что при наличии воды или влаги возникает местная гальваническая пара с достаточно высоким значением ЭДС (электродвижущей

силы). Во избежание образования гальванических пар места контакта алюминия тщательно защищают от влаги, например покрывают их лаками или герметиками.

В настоящее время алюминий не только заменил медь в воздушных линиях электропередачи, но и внедряется в производство изолированных кабельных изделий. Его применяют для изготовления токопроводящих жил обмоточных, монтажных и установочных проводов. Изготавливаются и силовые трансформаторы с алюминиевыми обмотками. Из алюминия традиционно изготавливаются литые беличьи клетки для асинхронных короткозамкнутых двигателей. В этих беличьих клетках алюминий бездефектно заполняет пазы.

Многopроволочные алюминиевые провода применяют в качестве несущих и вспомогательных проводов контактной сети. В линиях электропередачи широко применяется сталеалюминевый провод марки АС, представляющий собой сердечник, свитый из стальных оцинкованных жил и обвитый снаружи алюминиевой проволокой. В проводах такого типа механическая прочность определяется главным образом стальным сердечником, а электрическая проводимость — алюминием.

Пленки алюминия широко используют в интегральных микросхемах в качестве контактов и межсоединений. Последние обеспечивают связь между отдельными элементами схемы и внешние присоединения. Нанесение пленок на кремниевые пластинки обычно производят методом испарения и конденсации в вакууме. Требуемый рисунок межсоединений создается с помощью фотолитографии. Преимущество алюминия как контактного материала состоит в том, что этот материал легко напыляется, обладает хорошей адгезией к кремнию и пленочной изоляции из  $\text{SiO}_2$ , широко используемой в полупроводниковых интегральных схемах, обеспечивает хорошее разрешение при

фотолитографии. К тому же алюминий образует хорошие омические контакты с кремнием.

Недостатком алюминия является значительная подверженность электромиграции, что приводит к увеличению сопротивления или даже разрыву межсоединения, также у алюминия низкая механическая прочность. Отожженный алюминий в три раза менее прочен на разрыв, чем отожженная медь.

## Сверхпроводники

**Сверхпроводимость** — это протекание электрического тока через проводник без сопротивления, без потерь (в первую очередь без выделения тепла). У многих металлов и сплавов при очень низких температурах, близких к абсолютному нулю ( $-273\text{ }^\circ\text{C}$ ), наблюдается резкое уменьшение удельного сопротивления, практически до нулевого, не поддающегося измерению (область II на рис. 14.1). Первые это явление было открыто в 1911 году голландским ученым Г. Камерлинг-Оннесом. Измеряя сопротивление замороженного ртутного кольца в зависимости от понижаемой температуры, он обнаружил, что при охлаждении кольца до температуры 4,2 К сопротивление его внезапно, резким скачком падает практически до нуля. Этот эффект практически полного исчезновения электрического сопротивления, т. е. появление практически бесконечной удельной проводимости материала, был назван сверхпроводимостью, а температура  $T_C$  при охлаждении до которой совершается переход вещества в сверхпроводящее состояние, — температурой сверхпроводящего перехода. Иногда температуру  $T_C$  называют критической температурой.

После открытия сверхпроводимости было выявлено, что и другие металлы при сверхнизких температурах приобретают сверхпроводимость. В настоящее время материалом с наиболее высокой критической температурой 135 К является

соединение  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ , открытое в МГУ С.Н. Путиным и Е.В. Антиповым в 1993 году. Сегодня известно уже более 35 металлов и более тысячи сплавов и химических соединений, обладающих свойством сверхпроводимости. Каждый сверхпроводник имеет определенную температуру сверхпроводящего перехода.

Поскольку сопротивление у сверхпроводника отсутствует, то ток может протекать по нему неограниченно долго. В сверхпроводящем состоянии ток течет не по всему сечению проводника, а в тонком поверхностном слое, плотность тока при этом на несколько порядков выше, чем в нормальном состоянии. Величина допустимой плотности тока ограничена тем, что ток может разрушить сверхпроводящее состояние, если сила его превысит некоторое критическое для данного материала значение. Плотность тока в сверхпроводнике, при которой начинается разрушение сверхпроводимости, называют критической плотностью тока  $I_C$ . Каждому значению температуры данного материала, находящегося в сверхпроводящем состоянии, соответствует свое значение критической плотности тока, а следовательно, и индукции перехода  $B_C$ . Индукция перехода  $B_C$  может быть создана током, идущим по самому сверхпроводнику, или сторонним источником магнитного поля. Каждому значению индукции  $B_C$  соответствует напряженность магнитного поля  $H_C = B_C/\mu_0$ , где  $\mu_0$  — магнитная постоянная, равная  $4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м.

Для чистых металлов зависимость между индукцией магнитного поля и температурой выражается соотношением:

$$B_C = B_{C0} \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_{C0}}\right)^2\right], \quad (14.14)$$

где  $B_{C0}$  — значение магнитной индукции перехода в сверхпроводящее состояние при температуре абсолютного нуля, т. е. при  $0^\circ\text{K}$ ;  $T_{C0}$  — температура перехода в сверхпроводящее состояние при отсутствии магнитного поля.

В 1933 году немецкие физики В. Майснер и Р. Оксенфельд обнаружили, что сверхпроводники при переходе в сверхпроводящее состояние становятся идеальными диамагнетиками, т. е. их относительная магнитная проницаемость скачком падает с  $\mu \approx 1$  до  $\mu \approx 0$ . Поэтому внешнее магнитное поле не проникает в сверхпроводящее тело; оно «выталкивается» из него, силовые линии магнитного поля огибают сверхпроводник. Это явление 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. Поверхностный слой очень мал. Например у свинца он составляет около 40 нм. Эффект выталкивания выражается настолько сильно, что открываются возможности удерживать груз в пространстве с помощью магнитного поля.

С момента открытия явления сверхпроводимости сущность его почти полвека оставалась неразгаданной. Современная теория сверхпроводимости металлов была создана только в 1957 году Д. Бардиным, Л. Купером и Дж. Шриффером и получила название теории БШК. Значительный вклад в развитие теории сверхпроводимости внесли работы академика Н.Н. Боголюбова. Теория БШК объясняет явление сверхпроводимости металлов с помощью квантовых представлений следующим образом.

При температурах, близких к абсолютному нулю, меняется характер взаимодействия электронов между собой и ионами кристаллической решетки. Если при обычных температурах электроны металла испытывают на себе кулоновские силы отталкивания, то при очень низких температурах два электрона, расположенные по разные стороны от положительно заряженного иона, находящегося в узле кристаллической решетки, за счет этого иона испытывают притяжение друг к другу. При этом силы притяжения преобладают над силами отталкивания.

В результате два электрона, находящиеся по разные стороны от положительно заряженного иона, образуют так называемую электронную, или куперовскую, пару. В куперовских парах электроны имеют противоположные спины. Под действием электрического поля все куперовские пары движутся согласованно как одно целое с некоторой дрейфовой скоростью, не рассеиваясь на тепловых колебаниях кристаллической решетки и ее дефектах. Благодаря спариванию электронов исключаются факторы, ограничивающие длину их свободного пробега. Эти частицы уже будут двигаться независимо друг от друга. Фактически движение всех электронных пар можно рассматривать как распространение одной электронной волны, которая не рассеивается решеткой, а «обтекает» дефекты структуры.

По физико-химическим свойствам чистые металлы, обладающие свойством сверхпроводимости, разделяют на мягкие (Hg, Sn, Pb, In) и жесткие (Ta, Ti, Zr, Nb). Для мягких характерны низкие температуры плавления (соответственно  $-38,9; 232; 327; 156$  °C) и отсутствие внутренних механических напряжений. Жесткие сверхпроводники отличаются высокой температурой плавления (соответственно  $2850; 1725; 1860; 2410$  °C) и наличием значительных внутренних напряжений.

С позиции термодинамики сверхпроводниковые материалы принято делить на сверхпроводники I, II и III видов.

Для сверхпроводников первого вида характерны скачкообразный переход в сверхпроводящее состояние, т. е. резкое изменение удельной электропроводности при определенной температуре, и наличие одной критической напряженности магнитного поля. Значения критической температуры (температуры перехода  $T_C$ ) и критической индукции  $B_C$  (и соответственно напряженности магнитного поля  $H_C$ ), которые могут разрушить сверхпроводимость, у них малы. Например,

у алюминия  $T_C = 1,2$  К,  $B_C = 0,01$  Тл ( $H_C = 8$  кА/м). У свинца  $T_C = 7,2$  К,  $B_C = 0,08$  Тл ( $H_C = 65$  кА/м). Малые значения  $T_C$  и  $H_C$  существенно ограничивают плотность тока в сверхпроводнике и тем самым затрудняют практическое применение этих материалов. Сверхпроводники I вида в сверхпроводящем состоянии становятся идеальными диамагнетиками, они выталкивают из себя магнитное поле. К сверхпроводникам I вида относятся все чистые металлы, кроме металлов переходной группы. Для металлов переходной группы характерными являются незаполненные  $3d$  электронные уровни и переменная валентность. У этих металлов с увеличением порядкового (атомного) номера элемента происходит заполнение не внешнего уровня, а предвнешнего.

Сверхпроводники II вида, открытые в 50-х годах прошлого столетия, отличаются тем, что переход в сверхпроводящее состояние у них происходит не скачком, а постепенно в некотором интервале температур (рис. 14.5).

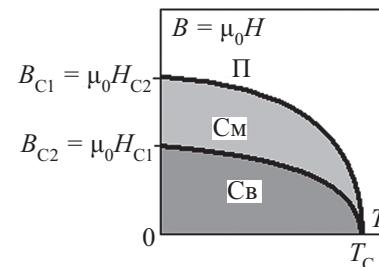


Рис. 14.5. Фазовая диаграмма сверхпроводников II вида: Св — сверхпроводящее состояние; См — смешанное состояние; П — проводниковое (резистивное) состояние

Значения  $B_C$  и  $H_C$  у них гораздо выше, чем у сверхпроводников I вида. Сверхпроводниковые свойства их в весьма большой степени зависят от технологического режима изготовления. Таким образом, некоторые типичные для сверхпроводников свойства у сверхпроводников второго вида

выражены менее отчетливо. При переходе от нормального проводникового состояния в сверхпроводниковое у них наблюдается смешанное состояние, когда одновременно существуют две фазы: сверхпроводниковая и нормальная. Поэтому для сверхпроводников II вида характерны два значения магнитной индукции перехода  $B_{C2}$  и  $B_{C1}$ : из нормального в смешанное состояние ( $B_{C2}$ ) и из смешанного в сверхпроводящее ( $B_{C1}$ ).

Эффект выталкивания магнитного поля из сверхпроводника наблюдается только в области сверхпроводимости, т. е. при ( $B < B_{C1}$ ). В области смешанного состояния ( $B_{C2} > B > B_{C1}$ ) магнитное поле из объема образца выталкивается частично, т. е. сверхпроводники II рода.

К сверхпроводникам II вида из чистых металлов можно отнести только ниобий (Nb), ванадий (V) и технеций (Tc), а также все сверхпроводниковые сплавы и химические соединения. Сюда же можно отнести и очень тонкие пленки из сверхпроводников I вида. Именно открытие и дальнейшее совершенствование этих сверхпроводников из-за их высоких  $T_C$  и, что особенно важно,  $B_{C0}$  вызвало появление особого интереса к явлению сверхпроводимости и открыло широкие возможности его практического использования. На сегодня уже известно более тысячи сверхпроводников II вида.

Сверхпроводники III вида (жесткие сверхпроводники) — это сверхпроводники, имеющие примеси и крупные неоднородности — дефекты решетки, возникшие при пластических деформациях. В них критическая плотность тока возрастает на несколько порядков и составляет несколько  $\text{г}\cdot\text{А}/\text{м}^2$ , а магнитная индукция перехода составляет более 20 Тл. К жестким сверхпроводникам относится большая группа сплавов и химических соединений на основе ниобия (Nb) и ванадия (V).

Часто сверхпроводниковые провода покрывают стабилизирующей оболочкой из меди или другого хорошо проводящего электрический ток и тепло металла; это дает возможность избежать повреждения основного материала сверхпроводника при случайном повышении температуры и разрушении сверхпроводимости в отдельных участках провода. В ряде случаев применяют композитные сверхпроводниковые провода, в которых большое число сравнительно тонких, нитевидных твердых сверхпроводников заключено в массивную матрицу из меди, бронзы или другого не сверхпроводникового материала.

Большинство сверхпроводников имеют низкие температуры перехода  $T_C$ . Поэтому устройства, использующие сверхпроводимость, должны работать в условиях охлаждения жидким гелием (температура сжижения гелия при нормальном давлении составляет примерно 4,2 К), что сложно и дорого в связи с высокой стоимостью и дефицитностью гелия. Для практического использования нужны сверхпроводники, которые могли бы работать при температуре жидкого азота (77,4 К или  $-195,6^\circ\text{C}$ ).

Работы по созданию таких сверхпроводников в 90-х годах прошлого столетия увенчались успехом, когда усилиями ученых нескольких стран — Швейцарии, СССР, США, Китая и Японии были созданы новые сверхпроводящие материалы с высокими критическими температурами — так называемые высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). Иногда их называют криогенными сверхпроводниками. Среди ВТСП прежде всего следует отметить принципиально новый сверхпроводниковый материал — керамику, имеющую температуру перехода в сверхпроводящее состояние выше 30 К. В настоящее время известно несколько сверхпроводящих керамик: танталовая керамика ( $T_C = 56\text{ К}$ ), иттриевая ( $T_C = 91\text{ К}$ ), висмутовая ( $T_C = 115\text{ К}$ ), таллиевая ( $T_C = 119\text{ К}$ ) и ртутная ( $T_C = 115\text{ К}$ ). Разработана

технология получения текстурированной керамики, которая при температуре 77 К в магнитном поле с индукцией  $B = 1$  Тл допускает критическую плотность тока  $108 \text{ А/м}^2$ .

Сверхпроводящие керамические системы состоят из сверхпроводящих гранул, допускающих высокую плотность тока. Пространство между гранулами имеет гораздо меньшую допустимую плотность тока, и это снижает допустимую плотность тока в керамике. Получение изделий из керамики, имеющих большую длину, является сложной технологической проблемой.

До недавнего времени керамические ВТСП в основном применялись в электронике. Однако сегодня ВТСП уже используются в электрических машинах — синхронных двигателях мощностью несколько сотен киловатт. Лидирующая роль здесь принадлежит ученым России и Германии. Двигатели, использующие ВТСП на основе иттриевых и неодимовых керамик (YBCO и NdBCO), работающие при температуре жидкого азота, имеют удельную выходную мощность и энергетические параметры, в 2...3 раза лучшие, чем у электрических двигателей традиционной конструкции.

Анализ работы этих керамических ВТСП показал, что если при температуре жидкого азота переход в сверхпроводящее состояние происходит в магнитном поле, создаваемом постоянными магнитами, то сверхпроводник «захватывает» в себя магнитный поток, который как бы замораживается в сверхпроводнике, или «вмерзает» в него. Однако по отношению к любым возмущениям магнитного потока, возникающим после перехода ВТСП керамики в сверхпроводящее состояние, она представляет собой идеальный диамагнетик, выталкивающий возмущающие магнитные поля. В первую очередь это относится к магнитным полям, обусловленным реакцией якоря. Следовательно, вредное влияние реакции якоря в этих машинах исключается.

Идея уменьшить сопротивление проводников при низких температурах без перехода их в сверхпроводящее состояние привела к созданию так называемых криопроводников.

**Криопроводники** — металлические проводники, удельное сопротивление которых при охлаждении снижается плавно, без скачков и которые переходят в состояние, близкое к сверхпроводящему, при температурах, близких к температуре жидкого азота ( $-195,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Температуры ниже 120 К называют криогенными температурами. Соответственно, и проводники, обладающие особо благоприятными свойствами для применения в качестве проводников в условиях криогенных температур, назвали **криопроводниками**.

В сверхпроводящее состояние материал не переходит. При глубоком охлаждении металлического проводника его сопротивление снижается потому, что уменьшаются тепловые колебания кристаллической решетки, а вследствие этого уменьшается рассеяние электронов проводимости на этих колебаниях. Сопротивление криопроводников обуславливается в основном искажениями кристаллической решетки, вызванными наличием примесей и наклепа. Поэтому металлы должны иметь высокую степень чистоты и быть хорошо отожженными. Вредное влияние примесей и наклепа на  $\rho$  металлов при криогенных температурах сказывается много сильнее, чем при нормальной температуре.

При температуре жидкого азота (77,4 К) наиболее эффективным криопроводником является бериллий (Be), а при температуре жидкого водорода (20,3 К) — алюминий и медь. Чаще всего предпочтение отдают алюминию, поскольку он недорог, высокотехнологичен и имеет низкое удельное сопротивление (при температуре жидкого гелия  $\rho$  не превосходит  $40 \cdot 10^{-32} \text{ Ом}$ ). Низкое, но все же конечное значение удельного сопротивления  $\rho$  криопроводника при его рабочей температуре ограничивает допустимую плотность тока

в нем, хотя эта плотность может быть намного выше, чем в обычных проводниках при нормальной или повышенной температуре.

Криопроводники используют для:

- получения сверхсильных магнитных полей;
- создания магнитов большой мощности, образующих магнитную подушку в поездах скоростных железных дорог;
- обмоток электрических машин и трансформаторов с малыми размерами и высоким КПД;
- токопроводящих жил кабелей;
- для подземной передачи больших мощностей по территории крупных городов, где сооружение воздушных ЛЭП затруднено;
- подвеса (левитации) в гироскопах.

**Гироскоп** — прибор, имеющий быстровращающийся ротор на карданном подвесе, стремящийся сохранить в пространстве приданное ему первоначальное направление. Гироскопы применяют для управления движением самолетов, судов, торпед и ракет, а также при прокладке штолен и бурении скважин. Якорь криогенного гироскопа «плавает» в магнитном поле. Отсутствие опор в подшипниках устраняет трение и повышает долговечность гироскопа.

Одно из главных применений сверхпроводников также связано с получением сверхсильных магнитных полей. Сверхпроводящие соленоиды позволяют получать однородные магнитные поля напряженностью свыше  $10^7$  А/м в достаточно большой области пространства, в то время как пределом обычных электромагнитов с железными сердечниками являются напряженности порядка  $10^6$  А/м. К тому же в сверхпроводящих магнитных системах циркулирует незатухающий ток, поэтому не требуется внешний источник питания. Сильные магнитные поля необходимы при проведении научных исследований. Сверхпроводящие соленоиды позволяют в значительной мере уменьшить габариты

и потребление энергии в синхрофазотронах, коллайдерах и других ускорителях элементарных частиц.

Перспективно использование сверхпроводящих магнитных систем для удержания плазмы в реакторах управляемого термоядерного синтеза; в магнитогидродинамических (МГД) преобразователях тепловой энергии в электрическую; в качестве индуктивных накопителей энергии для покрытия пиковых мощностей в масштабах крупных энергосистем. Широкое развитие получают разработки электрических машин со сверхпроводящими обмотками возбуждения. Применение сверхпроводников позволяет исключить из машин сердечники из электротехнической стали, благодаря чему уменьшаются в 5...7 раз их масса и габаритные размеры при сохранении мощности. Экономически обосновано создание сверхпроводящих трансформаторов, рассчитанных на высокий уровень мощности (десятки-сотни мегаватт). Значительное внимание в разных странах уделяется разработке сверхпроводящих линий электропередачи на постоянном и переменном токах. Разработаны опытные образцы импульсных сверхпроводящих катушек для питания плазменных пушек и систем накачки твердотельных лазеров.

### Благородные металлы

К благородным относятся наиболее химически стойкие металлы: золото, серебро, платина, палладий. Они встречаются в природе в виде самородков и в различных рудах. В результате металлургической, химической и электролитической переработки удается получить металлы очень высокой чистоты: золото — 99,998%; серебро — 99,999%; платина — 99,9998%; палладий — 99,94%. Наиболее широко применяются для изготовления контактов.

**Золото** — блестящий металл желтого цвета, обладающий высокой пластичностью. В электронной технике золото используют как контактный материал, материал

для коррозионноустойчивых покрытий резонаторов, внутренних поверхностей волноводов. Существенным преимуществом золота как контактного материала является его стойкость против образования сернистых и окисных пленок в атмосферных условиях, как при комнатной температуре, так и при нагревании. Тонкие пленки золота применяются в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и полупроводниковых фотоэлементах, а также в качестве межсоединений и контактных площадок в пленочных микросхемах. В последнем случае из-за плохой адгезии к диэлектрическим подложкам пленки золота наносят обычно с адгезионным подслоем (чаще всего хрома). В контактах золота с алюминием происходит постепенное образование ряда интерметаллических соединений, обладающих повышенным удельным сопротивлением и хрупкостью. Поэтому контакты тонких пленок золота и алюминия ненадежны.

**Серебро** — белый блестящий металл, стойкий к окислению при нормальной температуре, от других металлов отличается наименьшим удельным сопротивлением. Является более прочным материалом, чем золото. Серебро применяется в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разных мощностей. Высокие значения удельных теплоемкости, теплопроводности и электрической проводимости серебра обеспечивают по сравнению с другими металлами наименьший нагрев контактов и быстрый отвод теплоты от контактных точек. Серебро используют для изготовления радиочастотных кабелей, в припоях, для защиты медных проводов, также для непосредственного нанесения на диэлектрики, в качестве электродов, в производстве керамических и слюдяных конденсаторов. Для этого применяют метод вжигания или испарения в вакууме. Серебром покрывают внутренние поверхности волноводов для получения слоя высокой проводимости. С этой же целью серебрению подвергают проводники высокочастотных катушек.

Недостатком серебра является склонность к миграции внутрь диэлектрика, на который оно нанесено, в условиях высокой влажности, а также при высоких температурах окружающей среды. По сравнению с другими благородными металлами серебро обладает пониженной химической стойкостью. В частности, серебро обладает склонностью к образованию непроводящих темных пленок сульфида  $\text{Ag}_2\text{S}$  в результате взаимодействия с сероводородом, следы которого всегда присутствуют в атмосфере. Наличие влаги ускоряет протекание реакции. Поэтому серебряные контакты не рекомендуется применять по соседству с резиной, эбонитом и другими материалами, содержащими серу. Серебро хорошо паяется обычными припоями. Широкое применение серебра сдерживается его большим природным дефицитом.

**Платина** — белый металл, практически не соединяющийся с кислородом и стойкий к химическим реагентам. Платина прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. В отличие от серебра платина не образует сернистых пленок при взаимодействии с атмосферой, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление. Она практически не растворяет водород, пропуская его через себя в нагретом состоянии. После отжига в водороде платина сохраняет свои свойства. Однако при прокаливании в углеродосодержащей среде платина науглероживается и становится хрупкой.

Платину применяют для изготовления термопар, рассчитанных на рабочие температуры до  $1600^\circ\text{C}$ . Особо тонкие нити из платины диаметром около  $0,001$  мм для подвесок подвижных систем в электрометрах и других чувствительных приборах получают многократным волочением биметаллической проволоки платина–серебро с последующим растворением наружного слоя серебра в азотной кислоте (на платину азотная кислота не действует).

Вследствие малой твердости платина редко используется для контактов в чистом виде, но служит основой для некоторых контактных сплавов. Наиболее распространенными являются сплавы платины с иридием; они не окисляются, имеют высокую твердость, малый механический износ, допускают большую частоту включений, однако дороги и применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую надежность контактов.

**Палладий** по ряду свойств близок к платине и часто служит ее заменителем, так как дешевле нее в 4...5 раз. Использование палладия в электровакуумной технике обусловлено его способностью интенсивно поглощать водород. Последний в отличие от других газов диффундирует в палладий при сравнительно низких температурах (150...300 °С) и избыточном давлении 0,015...0,1 МПа, а затем вновь выделяется в чистом виде при нагревании палладия в вакууме до температур 350...500 °С. Твердый палладий поглощает более чем 850-кратный объем водорода по отношению к собственному объему. Выделенным из палладия чистым водородом наполняют некоторые типы газоразрядных приборов. Палладий и его сплавы с серебром и медью применяют в качестве контактных материалов. В отожженном состоянии палладий обладает весьма хорошими механическими свойствами: предел прочности при растяжении — порядка 200 МПа, относительное удлинение при разрыве — до 40%.

### Тугоплавкие металлы

Материалы, характеризующиеся температурой плавления выше 1700 °С, называют тугоплавкими. Как правило, они химически устойчивы при низких температурах, но становятся активными при повышенных. Эксплуатация их при высоких температурах может быть обеспечена в атмосфере инертных газов или в вакууме.

В плотном виде эти металлы чаще всего получают методами порошковой металлургии — прессовкой и спеканием порошков. В электронной технике получают распространение методы электровакуумной технологии производства чистых тугоплавких металлов: плавка электронным или лазерным лучом, зонная очистка, плазменная обработка и др. Механическая обработка этих материалов трудна и часто требует их подогрева. Основными тугоплавкими металлами являются вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, ванадий, титан, цирконий и рений.

Все тугоплавкие металлы, за исключением платины, при нагревании на воздухе до высоких температур интенсивно окисляются с образованием летучих соединений. Поэтому их можно применять для изготовления лишь тех нагревательных элементов, которые работают в вакууме или защитной среде. Одной из разновидностей таких нагревателей являются испарители, применяемые в установках для вакуумного осаждения тонких пленок.

**Вольфрам** — очень тяжелый, твердый металл серого цвета. Из всех металлов вольфрам обладает наиболее высокой температурой плавления. В природе встречается только в виде соединений. Вследствие высокой температуры плавления получение вольфрама в виде компактного слитка сопряжено со значительными трудностями. Конечным продуктом обогащения вольфрамовых руд является чистый оксид  $WO_3$ , из которого восстановлением водородом при нагревании до 900 °С получают металлический вольфрам в виде мелкого порошка. Из этого порошка при давлении до 200 МПа прессуют стержни, которые в дальнейшем подвергают сложной термической обработке в атмосфере водорода (во избежание окисления), ковке и волочению в проволоку диаметром до 0,01 мм, прокатке в листы и т. п.

Характерной особенностью вольфрама, отличающей его от других металлов, является высокая внутрикристаллическая

прочность при очень слабом сцеплении между отдельными зернами. Поэтому спеченные изделия, обладающие мелкозернистым строением, хрупки и легко ломаются. В результате механической обработки ковкой и волочением вольфрам приобретает волокнистую структуру, и излом его весьма затруднен. Этим объясняется гибкость тонких вольфрамовых нитей.

Кроме того, при уменьшении толщины вольфрамовой проволоки сильно возрастает ее предел прочности при растяжении (от 500...600 МПа для кованных стержней диаметром 5 мм до 3000...1000 МПа для тонких нитей; последние имеют относительное удлинение при разрыве около 4%). При нагревании тянутого вольфрама до высоких температур начинается процесс рекристаллизации, т. е. укрупнение зерен. Волокнистая структура постепенно исчезает, а отдельные зерна увеличиваются в размерах до площади поперечного сечения проволоки. Такой рекристаллизованный вольфрам вследствие слабого межзеренного сцепления становится очень хрупким. Кроме того, при высоких температурах образовавшиеся крупные кристаллиты получают возможность скользить, «провисать» под действием собственной массы относительно друг друга. Поэтому проволоки и спирали, изготовленные из чистого вольфрама, при высоких температурах оказываются очень непрочными и неформоустойчивыми. Для улучшения свойств чистого вольфрама в него вводят различные присадки. Наиболее эффективной присадкой, замедляющей процесс рекристаллизации, является оксид тория  $\text{Th}_2\text{O}_3$ , который, образуя прослойки между зернами вольфрама, затрудняет диффузию его атомов и вследствие этого препятствует росту кристаллов. Для достижения большей формоустойчивости вводят добавки оксидов кремния, алюминия, кальция. Они вызывают кристаллизацию, главным образом, в направлении оси проволоки, образуя структуру с взаимно зацепляющимися по большой поверхности, т. е.

расположенными «внахлест», удлиненными кристаллами. Такой вольфрам получил название непровисающего. Он используется для изготовления нитей ламп накаливания. В этой области применения вольфрам не имеет конкурентов. Впервые применение вольфрама для изготовления нитей ламп накаливания было предложено русским изобретателем А.Н. Лодыгиным в 1890 году.

Вольфрам является одним из важнейших материалов электровакуумной техники. Из него изготавливают электроды, подогреватели, пружины, крючки в электронных лампах, рентгеновских трубках и т. п. В электровакуумном производстве применяют вольфрам марок ВА (с кремнеалюминиевой присадкой) и ВТ (с присадкой оксида тория). Добавка оксида тория не только повышает механическую прочность вольфрама, но и улучшает эмиссионные свойства катодов за счет снижения работы выхода электронов.

Вольфрам обладает наименьшим температурным коэффициентом линейного расширения среди всех чистых металлов. Это свойство оказывается ценным при изготовлении термически согласованных спаев вольфрама с тугоплавкими стеклами, которые тоже имеют низкий температурный коэффициент линейного расширения.

**Молибден** — металл, по внешнему виду, а также по технологии обработки близок к вольфраму. Микроструктура спеченного, ковального и тянутого молибдена сходна со структурой аналогично обработанных образцов вольфрама. Однако волокнистая структура тянутого молибдена выражена менее отчетливо. Нерекристаллизованный молибден по механическим свойствам близок к вольфраму, но в рекристаллизованном состоянии между ними имеется существенное различие, заключающееся в том, что рекристаллизованный вольфрам при комнатной температуре всегда хрупок, а отожженный мелкозернистый молибден характеризуется высокой пластичностью. Благодаря этому механическая обработка

заготовок из молибдена при получении различных деталей не представляет особых затруднений. Улучшения структуры и повышения механической прочности молибдена добиваются введением специальных присадок, таких как оксид кремния, оксид тория и др. При комнатной температуре молибден — химически относительно инертный металл, но более активный, чем вольфрам. На воздухе начинает окисляться при 300 °С с образованием низших оксидов, а при температуре выше 600 °С образуется оксид, который быстро испаряется при 700 °С. Поэтому нагреваемые детали должны работать в вакууме или восстановительной среде.

Среди всех тугоплавких металлов молибден обладает наименьшим удельным сопротивлением (рис. 14.6).

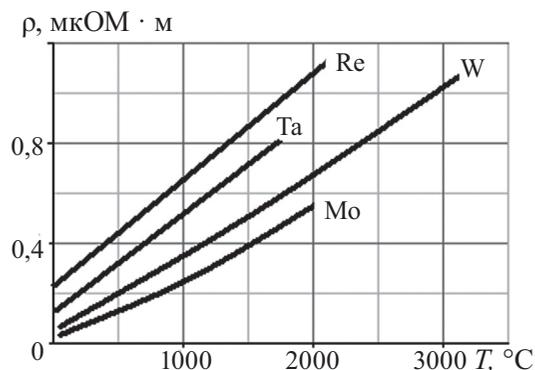


Рис. 14.6. Влияние температуры на удельное электросопротивление тугоплавких металлов

Высокая прочность молибдена в сочетании с хорошей пластичностью делает его одним из лучших проводниковых материалов для изготовления деталей сложной конфигурации, работающих при высоких температурах. Из молибдена изготавливают сетки и электроды электронных ламп, рентгеновских трубок и различные вспомогательные детали

электровакуумных приборов с напряженным тепловым режимом. Весьма важным является применение молибдена для изготовления вакуумплотных термически согласованных вводов в баллоны из тугоплавкого стекла. Молибден используется также в качестве нагревательных элементов электрических печей. Такие элементы в защитной атмосфере могут устойчиво работать при температурах 1700 °С, при которых еще слабо выражены процессы рекристаллизации в молибдене.

В электровакуумной технике наиболее распространены марки молибдена МЧ (молибден чистый) и МК (молибден с присадкой оксида кремния). Последний обладает повышенной механической прочностью при высоких температурах.

**Тантал** — металл, получаемый из мало распространенной руды — танталита  $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$  методами порошковой металлургии подобно вольфраму и молибдену. Основное отличие его заключается лишь в том, что процесс спекания прессованных штабиков проводят в вакуумных печах. Это вызвано тем, что тантал склонен к поглощению газов, в результате чего он становится хрупким. Механические операцииковки и протяжки в отличие от вольфрама и молибдена производят при комнатной температуре. Тантал изготавливают в виде проволоки, прутков, листов, лент и фольги толщиной до 10 мкм. В производстве используют материал Т (тантал повышенной чистоты), ТЧ (тантал высокой чистоты) и сплавы тантала с ниобием, маркируемые ТН. Тантал характеризуется высокой пластичностью даже при комнатной температуре. Предел прочности его при растяжении может изменяться в зависимости от механической и термической обработок от 350 до 1250 МПа.

При нагревании на воздухе и при анодном окислении на поверхности тантала образуется плотная пленка оксида  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , которая не разлагается вплоть до температуры порядка 1500 °С. В противоположность вольфраму и молибдену

тантал не становится хрупким при нагревании в вакууме до весьма высоких температур.

Способность тантала поглощать газы в диапазоне температур 600...1200 °С в сочетании с тугоплавкостью, хорошей пластичностью и формоустойчивостью ставит этот металл в ряд важнейших материалов электровакуумной техники. Однако ввиду природной дефицитности и относительно высокой стоимости тантал используется преимущественно для ответственных изделий, работающих в напряженном тепловом режиме, или в тех случаях, когда к вакууму предъявляют жесткие требования. В частности, из тантала изготавливают аноды и сетки генераторных ламп, катоды прямого и косвенного накала и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов. Тантал широко используется в вакуумной технологии в качестве испарителей при осаждении тонких пленок различных веществ.

Особое значение тантал имеет при производстве конденсаторов. Широко используются электролитические и тонкопленочные конденсаторы, получаемые анодированием. Тантал образует однородные пленки оксида в водных растворах почти любого электролита. Благодаря повышенной диэлектрической проницаемости  $Ta_2O_5$  такие конденсаторы обладают большой удельной емкостью.

**Ниобий** — металл, по свойствам близкий к танталу и находящийся, как правило, в тех же рудах, что и тантал. Получают его также методами порошковой металлургии. Металл, содержащий 99,4% Nb, высокопластичен и выпускается в виде прутков, листов, ленты, фольги и проволоки.

Ниобий обладает высокой газопоглощающей способностью в интервале температур 400...900 °С. Поэтому в электровакуумных приборах конструктивные детали из ниобия одновременно выполняют функции нераспыляемого геттера. Среди тугоплавких металлов ниобий имеет наименьшую работу выхода электронов. Поэтому его

применяют в качестве накаливаемых катодов в мощных генераторных лампах.

Среди всех элементарных веществ ниобий характеризуется самой высокой критической температурой перехода в состояние сверхпроводимости (9,2 К). Однако критические напряженности магнитного поля у ниобия недостаточны для его широкого применения.

**Хром** — весьма распространенный в земной коре элемент, обладающий высокой стойкостью к окислению, а потому используемый для защитных покрытий изделий, в том числе эксплуатируемых при повышенных температурах. Хромирование производят электролитически или с помощью насыщения хромом поверхностных слоев стальных изделий посредством диффузии из внешней среды.

Из тонких пленок хрома изготавливают резисторы и адгезионные подслои для контактных площадок и токопроводящих соединений в интегральных микросхемах, а также светонепроницаемые слои фотосаблонов. Электрические свойства хромовых пленок очень чувствительны к условиям нанесения из-за поглощения остаточных газов в процессе осаждения. Однако хром обладает хорошей адгезией к стеклянным, ситалловым и керамическим подложкам. Кроме того, хром хорошо совместим с любым проводящим материалом. Дополнительным преимуществом хрома является легкость сублимации при получении пленок. Обычно для этих целей используют вольфрамовый или молибденовый испаритель.

Хром входит в состав большого количества сплавов для нагревательных приборов, терморпар, конструкционных нержавеющих, жаропрочных сталей и магнитных материалов.

**Рений** — один из редких очень тяжелых металлов с температурой плавления, близкой к температуре плавления вольфрама. Получают рений методами порошковой металлургии. Он отличается редким сочетанием свойств,

удовлетворяющих большинству требований электровакуумной техники. В атмосфере водорода и во влажной среде он испаряется в меньшей степени, чем вольфрам. Рений и его сплавы с вольфрамом применяют в производстве электроламп и электровакуумных приборов взамен вольфрама. Это обеспечивает более длительный срок службы в условиях динамических нагрузок. Рений и его сплавы вместе с вольфрамом позволяют создавать термодпары для измерений температур до 2500...2800 °С в вакууме, водороде или инертной среде.

В радиоэлектронике рений применяют для защиты от коррозии и износа деталей из меди, серебра, вольфрама, молибдена. Тонкие пленки рения, получаемые путем испарения электронным лучом в высоком вакууме, используются для создания прецизионных резисторов в интегральных схемах.

## 14.6. Проводниковые материалы на основе сплавов металлов

### Сплавы металлов с высокой удельной проводимостью

#### *Сплавы меди*

В тех случаях, когда проводник должен обладать повышенными механическими характеристиками и не предъявляются высокие требования к его электропроводности, помимо чистой меди в качестве проводникового материала применяются ее сплавы с оловом, кремнием, фосфором, бериллием, хромом, магнием, кадмием. Такие сплавы называют бронзами.

Маркируются бронзы буквами Бр, после которых идут буквы, указывающие легирующие элементы, и цифры,

показывающие содержание этих элементов в целых процентах. Например, бериллиевая бронза БрБ2 содержит 2% Ве, остальное — Cu. Предел прочности на разрыв у бронз может быть 800...1200 МПа и более.

Бронзы широко применяют для изготовления токопроводящих пружин контактов и крепящих деталей контактной сети. Введение в медь кадмия при сравнительно малом снижении удельной проводимости дает значительное повышение механической прочности и твердости. Кадмиевую бронзу применяют для контактных проводов и коллекторных пластин особо ответственного назначения. Еще большей механической прочностью обладает бериллиевая бронза. Она применяется для изготовления различных пружинных деталей, выполняющих одновременно и роль проводника тока, например, щеткодержателей, штепсельных разъемов и др.

Сплав меди с цинком — **латунь** хорошо обрабатывается штамповкой, глубокой вытяжкой и т. п. В соответствии с этим латунь применяют в электротехнике для изготовления всевозможных токопроводящих деталей: винтов, гаек, шайб, шпилек и контактов штепсельных разъемов. Применяется латунь и для изготовления короткозамкнутых обмоток (беличьих клеток) роторов асинхронных двигателей. Максимальное содержание цинка в латуни — 45%. Маркируют латуни буквой Л и цифрой, показывающей процентное содержание меди. Например, латунь марки Л63, имеющая максимальную пластичность, содержит 63% меди и 37% цинка.

#### *Алюминиевые сплавы*

Эти сплавы обладают повышенной механической прочностью и твердостью. Алюминиевые сплавы можно условно разделить на электротехнические и конструкционные. Из электротехнических сплавов наиболее известным является альдрей, содержащий 0,3...0,5% Mg, 0,4–0,7% Si и 0,2–0,3%

Fe (остальное Al). Основные свойства альдрея:  $\sigma_B = 350$  МПа;  $\Delta l/l = 6,5\%$ ;  $\alpha_l = 23 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ;  $\alpha_p = 0,0036 \text{K}^{-1}$ ;  $\rho = 0,037$  мкОм·м.

Этот сплав практически сохраняет легкость алюминия при небольшом увеличении его удельной проводимости, а по механической прочности приближается к твердотянутой меди.

Конструкционные сплавы можно разделить на литейные сплавы и сплавы, деформируемые обработкой (деформируемые сплавы). Из литейных сплавов наиболее известны сплавы алюминия с кремнием (с небольшими добавками Mg и Mn). Они называются силуминами.

Из деформируемых сплавов наиболее широко применяются дюралюмины (сплавы системы Al–Cu–Mn) и авиаль, содержащий добавку цинка, который делает этот сплав более пластичным, чем дюралюмины. В электротехнической промышленности сплавы алюминия широко применяются как конструкционный материал. Например, в новой российской серии асинхронных машин РА станины выполняются из алюминиевого сплава, изготавливаются методом экструзии, и имеют горизонтальное оребрение, что позволяет увеличить теплоотдачу двигателя при снижении его массы.

### **Сплавы высокого сопротивления**

Основными требованиями, предъявляемыми к этим сплавам, являются: значение удельного электросопротивления в нормальных условиях не менее 0,3 мкОм·м; низкий температурный коэффициент удельного сопротивления; малая термо-ЭДС относительно меди; возможность длительной работы на воздухе при температурах порядка 1000 °С. Указанные свойства позволяют создавать из сплавов изделия, сопротивление которых практически не зависит от температуры: термостабильные резисторы для измерительных приборов, реостатов и нагревательных элементов.

Среди большого количества материалов наиболее распространенными в практике являются сплавы на медной основе — манганин и константан, а также хромо-никелевые (нихромы) и железо-хромо-алюминиевые (фехрали) сплавы.

**Манганин** — светло-оранжевый сплав на основе меди, содержащий 2...3% никеля и 12...13% марганца. Достоинствами манганина являются очень малая зависимость его удельного сопротивления от температуры и небольшая термо-ЭДС в контакте с медью. Из манганина вытягивают тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм, изготавливают также ленту толщиной 0,01...1 мм и шириной 10...300 мм. Для получения малого  $\alpha_p$  и высокой стабильности сопротивления во времени манганин подвергают специальной термической обработке — отжигу при 350...550 °С в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой при комнатной температуре. Максимальная рабочая температура — 300 °С.

Применяют для изготовления добавочных сопротивлений и шунтов высокого класса точности (в составе электроизмерительных приборов или в виде самостоятельных изделий), мер электрического сопротивления — катушек и магазинов сопротивлений.

**Константан** — сплав меди и никеля и 1...2% марганца, имеет желтоватый оттенок. Содержание никеля в сплаве (39...41%) примерно соответствует максимуму  $\rho$  и минимуму  $\alpha_p$  для сплавов Cu–Ni. Константан хорошо поддается 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 °С. При нагреве до высокой температуры на поверхности константана образуется пленка оксида, которая обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой

изолирующей 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, например, изготавливают реостаты. Для окисления константановой проволоки, дающей достаточно гибкую и прочную пленку окисла, требуется быстрый (не более 3 с) нагрев проволоки до температуры 900 °С с последующим охлаждением на воздухе.

Константан в паре с медью или железом приобретает большую термо-ЭДС. Это является недостатком при использовании константановых резисторов в измерительных схемах; за счет разности температур в местах контакта константановых проводников с медными возникают термо-ЭДС, которые могут явиться источником ошибок, особенно при нулевых измерениях в мостовых и потенциометрических схемах. Однако, большое значение термо-ЭДС позволяет использовать константан для изготовления термопар, работающих до температуры 300 градусов. Поскольку в составе константана много дорого и дефицитного никеля, он не находит широкого применения.

Хромоникелевые сплавы (нихромы) — сплавы на основе никеля, содержат в зависимости от марки 55...78% Ni, 15...25% Cr и 1,5% Mn. Используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и других электронагревательных приборов, имеющих рабочую температуру до 1000 °С. Из нихромов изготавливают проволоку диаметром 0,02 мм и более и ленту сечением 0,1×1,0 мм и более. Высокую жаростойкость нихрома можно объяснить значительной стойкостью этого сплава к окислению на воздухе при высоких температурах вследствие близких значений температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их оксидных пленок. Поэтому последние не растрескиваются и не отделяются от проволоки при ее нагревании и расширении. Температурные

коэффициенты расширения сплава и оксидов хрома и никеля близки, они не одинаковы, поэтому при резких изменениях температуры может происходить растрескивание слоя оксидов; при последующем нагреве кислород проникает в трещины, и происходит дополнительное окисление сплава. Следовательно, при многократном кратковременном включении нагревательный элемент из хромо-никелевого сплава может перегореть скорее, чем в случае непрерывного режима нагрева (температура нагрева одинакова). В обоих сравниваемых случаях срок службы может отличаться в 20...30 раз.

Срок службы нагревательных элементов можно увеличить, если заделать спирали в твердую инертную среду, предохраняющую от механических воздействий и затрудняющую доступ кислорода.

Из нихромовых сплавов, в частности из наиболее широко используемого Х20Н80 (20% Cr и 80% Ni), методом термического испарения и конденсации в вакууме, получают тонкопленочные резисторы, например резисторы интегральных микросхем. Химический состав пленок может заметно отличаться от состава исходного испаряемого сплава, что обусловлено значительными различиями в давлениях паров никеля и хрома при температурах испарения. Обычно применяют тонкие нихромовые пленки с поверхностным сопротивлением  $R = 50...300$  Ом и  $\alpha_p$ , изменяющимся в пределах от  $-3 \cdot 10^{-4}$  до  $+2 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>. Такие пленки обладают достаточно хорошей адгезией к диэлектрическим подложкам и высокой стабильностью свойств.

**Фехрали** — жаростойкие сплавы с высоким электрическим сопротивлением на основе железа: 12...27% хрома, 3...5% алюминия, остальное — железо. По областям применения являются аналогом нихрома, но за счет отсутствия в составе никеля гораздо дешевле него. Свойства фехралей обусловлены, в частности, тем, что на поверхности сплава

образуется высокопрочная пленка  $Al_2O_3$ , которая является изолятором и более эффективно предотвращает коррозию по сравнению с оксидом хрома ( $Cr_2O_3$ ), образующимся на поверхности нихромов. Пленка оксида хрома менее устойчива, быстрее отслаивается и испаряется, что приводит к сокращению срока службы нагревателя. Использование же нихромов на предельных температурах может привести к тому, что вышеперечисленные продукты испарения могут даже загрязнить нагреваемые поверхности рабочей оснастки и самих термообрабатываемых изделий. Сплавы этого семейства позволяют достичь больших рабочих температур, чем у нихрома, вплоть до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . К недостаткам следует отнести рекристаллизационный порог в интервале температур  $600\text{...}650\text{ }^\circ\text{C}$ , что затрудняет использование данного сплава в термоциклическом режиме, а также невысокую пластичность.

Выпускается большое количество родственных сплавов под общим названием фехраль: X23Ю5Т, X27Ю5Т, Суперфехраль GS SY, Еврофехраль GS 23–5, Мегапир 200(X15Ю5). Суперфехраль GS SY — это сплав X23Ю5Т, микролегированный иттрием и цирконием. Иттрий вводят в жаростойкие сплавы для того, чтобы повысить температуру эксплуатации нагревательной проволоки до  $145\text{ }^\circ\text{C}$ . Иттрий в составе сплава при нагревании покрывается пленкой оксида и нитрида, предохраняющей спираль от дальнейшего окисления и отслаивания окисных пленок, как следствие повышает окалиностойкость, что очень важно для некоторых видов производства, например, обжига керамики. Также иттрий действует как раскислитель, связывая водород и азот, что существенно увеличивает пластичность и прочность проволок и лент Суперфехраль GS SY. Добавление иттрия значительно снижает рост зерна при повышенных температурах, поэтому изделия из сплава даже при длительной эксплуатации не становятся хрупкими. Главное

отличие еврофехралей от обычных фехралей — это введение в сплав специальной лигатуры, содержащей церий, которая значительно повышает его прочность на разрыв и сопротивление ползучести. Пониженное содержание углерода в сплаве делает проволоку и ленту еврофехраль GS 23–5 значительно мягче аналогов, что существенно облегчает навивку спиралей.

Фехрали используются для изготовления пускотормозных резисторов электровозов и вагонного подвижного состава, нагревательных элементов печей и устройств объемного нагрева термических цехов промышленных предприятий, пищевых и прочих производств.

## Припой

**Припой** — это специальные сплавы, применяемые при пайке металлических частей в качестве связующего вещества. Пайка является основным типом неразъемного соединения проводниковых материалов в электронике. Получаемый электрический контакт обладает малым переходным сопротивлением и хорошей механической прочностью.

Припои делятся на легкоплавкие (мягкие) и тугоплавкие (твердые). К мягким относят припои с температурой плавления до  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , а к твердым — с температурой плавления выше  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . В марке припоев буквы обозначают: П (на первом месте) — припой, О — олово, Су — сурьма, С — свинец, А — алюминий, Ср — серебро, М — медь, Кр — кремний, Ви — висмут, Зл — золото, К — кадмий. Цифры, стоящие за буквами, указывают процент содержания массы основного металла в припое.

Среди твердых припоев выделяют медно-цинковые (ПМЦ) и медно-серебряные (ПСр), которые отличаются малым удельным сопротивлением, прочностью и коррозионной стойкостью паяных швов. Припои на алюминиевой основе с добавками меди, кремния и олова применяют, когда

требуются достаточная механическая прочность и стойкость к атмосферной коррозии при пайке алюминиевых проводов и деталей из него и его сплавов.

Для повышения надежности пайки применяют флюсы. Они предназначены для очистки поверхностей металлов перед пайкой от оксидов и других загрязнений и предохранения поверхностей металлов от окисления в процессе пайки.

По действию, оказываемому на металл, флюсы делятся на бескислотные (канифоль) и кислотные. Активные или кислотные флюсы изготовляют на основе активных веществ; соляной кислоты, хлористых и фтористых соединений металлов и т. п. Они интенсивно растворяют оксидные пленки на поверхности металла, однако даже небольшой остаток этих флюсов после пайки вызывает интенсивную коррозию спая и основных металлов. Применяют такие флюсы, когда возможны очистка и полное удаление их остатков. Обычно такие флюсы используют для пайки алюминия.

Если к канифоли добавить активаторы — небольшие количества солянокислого или фосфорнокислого анилина, то образуются активированные флюсы, высокая активность которых позволяет вести пайку без предварительного удаления оксидов после обезжиривания.

## 14.7. Неметаллические проводниковые материалы

Наряду с металлами и металлическими сплавами в качестве резистивных, контактных и токопроводящих элементов достаточно широко используются различные композиционные материалы, некоторые оксиды и проводящие модификации углерода. Как правило, эти материалы имеют узкоспециализированное назначение.

## Углеродистые материалы

Среди твердых неметаллических проводников наиболее широкое применение в электротехнике получил графит — одна из аллотропных форм чистого углерода. Наряду с малым удельным сопротивлением ( $\rho = 0,05...1,2$  мкОм·м) ценными свойствами графита являются значительная теплопроводность, стойкость ко многим агрессивным средам, высокая теплостойкость, легкость механической обработки. Для производства электроугольных изделий используют природный и искусственный графит, антрацит и пиролитический углерод. Кроме того, в качестве проводниковых материалов используются бороуглеродистые пленки и стеклоуглерод.

**Природный графит** — минерал, наиболее распространенная и устойчивая в земной коре гексагональная полиморфная модификация углерода метаморфического, магматического происхождения. Он представляет собой темно-серые до черных чешуйчатые агрегаты, конкреции, сплошные массы с очень высокой температурой плавления (порядка 3900 °С). Качество природных графитов невысокое; они содержат много примесей, пористы, свойства почти изотропны. Поэтому для технических целей используется графит искусственный, получаемый из углей и коксов при нагреве до высоких температур (2500...3200 °С). Антрацит может рассматриваться как переходная стадия между каменным углем и графитом. От других видов угля антрацит отличается высоким содержанием связанного углерода (91...98%), низким содержанием влаги, серы, летучих веществ, высокой удельной теплотой сгорания. Обладает высокой электропроводностью.

**Пиролитический углерод** получают путем термического разложения паров углеводородов в вакууме или в среде инертного газа (пиролиз). В качестве веществ, подвергаемых пиролизу, обычно выбирают соединения метанового ряда. Получение пироуглерода происходит путем кристаллизации

из газовой фазы на гладкой твердой поверхности. Изначально происходят образование «зародышей» на поверхности и их рост, в процессе которого атомы газообразного углерода взаимодействуют с углеродом «зародышей», в результате чего образуется твердая структура. Рост твердой структуры происходит в виде конуса, медленно расширяясь, основания конусов заполняют всю поверхность образования «зародышей», превращаясь в цилиндры. Внутри слои углеродных атомов образуют графитоподобную структуру. Особенностью структуры пиролитического углерода является отсутствие строгой периодичности в расположении слоев (в отличие от графита) при сохранении их параллельности. Существуют два типа пироуглерода, структура и свойства которых определяются температурами образования: низкотемпературный (800...1100 °С) и высокотемпературный (1400...2200 °С). Пленки пиролитического углерода широко применяются для получения линейных резисторов поверхностного типа. Углеродистыми резисторами называют резисторы поверхностного типа, проводящий элемент которых представляет собой пленку пиролитического углерода, полученную путем разложения углеводородов в вакууме или в среде инертного газа при высокой температуре. В радиоэлектронной аппаратуре используют пленочные резисторы ВС в виде керамических цилиндрических стержней или трубок, на поверхность которых нанесен слой углерода, покрытый лаковой пленкой. Благодаря малой стоимости применяются они весьма широко. Условия работы резисторов ВС: постоянное, переменное и импульсное напряжения, диапазон рабочих температур от –60 до +100 °С, относительная влажность — до 98%.

Мелкодисперсной разновидностью углерода является сажа. Ее получают как продукт неполного сгорания или термического разложения углеродсодержащих веществ без доступа воздуха. Будучи введенными в связующее вещество, сажи проявляют склонность к структурообразованиям.

Лаки, в состав которых в качестве пигмента введена сажа, обладают малым удельным сопротивлением и могут быть использованы для выравнивания электрического поля в электрических машинах высокого напряжения.

Производство большинства угольных изделий заключается в измельчении углеродистого сырья в порошок, смешении его со связующими веществами, формовании и обжиге, после которого изделия приобретают достаточную механическую прочность и твердость, допускают механическую обработку. Режим обжига определяет форму, в которой углерод будет находиться в изделии. При высоких температурах достигается искусственный перевод углерода в форму графита, вследствие чего такой процесс носит название графитирования.

К электроугольным изделиям, применяемым в электротехнике и технике связи, относятся: электрические щетки для коллекторов электромашин, электроугли, применяемые в лампах и электропечах, электроды — в гальванических элементах, угольные мембраны, угольные порошки используют в микрофонах для создания сопротивления, изменяющегося от звукового давления. Из угля делают высокоомные резисторы, разрядники для телефонных сетей; угольные изделия применяют в электровакуумной технике.

Графит широко используется в технологии полупроводниковых материалов для изготовления разного рода нагревателей и экранов, лодочек, тиглей, кассет и т. п. В вакууме или защитных газовых средах изделия из графита могут эксплуатироваться при температурах до 2500 °С.

Среди углеграфитовых материалов особое место принадлежит **стеклоуглероду** — материалу, сочетающему свойства графита (хорошая электропроводность) и стекла (высокая твердость, стойкость в агрессивных средах и газонепроницаемость). Стеклоуглерод состоит из чистого углерода с небольшой примесью высокомолекулярных углеводородов. Его структура сложна и сходна с фуллеренами. Благодаря

этому он химически нейтрален и устойчив к коррозии при воздействии кислот, щелочей и растворителей. В нейтральном газе или в вакууме стеклоуглерод не разрушается и не плавится при нагревании до 3000 °С. На воздухе же при нагревании выше 500 °С он начинает медленно сгорать.

Стеклоуглерод получают путем карбонизации высокомолекулярных углеводородов. Обычно используются специальные терморезистивные полимеры, которым придают форму нужного изделия, а затем обжигают при температуре порядка 2000 °С в вакууме или инертной атмосфере газов в течение длительного времени. Российская промышленность производит три основные марки стеклоуглерода: СУ-850, СУ-2000 и СУ-2500 (число указывает рабочую температуру).. Изготавливаемые изделия имеют блестящую поверхность, стеклоподобный вид и раковистый излом. Из стеклоуглерода изготавливают тигли и электроды.

**Бороуглеродистые пленки** применяют для изготовления поверхностных сопротивлений различных типов. Пленки получают в результате пиролиза борорганических соединений, например  $B(C_4H_9)_3$  или  $B(C_3H_7)_3$ , они обладают малым температурным коэффициентом удельного сопротивления. Пиролитическая углеродная пленка является проводящим элементом резисторов БЛП (бороуглеродистые лакированные прецизионные), содержит небольшое количество бора (2...5%), что позволяет значительно снизить температурный коэффициент сопротивления и ЭДС шумов, имеет меньшее удельное сопротивление по сравнению с обычными углеродистыми. Лучшая стабильность параметров при работе под нагрузкой и при хранении достигается и тем, что у них более толстый слой углерода, более влагоустойчивое лаковое покрытие и размеры их больше, т. е. перегрев меньше. БЛП предназначены для использования в основном в измерительной аппаратуре в высокоточных электрических цепях постоянного, переменного и импульсного токов в качестве

элементов навесного монтажа. Резисторы неизолированные, т. е. не допускают касания своим корпусом шасси аппаратуры. Имеются два конструктивных варианта: с осевыми проволочными и с радиальными ленточными выводами.

### Композиционные проводящие материалы

**Композиционные проводящие материалы** — механическая смесь проводящего наполнителя с диэлектрической связкой. Путем изменения состава и характера распределения компонентов можно в достаточно широких пределах управлять электрическими свойствами таких материалов. Особенностью всех композиционных материалов являются 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 либо пастообразные полимерные композиции. В качестве связующего вещества в них используют различные синтетические смолы (эпоксидные, фенол-формальдегидные, кремнийорганические и др.), а токопроводящим наполнителем являются мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением на поверхность обеспечивается введением растворителей (ацетон, спирт и т. п.). Большую роль в формировании контактов между частицами металлов композиции играют внутренние напряжения, возникающие при отверждении в результате усадки из-за улетучивания

растворителя и полимеризации связующего вещества. Внутренние напряжения приводят к появлению контактного давления между частицами наполнителя, что обуславливает резкое уменьшение контактных сопротивлений.

Контакты используют для получения контактов между металлами, металлами и полупроводниками, создания электродов на диэлектриках, экранирования помещений и приборов от помех, для токопроводящих коммуникаций на диэлектрических подложках, в гибких волноводах и других изделиях электронной промышленности.

**Керметы** — металлодиэлектрические композиции с неорганическим связующим. Они предназначены для изготовления тонкопленочных резисторов. Существенным преимуществом керметных пленок является возможность варьирования их удельным сопротивлением в широких пределах. Наибольшее распространение получила микрокомпозиция Cr–SiO<sub>2</sub>, тонкие пленки которой изготавливают методом термического испарения и конденсации в вакууме с последующей термообработкой для стабилизации свойств. При термообработке за счет взаимодействия компонентов происходит вытеснение оксидной прослойки между зернами с образованием фазы Cr<sub>3</sub>Si.

В толстопленочных микросхемах используют резисторы, получаемые на основе композиции стекла с палладием и серебром. Для этой цели стекло размалывают в порошок до размера зерен 3...5 мкм, смешивают с порошком серебра и палладия, вспомогательной органической связкой и растворителем. Получаемую пасту наносят на керамическую подложку и спекают в обычной атмосфере. Удельное сопротивление пленок зависит от процентного содержания проводящих компонентов и режима спекания.

## Проводящие материалы на основе оксидов

Подавляющее большинство чистых оксидов металлов в нормальных условиях являются хорошими диэлектриками. Однако при неполном окислении (при нарушении стехиометрического состава за счет образования кислородных вакансий), а также при введении некоторых примесей проводимость оксидов резко повышается. Такие материалы можно использовать в качестве контактных и резистивных слоев. Наибольший практический интерес представляет двуокись олова. В радиоэлектронике она используется преимущественно в виде тонких пленок. Пленки получают различными способами: термическим вакуумным испарением и конденсацией с последующим отжигом на воздухе, окислением пленок металлического олова, осажденного на диэлектрическую подложку, реактивным катодным распылением или ионно-плазменным распылением и др. Оксидные пленки SnO<sub>2</sub> отличаются очень сильным сцеплением с керамической или стеклянной подложкой. Прочность сцепления достигает 20 МПа, что намного больше, чем у металлических пленок. Удельное сопротивление пленок зависит от степени нарушения стехиометрического состава и может составлять 10<sup>-5</sup> Ом·м. Нагрев пленок из SnO<sub>2</sub> выше 240 °С приводит к необратимому изменению сопротивления в результате более полного окисления. Вместе с тем пленки устойчивы ко многим химическим средам — разрушаются только плавиковой кислотой и кипящей щелочью. Тонкие слои двуокиси олова обладают также ценным оптическим свойством — высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной частях спектра.

Сочетание высокой оптической прозрачности и повышенной электрической проводимости пленок SnO<sub>2</sub> позволяет применять их в качестве проводящих покрытий на внутренних стенках стеклянных баллонов электровакуумных

приборов, электродов электролюминесцентных конденсаторов и жидкокристаллических индикаторов, передающих телевизионных трубок, преобразователей и усилителей изображения. Кроме двуокиси олова высокой электрической проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра обладают пленки окиси индия  $In_2O_3$ . Они имеют аналогичное применение.

### Контрольные вопросы

1. Приведите основные отличия в положениях классической и квантовой теорий электропроводности.
2. Что следует понимать под температурным коэффициентом удельного сопротивления?
3. Как объяснить увеличение удельного сопротивления в проводнике от температуры?
4. Как удельное сопротивление связано с химической чистотой и структурным совершенством металла?
5. Почему при соприкосновении двух различных металлов возникает контактная разность потенциалов?
6. Объясните суть явления сверхпроводимости.
7. Укажите критерии деления проводниковых материалов на низкоомные и высокоомные.
8. Какие металлы являются тугоплавкими? Каково их практическое применение?
9. Какие сплавы обладают высоким сопротивлением и где их используют?
10. Назовите примеры неметаллических проводящих материалов и оцените их специализированное назначение.

## Полупроводниковые материалы

### 15.1. Классификация полупроводниковых материалов

Полупроводниковые свойства характерны для разных веществ, имеющих существенные различия в строении и химическом составе (рис. 15.1). Их общим качеством является значительная зависимость электрических свойств от присутствия, типа и количества примесей и от небольших внешних энергетических воздействий.

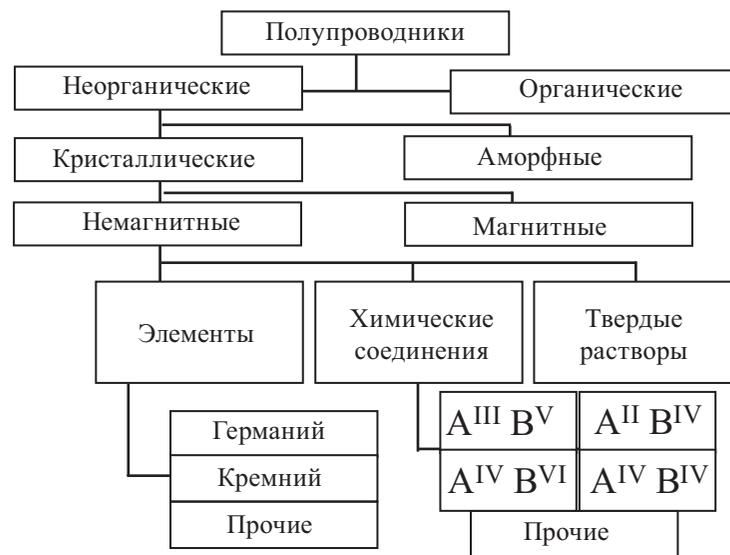


Рис. 15.1. Классификация полупроводников по составу, структуре и свойствам

Полупроводниками являются 12 химических элементов: кремний, олово (серое) германий, сера, селен, теллур, йод, бор, углерод (графит), фосфор, сурьма, мышьяк. Такие полупроводники иногда называют простыми, или элементарными.

Для кремния и германия наиболее отработаны технологические процессы получения чистых материалов, выращивания монокристаллов и изготовления из них широкой номенклатуры приборов.

В зависимости от степени чистоты полупроводники разделяются на собственные и примесные. Собственный полупроводник или полупроводник типа *i* (от английского слова *intrinsic* — собственный, внутренний), не содержит примесных атомов другой валентности, влияющих на его электропроводность. В реальных условиях в кристаллической решетке полупроводника всегда существует незначительное количество примесей, однако ими можно пренебречь. Чистые кремний, германий, селен и другие химические элементы, обладающие полупроводниковыми свойствами, являются собственными полупроводниками.

Значительное количество полупроводниковых неорганических соединений могут состоять из двух, трех и большего числа элементов, например  $\text{InSb}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{ZnSiAs}_2$ ,  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuGe}_2\text{P}_8$ . Кристаллическая структура многих соединений характеризуется тетраэдрической координацией атомов, как это имеет место в решетке алмаза. Такие полупроводниковые соединения получили название алмазоподобных полупроводников. Среди них наибольший научный и практический интерес представляют бинарные соединения типа  $A_{\text{III}}B_{\text{V}}$  и  $A_{\text{II}}B_{\text{VI}}$ , которые в настоящее время являются важнейшими материалами полупроводниковой оптоэлектроники. В таких соединениях путем изменения состава можно плавно и в широких пределах управлять важнейшими свойствами полупроводников, в частности, шириной запрещенной зоны и подвижностью носителей заряда. Это открывает

дополнительные возможности для оптимизации параметров полупроводниковых приборов, позволяет добиться лучшего согласования физических характеристик различных компонентов электронной аппаратуры.

Для изготовления полупроводниковых приборов используют как монокристаллы, так и поликристаллические материалы. Монокристаллы представляют собой простые системы, с более совершенным строением, чем поликристаллические материалы. Они наиболее глубоко изучены, физические явления в них лучше поддаются расчетам, и они обеспечивают большую надежность и идентичность параметров полупроводниковых приборов.

Свойства аморфных, органических и магнитных полупроводников изучены пока недостаточно, хотя практическая значимость этих веществ непрерывно возрастает. В частности в органических материалах полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, которая позволяет изготавливать рабочие элементы в виде гибких лент и волокон.

Из полупроводников производят выпрямители, усилители и генераторы. Полупроводниковые системы используются для преобразования различных видов энергии в энергию электрического тока с высокими значениями коэффициента преобразования. Примерами полупроводниковых преобразователей могут служить солнечные батареи и термоэлектрические генераторы. В последние годы особое значение приобрели жидкокристаллические полупроводники, которые используются в устройствах вывода информации.

Новый этап развития электроники — этап миниатюризации радиоэлектронной аппаратуры — начался в 1949 году, когда в США был изготовлен первый полупроводниковый прибор (транзистор). Дальнейшее развитие электроники твердого тела позволило перейти от отдельных дискретных полупроводниковых приборов к созданию и массовому производству интегрированных схем и узлов радиоэлектронной

аппаратуры. Это направление техники называется микроэлектроникой. Все элементы, интегрированные в одну функциональную микросхему и получаемые в едином технологическом процессе, нераздельно связаны и электрически соединены между собой. Развитие микроэлектроники позволило резко повысить надежность и экономичность радиоэлектронной аппаратуры и уменьшить габариты. Уже в 60-х годах были созданы интегральные схемы, которые содержали до 100 элементов на одном полупроводниковом кристалле. В 70-х годах появились большие интегральные схемы, содержащие в одном кристалле уже до 104 элементов при размере элемента от 3 до 100 мкм. В конце 70-х годов были созданы сверхбольшие интегральные схемы, содержащие до 106 элементов на одном кристалле при размерах элементов от 1 до 3 мкм.

Исследования показали, что размеры элементов нельзя уменьшать беспрестанно. Предельным размером их является значение 0,2 мкм. Таким образом, существуют физические пределы развития интегральной микроэлектроники. Поэтому параллельно с интегральной микроэлектроникой в 80-е годы прошлого столетия начала развиваться функциональная электроника, позволяющая реализовать определенные функции аппаратуры без применения стандартных базовых элементов (диодов, резисторов, транзисторов, конденсаторов), базируясь непосредственно на физических явлениях в твердом теле.

В начале 90-х годов прошлого века зародилось также новое направление электроники — нанoeлектроника. В основе нанотехнологии лежит размещение нужных атомов в определенных местах, что позволяет создавать приборы с неизвестными до сих пор свойствами.

## 15.2. Электропроводность полупроводников

### Собственные полупроводники

**Собственные полупроводники** — химически чистые (концентрация примесей чужеродных атомов порядка 0,001%) полупроводники. В них концентрация свободных носителей тока определяется только температурой и собственной, присущей только данному полупроводнику, шириной запрещенной зоны  $\Delta E$ .

Так же, как и в металлах, электрический ток в полупроводниках связан с дрейфом носителей зарядов. Для химических элементов, обладающих полупроводниковыми свойствами, характерна кристаллическая решетка, образованная ковалентными связями, осуществляемыми парой электронов, общих для двух атомов, образующих связь. В отличие от проводников, в которых обобществленные электроны свободно перемещаются между атомами, образуя «электронный газ», обобществленные электроны в полупроводнике не могут свободно перемещаться, а локализируются вблизи своих атомов.

Рассмотрим в качестве примера собственного полупроводника типичный электронный полупроводник — химически чистый кремний Si. Он является элементом 4-й группы таблицы Менделеева. Следовательно, атом кремния имеет на внешней оболочке четыре валентных электрона. Когда атомы кремния сближаются между собой, то между ними возникает ковалентная химическая связь, в результате чего образуется твердое тело. Вокруг каждого из атомов кроме четырех собственных электронов вращаются еще четыре соседних электрона. Вследствие этого вокруг каждого атома образуются прочные электронные оболочки, состоящие из восьми обобществленных валентных электронов (рис. 15.2).

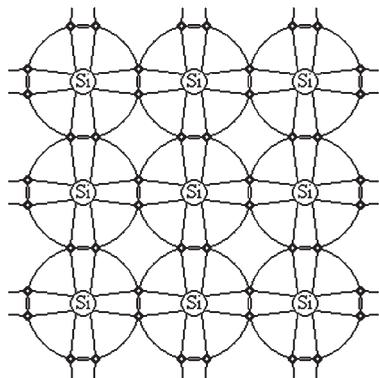


Рис. 15.2. Плоская модель кристаллической решетки чистого кремния

Такая связь характеризуется очень высокой прочностью. Чтобы освободить электрон из такой связи, требуется определенная энергия. В связи с этим чистые полупроводники при 0 К и отсутствии внешних энергетических воздействий ведут себя, как диэлектрики. В собственном полупроводнике при температуре абсолютного нуля валентная зона полностью заполнена электронами, а зона проводимости абсолютно свободна. Поэтому собственный полупроводник и ведет себя, как идеальный диэлектрик.

Если кристаллической решетке сообщить некоторое дополнительное количество энергии, например, путем нагрева, света или радиоактивного облучения, то электрон может разорвать и покинуть ковалентную связь. Электрон превращается в свободный носитель  $n$  отрицательного электрического заряда (от латинского *negative* — отрицательный). Таким образом, появляется вероятность того, что некоторые электроны окажутся в зоне проводимости. Чем выше будет температура, тем больше вероятность перехода электронов на свободные уровни. В результате ухода электрона ковалентная связь становится дефектной — в ней не будет хватать

одного электрона с отрицательным зарядом. В результате образуется «вакантное» место  $p$  (от латинского *positive* — положительный), которое может занять один из валентных электронов соседней связи. При этом вакантное место  $p$  перемещается к другому атому. Перемещение вакантного места  $p$  внутри кристаллической решетки принято рассматривать как перемещение некоторой квазичастицы, обладающей положительным зарядом. Такая квазичастица называется дыркой. Величина положительного заряда квазичастицы равна заряду электрона. На самом деле в этом случае движутся только электроны, но их эстафетное перескакивание с атома на атом можно формально описать как движение одной дырки, перемещающейся в направлении, обратном направлению движения электронов, т. е. в направлении поля. Таким образом, в собственном полупроводнике под действием внешней энергии всегда возникает (генерируется) пара носителей зарядов — электрон  $\bar{e}$  и дырка  $p$ . Двигаясь хаотически, свободные электроны могут занимать вакантные места в ковалентных связях. При этом прекращает свое существование пара носителей заряда — электрон и дырка. Это явление называют рекомбинацией.

В равновесном состоянии генерация и рекомбинация протекают с одинаковой скоростью, поэтому в полупроводнике устанавливается собственная концентрация электронов, обозначаемая  $n_i$ , и собственная концентрация дырок, обозначаемая  $p_i$ . Поскольку электроны и дырки генерируются попарно, то в собственном полупроводнике выполняется условие  $n_i = p_i$ . При комнатной температуре в кремнии  $n_i = p_i = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , а в германии  $n_i = p_i = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . С увеличением температуры собственные концентрации электронов и дырок растут по экспоненциальному закону:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (15.1)$$

где  $\Delta E$  — ширина запрещенной зоны;  $\gamma_0$  — постоянная величина;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура, К.

Таким образом, проводимость собственных полупроводников увеличивается, а сопротивление уменьшается с ростом температуры по экспоненциальному закону (рис. 15.3).

Когда внешнее электрическое поле отсутствует, электроны проводимости и дырки движутся хаотически. При включении поля на хаотическое движение накладывается упорядоченное движение: электронов — против поля, а дырок — в направлении поля. Оба движения — и дырок, и электронов — приводят к переносу заряда вдоль кристалла. Следовательно, собственная электропроводность обусловлена как бы носителями двух зарядов — отрицательными электронами и положительными дырками.

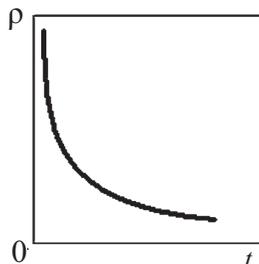


Рис. 15.3. Температурная зависимость удельного электросопротивления полупроводников

Удельная электропроводность в чистом полупроводнике будет складываться из электронной и дырочной проводимостей:

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_p = q \cdot n \langle U_n \rangle + \langle U_p \rangle, \quad (15.2)$$

где  $q$  — заряд электрона;  $n$  — концентрация свободных электронов, равная в чистом полупроводнике концентрации свободных дырок;  $\langle U_n \rangle$  и  $\langle U_p \rangle$  — соответственно средние подвижности электронов и дырок.

**Подвижность** — скорость носителей тока при напряженности внешнего поля, равной 1 В/м.

Свободные носители заряда — электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне — получили название собственных носителей тока, а обусловленная ими проводимость — собственной проводимости полупроводника. При достаточно высокой температуре собственная проводимость наблюдается во всех без исключения полупроводниках. Однако в полупроводниках, содержащих примесь, электропроводность складывается из собственной проводимости и примесной, причем собственная проводимость при этом много меньше примесной проводимости.

### Примесная проводимость полупроводников

**Примесные полупроводники** — полупроводники, в кристаллическую решетку которых введены атомы примесей с валентностью, отличной от валентности основных атомов.

**Примесная проводимость** — электрическая проводимость, созданная введенной примесью.

Для большинства полупроводниковых приборов используют именно такие примесные полупроводники. У них концентрация носителей заряда, вызванных наличием примесей, значительно больше концентрации собственных носителей заряда. Такие полупроводники имеют достаточно широкую запрещенную зону, и ощутимая концентрация собственных носителей заряда появляется только при сравнительно высокой температуре.

В рабочем интервале температур поставщиками свободных носителей заряда являются примеси. Они могут либо поставлять электроны в зону проводимости полупроводника, либо принимать их с уровня его валентной зоны.

Под примесями в полупроводниковых химических соединениях понимают не только включения атомов посторонних элементов, но и избыточные по стехиометрическому составу

атомы элементов, входящих в химическую формулу самого соединения. Примесями также считают дефекты кристаллической решетки: вакансии, межузельные атомы или ионы, дислокации или сдвиги, возникающие при пластической деформации кристалла, микротрещины. Если примесные атомы находятся в узлах кристаллической решетки, то они называются примесями замещения, если в междоузлиях — примесями внедрения.

**Электронная проводимость** (полупроводники *n*-типа). Рассмотрим случай, когда атомы чистого полупроводника частично заменяются атомами примеси, валентность которой на единицу больше, чем валентность выбранного полупроводника. Например, атомы кремния заменяются пятивалентными атомами мышьяка. Для образования ковалентных связей с соседними атомами кремния атому мышьяка достаточно четырех электронов. Следовательно, пятый валентный электрон примеси оказывается как бы лишним и легко отщепляется от атома As за счет энергии теплового движения, образуя свободный странствующий электрон (рис. 15.4).

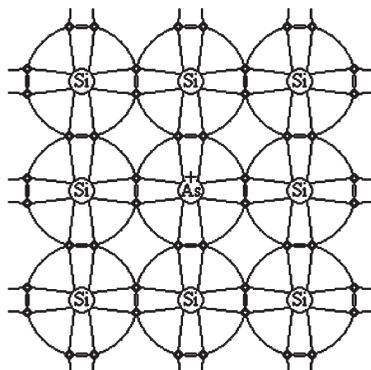


Рис. 15.4. Модель кристаллической решетки кремния с примесью мышьяка

Так как четыре валентных электрона кремния и мышьяка прочно связаны с кристаллической решеткой, то при достаточно низких температурах они не могут участвовать в проводимости кристалла. Проводимость такого полупроводника будет обусловлена в основном направленным движением свободных (лишних) электронов примеси.

Примеси искажают поле решетки, что приводит к возникновению на энергетической схеме полупроводника примесных (локальных) уровней, расположенных в запрещенной зоне кристалла вблизи дна зоны проводимости (рис. 15.5). В рассмотренном случае локальные зоны называются донорными уровнями, а атомы примеси — донорами. Проводимость кристалла объясняется тем, что атомы примеси уже за счет теплового движения переходят с локальных уровней в зону проводимости (рис. 15.5).

Этому процессу соответствует отщепление пятого валентного электрона от атома примеси. Следовательно, такой полупроводник обладает основным видом носителей тока — электронами примеси. Принято называть рассмотренный вид полупроводников полупроводниками *n*-типа.

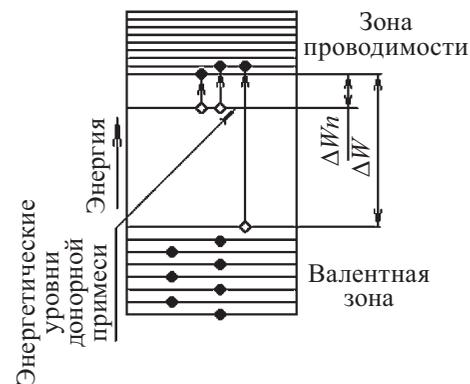


Рис. 15.5. Энергетическая диаграмма *n*-полупроводника

**Дырочная проводимость** (полупроводники *p*-типа).

Рассмотрим случай, когда валентность примеси на единицу меньше валентности основных атомов (например, четырехвалентные атомы кремния частично замещаются трехвалентными атомами Al). Кристаллическая решетка кремния с примесью алюминия изображена на рисунке 15.6.

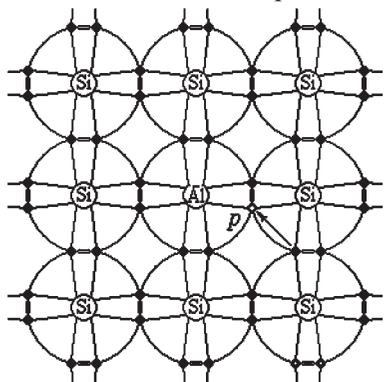


Рис. 15.6. Модель кристаллической решетки кремния с примесью алюминия

Трех валентных электронов атома алюминия недостаточно для образования ковалентных связей со всеми четырьмя соседями кремния. Поэтому одна из связей оказывается неуполноценной и представляет собой место, способное захватить электрон из соседней ковалентной связи. При переходе на это место электрона из соседних пар возникает дырка, которая будет перемещаться по кристаллу. В этом случае основным носителем тока будет дырка. Проводимость при этом называется дырочной, а атомы примеси — акцепторами. Полупроводники с дырочной проводимостью называются полупроводниками *p*-типа. Акцепторные уровни располагаются в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Образованию дырки отвечает переход электрона из валентной зоны на акцепторный уровень (рис. 15.7).

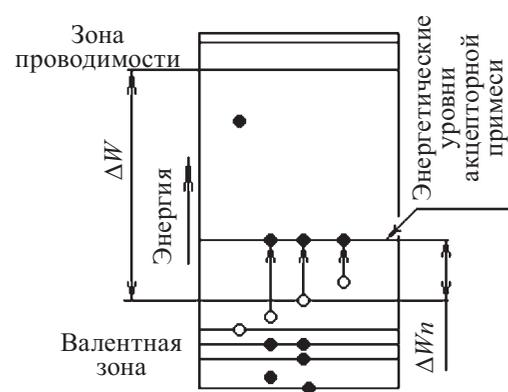


Рис. 15.7. Энергетическая диаграмма *p*-полупроводника

Таким образом, атомы примесей создают в запрещенной зоне полупроводника дополнительные примесные энергетические уровни. Эти примеси могут либо поставлять электроны в зону проводимости полупроводника, либо принимать их с уровней его валентной зоны. Примесная электропроводность требует для своего появления гораздо меньшей энергии (сотые и десятые доли электрон-вольта), чем для появления собственной электропроводности. Поэтому примесная электропроводность обнаруживается при более низкой температуре, чем собственная электропроводность полупроводника. Чем больше ширина запрещенной зоны, тем при большей температуре проявляется собственная электропроводность.

В полупроводнике могут одновременно содержаться донорные и акцепторные примеси. Такие полупроводники называются компенсированными.

### 15.3. Элементарные полупроводники

#### Кремний

Кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре (29,5% по массе) и по распространенности занимает среди элементов второе место после кислорода. Многочисленные соединения кремния входят в большинство горных пород и минералов. Наиболее распространенным соединением этого элемента является двуокись кремния  $\text{SiO}_2$ , которая встречается в основном в виде минерала кварца. В ряде месторождений чистота кварцевого песка достигает 99,9%. Кремний в свободном состоянии в природе не встречается. В элементарном виде он впервые был получен в 1811 году, т. е. намного раньше германия. Однако как материал полупроводниковой электроники кремний нашел широкое применение лишь во второй половине XX столетия после разработки эффективных методов его очистки.

Кремний образует темно-серые с металлическим блеском кристаллы, имеющие кубическую гранцентрированную решетку типа алмаза с периодом  $5,431 \text{ \AA}$ , плотностью  $2,33 \text{ г/см}^3$ . При очень высоких давлениях получена новая (по-видимому, гексагональная) модификация с плотностью  $2,55 \text{ г/см}^3$ . Кремний плавится при температуре  $1417 \text{ }^\circ\text{C}$ , кипит при  $2600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Кремний — хрупкий материал; заметная пластическая деформация начинается при температуре выше  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Меньшие, чем у германия, расстояния между атомами в решетке обуславливают более сильную ковалентную химическую связь и, как следствие этого, более широкую запрещенную зону. Ширина запрещенной зоны у кремния —  $1,12 \text{ эВ}$ , у германия —  $0,72 \text{ эВ}$ .

Кремний обладает сравнительно высокой температурой плавления и в расплавленном состоянии отличается высокой химической активностью. Поэтому возникают большие трудности с подбором тигельного материала при выращивании монокристаллов. Наиболее чистые материалы (кварц и графит), из которых обычно изготавливают лодочки и тигли, при высоких температурах взаимодействуют с кремнием. Плавление кремния сопровождается некоторым увеличением его плотности (примерно на 10%) и скачкообразным уменьшением удельного сопротивления (примерно в 30 раз). В расплавленном состоянии кремний имеет удельное сопротивление порядка  $10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{м}$  и ведет себя подобно жидким металлам, т. е. характеризуется малой подвижностью и высокой концентрацией носителей заряда.

В химическом отношении кристаллический кремний при комнатной температуре является относительно инертным веществом. Он нерастворим в воде, не реагирует со многими кислотами в любой концентрации. Хорошо растворяется лишь в смеси азотной и плавиковой кислот и в кипящих щелочах. Кремний устойчив на воздухе при нагревании до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , выше этой температуры начинает интенсивно окисляться с образованием  $\text{SiO}_2$ .

Исходным сырьем при получении кремния является  $\text{SiO}_2$ , из которого кремний восстанавливают углеродсодержащим материалом в электрических печах. Технический кремний представляет собой мелкокристаллический спек, содержащий около 1% примесей. Технология получения кремния полупроводниковой чистоты включает в себя следующие операции: 1) превращение технического кремния в легколетучее соединение, которое после очистки может быть легко восстановлено; 2) очистка соединения физическими и химическими методами; 3) восстановление соединения с выделением чистого кремния; 4) окончательная кристаллизационная очистка и выращивание монокристаллов.

В полупроводниковом производстве наибольшее распространение получил метод водородного восстановления трихлорсилана  $\text{SiHCl}_3$ , который получают обработкой измельченного технического кремния сухим хлористым водородом при температуре  $300\text{...}400\text{ }^\circ\text{C}$ :  $\text{Si} + 3\text{HCl} = \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ .

Трихлорсилан — жидкость с температурой кипения  $32\text{ }^\circ\text{C}$ . Поэтому он легко очищается методами экстракции, адсорбции и ректификации. Процесс водородного восстановления кремния осуществляется по схеме, изображенной на рисунке 15.8.

Пары очищенного хлорсилана потоком водорода доставляют от испарителя в камеру восстановления, в которой на специальных токопроводах расположены тонкие стержни-затравки из чистого кремния. Эти стержни нагреваются при пропускании по ним электрического тока до температуры  $1200\text{...}1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Осаждение выделяющегося кремния на затравках позволяет получать чистые поликристаллические стержни необходимого диаметра.

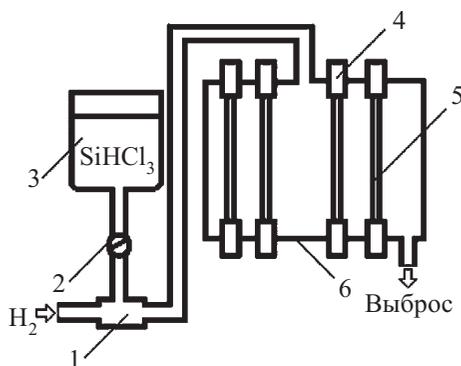


Рис. 15.8. Схема процесса получения кремния водородным восстановлением трихлорсилана: 1 — испаритель-смеситель; 2 — дозатор; 3 — емкость с чистым хлорсиланом; 4 — водоохлаждаемые токопроводы; 5 — кремниевые стержни-затравки; 6 — камера восстановления

Основная очистка кремния от примесей осуществляется химическими методами. Кристаллизационные методы имеют целью превратить поликристаллический кремний, полученный химическим путем, в монокристаллы с определенными электрофизическими свойствами.

Объемные монокристаллы кремния выращивают методами вытягивания из расплава и бестигельной зонной плавки. Первый метод применяется, как правило, для получения крупных монокристаллов с относительно небольшим удельным сопротивлением (менее  $2,5\text{ Ом}\cdot\text{м}$ ). Второй метод используется для получения высокоомных монокристаллов кремния (с удельным сопротивлением до  $200\text{ Ом}\cdot\text{м}$ ) с малым содержанием остаточных примесей, особенно кислорода.

Поликристаллический кремний, прошедший химическую очистку, помещают в тигель из оптического кварцевого стекла (рис. 15.9).

Разогрев тигля осуществляется индукционным путем или с помощью графитовых нагревателей сопротивления. Во избежание деформации тигля, вызываемой размягчением кварцевого стекла, его помещают в графитовый стакан, который одновременно способствует выравниванию теплового поля. Вытягивание производят со скоростью  $20\text{...}40\text{ мкм/с}$  в атмосфере инертного газа или в вакууме.

Кристаллы Si, полученные вытягиванием из расплава, содержат кислород в концентрации около  $10^{23}\text{...}10^{24}\text{ м}^{-3}$ . Легирующими примесями наиболее часто являются фосфор и бор, обладающие высокой растворимостью в кремнии. В промышленных условиях получают бездислокационные монокристаллы кремния диаметром до  $150\text{ мм}$  и длиной до одного метра с широким диапазоном номиналов удельного сопротивления.

Такие кристаллы электронного и дырочного кремния маркируются символами КЭФ и КДБ соответственно.

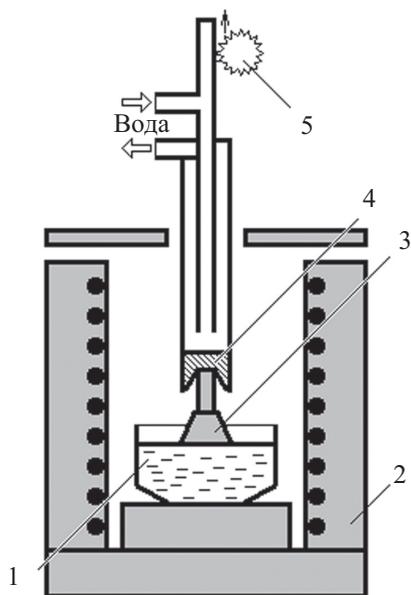


Рис. 15.9. Схема установки для вытягивания монокристаллов из расплава: 1 — тигель с расплавом; 2 — печь с нагревателями; 3 — затравка; 4 — шток для крепления затравки; 5 — механизм перемещения штока

Вертикальная бестигельная зонная плавка обеспечивает возможность кристаллизационной очистки кремния и получение кремния с малым содержанием кислорода и большим временем жизни неосновных носителей заряда. Схема бестигельной зонной установки показана на рисунке 15.10.

В этом методе узкая расплавленная зона удерживается между твердыми частями слитка за счет сил поверхностного натяжения. Наибольшая устойчивость расплавленной зоны обеспечивается при ее движении по кристаллу снизу вверх. Расплавление слитков осуществляют с помощью высокочастотного индуктора, как правило, работающего на частоте 5 МГц. Высокочастотный нагрев позволяет проводить

процесс бестигельной зонной плавки и в вакууме, и в атмосфере защитных газов. При плавке в вакууме наряду с оттеснением примеси в жидкую фазу происходит их испарение из расплава. Поэтому эффективная очистка от кислорода достигается даже после одного прохода жидкой зоны в вакууме.

Плавка в водороде используется в тех случаях, когда проводится легирование из газовой фазы (водород служит газом-носителем). В течение всего процесса бестигельной зонной плавки верхняя и нижняя части кристалла вращаются в разные стороны со скоростью около 30 об/мин.

Методом вертикальной бестигельной зонной плавки получают однородные кристаллы кремния диаметром 30..60 мм, а при применении усовершенствованных вариантов метода — до 150 мм.

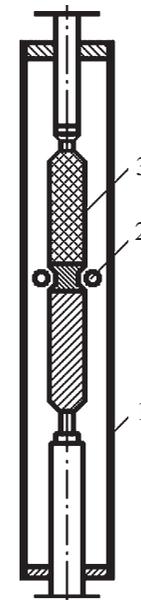


Рис. 15.10. Схема бестигельной зонной плавки: 1 — печь; 2 — индуктор; 3 — кремниевый слиток

## Германий

В 1886 году немецкий химик К. Винклер обнаружил в минеральном сырье новый элемент, который назвал германием. Природный германий представляет собой смесь пяти стабильных изотопов с массовыми числами 70, 72, 73, 74 и 76. Чистый германий обладает металлическим блеском, плотность твердого германия —  $5,33 \text{ г/см}^3$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); жидкого —  $5,56$  ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ); температура плавления  $937,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; кипения — около  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Подобно кремнию кристаллизуется в структуре алмаза, элементарная ячейка которого содержит восемь атомов; параметр элементарной ячейки —  $5,658 \text{ \AA}$ .

Кристаллический германий химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании на воздухе до температур выше 650 °С он окисляется с образованием двуокиси GeO<sub>2</sub>, являющейся смесью аморфной и гексагональной модификаций. Из-за нестабильности свойств собственный оксид на поверхности германия не может служить надежной защитой материала.

Его содержание в земной коре составляет около 7·10<sup>-4</sup>% по массе, что примерно равно природным запасам таких распространенных металлов, как олово и свинец. Однако получение германия в элементарном виде вызывает большие затруднения, так как минералы с большой концентрацией германия встречаются очень редко и не могут служить сырьем для производства полупроводников.

В настоящее время основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также германиевые концентраты, получаемые из медно-свинцово-цинковых руд. В результате химической переработки исходного сырья образуется тетрахлорид германия, который представляет собой жидкость с невысокой (83 °С) температурой кипения. Жидкость подвергают глубокой очистке, используя методы экстракции и ректификации. Затем очищенный тетрахлорид переводят в оксид по реакции:  $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$ .

Элементарный германий получают восстановлением оксида чистым водородом:  $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Процесс водородного восстановления проводят в электрических печах при температуре 650...700 °С с использованием графита в качестве тигельного материала. Заключительная стадия восстановительного процесса совмещается с плавлением образующегося порошка германия и направленной кристаллизацией расплава. Полученные поликристаллические слитки затем подвергают зонной плавке для получения германия особой чистоты или используют в качестве исходного

материала при выращивании легированных монокристаллов методом вытягивания из расплава.

Последним способом получают наиболее совершенные монокристаллы. Внутри герметичной стальной камеры создается вакуум порядка 10<sup>-4</sup> Па или защитная газовая среда (из водорода или аргона высокой чистоты). Монокристаллическая затравка, ориентированная в желательном кристаллографическом направлении, медленно вводится в расплав при постепенном опускании штока. Затравка выдерживается до оплавления с поверхности, затем ее, вращая, начинают медленно поднимать. Вследствие поверхностного натяжения расплав удерживается на затравке и поднимается за ней. Попадая в область низких температур над поверхностью тигля, расплав затвердевает, образуя одно целое с затравкой. Скорость вытягивания может изменяться в пределах 10<sup>-5</sup>...10<sup>-4</sup> м/с. Полученные таким способом монокристаллы германия имеют диаметр до 100 мм и более.

Одновременно с процессом вытягивания монокристаллов производят их легирование. Легирующие примеси вводятся непосредственно в расплав в строго контролируемых количествах. При введении сурьмы получают германий *n*-типа, акцепторной добавкой чаще всего является галлий. Соответственно, промышленные монокристаллы электронного и дырочного германия маркируются как ГЭС и ГДГ с числовым индексом, характеризующим значение удельного сопротивления, выражаемого в Ом·см.

Технология получения чистого германия проще, чем технология получения чистого кремния, поскольку германий имеет относительно невысокую температуру плавления, низкое давление насыщенного пара при этой температуре и в расплавленном состоянии не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом, что позволяет использовать их в качестве емкостей для проведения металлургических процессов.

## 15.4. Реализация структур на основе кремния и германия

Можно выделить следующие основные направления применения кремния.

**Для изготовления пластин**, являющихся подложками полупроводниковых приборов. С использованием кремниевых подложек создается около 95% всех полупроводниковых приборов. В настоящее время в мире освоено производство пластин кремния диаметром 300 мм и прорабатываются вопросы технологии пластин диаметром 450 мм.

**Создание эпитаксиальных слоев** из кремния с использованием планарной технологии. Эпитаксией называется ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). Кремний осаждают в виде моно- или поликристаллических тонких слоев, сохраняющих кристаллографическую ориентацию подложки, на объемные монокристаллы. В качестве подложек чаще используют монокристаллы кремния, сапфира (синтетические монокристаллы корунда, содержащие 0,0001% примесей), корунда. Эпитаксиальные слои как кремния, так и других полупроводников используют с целью уменьшения потерь полупроводниковых материалов в производстве.

Моно- или поликристаллические слои осаждают не на всю подложку, а в строго определенных местах, создавая, таким образом, структуру полупроводникового прибора или интегральной микросхемы. После завершения каждой технологической операции восстанавливается плоская форма поверхности пластины, что позволяет создавать достаточно сложную структуру, используя конечный набор технологических операций. Такая технология получила название планарной (от англ. *Planar* — плоский). Планарная

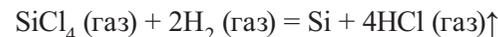
технология — набор технологических операций для изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем за счет образования их структур с одной стороны монокристаллической подложки.

В промышленности используется несколько технологий получения кремниевых эпитаксиальных слоев.

**Осаждение поликристаллического кремния** проводят путем термического разложения силана  $\text{SiH}_4$ . При этом получают плотную мелкозернистую структуру слоя при относительно невысоких температурах (700...1000 °С). Содержание остаточных примесей в пленках нелегированного поликристаллического кремния  $10^{18}$ ... $10^{20}$  м<sup>-3</sup>, а удельное электросопротивление  $10^4$ ... $10^6$  Ом·м. Это значение во многом превосходит удельное сопротивление нелегированного монокристаллического кремния, что можно объяснить влиянием границ между отдельными зернами.

Если под слой нелегированного монокристаллического кремния нанести слой его оксида  $\text{SiO}_2$ , являющегося диэлектриком, то такую систему можно использовать для создания надежной диэлектрической изоляции между элементами интегральных микросхем.

**Осаждение эпитаксиальных слоев монокристаллического кремния** обычно производят в процессе водородного восстановления тетрахлорида кремния:



Реакция протекает при температурах около 1200 °С в кварцевых реакторах. В качестве подложек используют монокристаллические пластины кремния, вырезанные из слитков и подвергнутые механической и химической полировке. Подложки расположены на графитовой подставке, нагреваемой токами высокой частоты (рис. 15.11).

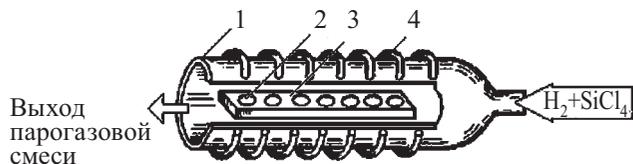


Рис. 15.11. Схема реактора для эпитаксиального наращивания кремния: 1 — корпус реактора; 2 — подложки; 3 — графитовая подставка; 4 — высокочастотный индуктор

Подложки предварительно протравливают в реакторе, добавляя пары хлороводорода в поток газа-носителя и получая таким образом неокисленную поверхность полупроводника. Скорость роста эпитаксиального слоя кремния в оптимальных режимах 15...20 нм/с. На практике используют слои толщиной от 2 до 20 мкм. Легирование слоев осуществляют из паров соединений, содержащих примесные элементы (например,  $PCl_3$ ,  $BBr_3$ ,  $AsH_3$ ).

Часто эпитаксиальные слои кремния осаждают на монокристаллические диэлектрические подложки из кварца ( $SiO_2$ ), сапфира ( $Al_2O_3$ ), шпинели ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ), оксида бериллия ( $BeO$ ).

**3. Получение кремниевых дискретных приборов,** которые составляют значительную долю в общем объеме выпуска изделий из полупроводниковых материалов. Из кремния изготавливают большинство стабилизаторов и тиристоров, выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, низкочастотные и высокочастотные, мощные и маломощные биполярные транзисторы, полевые транзисторы и фотоэлементы.

Поскольку кремний имеет более широкую запрещенную зону, чем германий, приборы на его основе могут работать при более высоких температурах — до 200 °С, а на основе германия — до 80 °С. Этот недостаток ограничивает области применения германия. На его основе выпускают как дискретные, так и планарные приборы различного назначения,

в первую очередь — диоды и транзисторы. Наибольшее распространение имеют выпрямительные плоскостные диоды и сплавные биполярные транзисторы.

Достаточно высокая подвижность носителей заряда германия дает возможность использовать его в датчиках Холла и других магниточувствительных приборах, а оптические свойства — для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз с большой светосилой (для инфракрасных лучей), оптических фильтров, модуляторов света и коротких радиоволн, а также счетчиков ядерных частиц.

### Контрольные вопросы

1. По каким признакам классифицируют полупроводниковые материалы?
2. Какие этапы развития прошла отрасль наибольшего применения полупроводников — электроника?
3. Что такое собственный полупроводник? Какими процессами в нем объясняется собственная электропроводность?
4. Какие полупроводники называются примесными?
5. Объясните принцип деления полупроводников на *n*-типа и *p*-типа.
6. Как изменяется проводимость собственных полупроводников с изменением температуры?
7. Где согласно зонной теории размещаются атомы донорной и акцепторной примесей?
8. Как электрические свойства германия и кремния связаны с шириной запрещенной зоны?
9. Опишите технологию получения кремния полупроводниковой чистоты.
10. Какими методами выращивают объемные монокристаллы полупроводниковых материалов?
11. Укажите основные направления применения кремния.
12. Как осаждают эпитаксиальные слои монокристаллического и поликристаллического кремния?

## Диэлектрические материалы

### 16.1. Классификация диэлектрических материалов

По агрегатному состоянию диэлектрики делят на три группы: газообразные, жидкие и твердые.

По химическому составу — на органические и неорганические.

По строению диэлектрические материалы подразделяют на нейтральные (неполярные), дипольные (полярные) и ионные. Нейтральными являются диэлектрики, молекулы которых имеют симметричное строение, в них центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в отсутствие внешнего электрического поля совпадают, и дипольный момент молекул равен нулю. Например молекулы  $O_2$ ,  $CO_2$ , полиэтилена. Полярные молекулы обладают дипольным моментом, так как центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают. Примером являются молекулы воды, аммиака, поливинилхлорида. Ионные диэлектрики состоят из молекул, имеющих ионное строение, например кварц, слюда, каменная соль и корунд ( $Al_2O_3$ ).

По назначению диэлектрические материалы можно разделить на электроизоляционные материалы (пассивные) и активные диэлектрики. Пассивными считаются диэлектрики, сохраняющие стабильность электрических свойств при внешних энергетических воздействиях. Активные — диэлектрики, электрические свойства которых можно изменять с помощью внешних энергетических воздействий.

### 16.2. Поляризация диэлектриков

Основным процессом, возникающим в проводниковых и полупроводниковых материалах при воздействии внешнего электрического поля, является протекание тока. В диэлектрике главным процессом, происходящим под действием электрического поля, является поляризация. **Поляризация** — незначительное смещение, или ориентация связанных зарядов в диэлектрике, приводящее к возникновению внутреннего электрического поля, направленного противоположно внешнему.

Существует два вида поляризации: мгновенная и замедленная.

Мгновенная поляризация характеризуется очень малым временем установления ( $10^{-17} \dots 10^{-15}$  с), упругим смещением частиц и отсутствием рассеяния энергии в виде тепла. Мгновенная поляризация может быть: электронной — упругое смещение и деформация электронных оболочек атомов, молекул и ионов (рис. 16.1, а); дипольной — ориентация диполей по направлению внешнего электрического поля (рис. 16.1, б) и ионной — упругим смещением ионов на расстоянии, меньшем постоянной решетки (рис. 16.1, в).

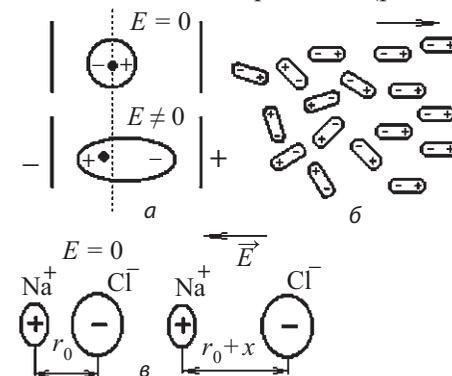


Рис. 16.1. Виды мгновенной поляризации: а — электронная; б — дипольная; в — ионная

Диэлектрик, обладающий указанными видами поляризации, может быть представлен идеальным конденсатором без потерь. В таком конденсаторе ток опережает напряжение на 90 градусов (рис. 16.2, а).

Замедленная (ее называют также тепловой, или релаксационной) поляризация имеет большой период установления, характеризуется неупругим смещением частиц и потерями энергии, приводящими к нагреву диэлектрика. При релаксационной поляризации наблюдается запаздывание в установлении равновесия частиц диэлектрика по отношению к внешнему электрическому полю.

Различают несколько видов замедленной поляризации.

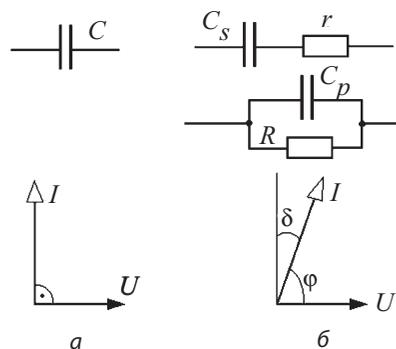


Рис. 16.2. Схема замещения диэлектрика без потерь (а) и с потерями (б)

**Электронно-релаксационная** характерна для твердых материалов, имеющих дефекты в строении, например, анионные вакансии или примесные ионы, способные захватывать электроны. Этот вид поляризации имеет существенное значение для технических керамик на основе оксидов титана, циркония, ниобия, тантала.

**Дипольно-релаксационная поляризация** аналогична дипольной — также происходит преимущественная

ориентация диполей по направлению внешнего электрического поля. Отличие заключается в запаздывании (релаксации) относительно времени изменения электрического поля. При снятии электрического поля диполи не моментально возвращаются в исходное положение, а спустя некоторое время вследствие теплового колебания. Время, за которое поляризация уменьшается в  $e$  раз, т. е. приблизительно в 2,7 раза ( $e$  — основание натуральных логарифмов), называется временем релаксации. Такая поляризация присуща, например, полярным органическим или элементоорганическим полимерам, в которых под действием поля происходит определенное упорядочение полярных радикалов или более крупных частей макромолекул — сегментов.

Ионно-релаксационная поляризация характерна для диэлектриков с ионным типом строения кристаллической решетки, например неорганические стекла, электротехнический фарфор, ситаллы, мусковит, микалекс. В них возможно существование слабо связанных с решеткой ионов, чаще находящихся в междоузлиях или вблизи структурных дефектов. В отсутствие внешнего электрического поля они хаотически перемещаются в различных направлениях на расстояния, превышающие размеры ионов, но не превышающие параметров решетки. Под действием электрического поля перемещение ионов становится упорядоченным и направленным в основном в сторону поля. Для перемещения ионов требуется определенное время, что и объясняет запаздывание поляризации.

Диэлектрик, обладающий релаксационными видами поляризации, в схеме замещения может быть представлен в виде последовательно или параллельно включенных идеального конденсатора и активного сопротивления (рис. 16.2, б). В такой схеме ток опережает напряжение на угол  $\phi$ , меньший 90°. Угол, дополняющий угол  $\phi$  до 90°, обозначается

$\delta$  и называется углом диэлектрических потерь. В технике принято использовать не сам угол  $\delta$ , а безразмерную относительную величину — тангенс этого угла  $\operatorname{tg}\delta$  (тангенс дельта).

Помимо рассмотренных видов поляризации в диэлектрике могут наблюдаться следующие виды поляризации, связанные с потерей электрической энергии.

**Миграционная** (или структурная) **поляризация** обусловлена неоднородностью структуры диэлектрика, наличием включений и отдельных слоев, обладающих проводниковыми или полупроводниковыми свойствами.

**Самопроизвольная** (спонтанная) **поляризация** характерна для группы твердых диэлектриков с ионной структурой. Особенности их строения приводят к возникновению электрического момента в каждой элементарной кристаллической ячейке. Моменты группы соседних ячеек выстраиваются параллельно друг другу вследствие энергетической выгоды такого процесса, и в диэлектриках возникают отдельные области (домены), обладающие электрическим моментом еще в отсутствие внешнего поля. Ориентация электрических моментов в разных доменах различная, и результирующий момент равен нулю. Под действием внешнего электрического поля происходит преимущественная ориентация моментов доменов в направлении поля, и возникает очень сильная поляризация диэлектрика. Вещества, обладающие самопроизвольной поляризацией, называются сегнетоэлектриками, так как у сегнетовой соли этот процесс ярко выражен и был обнаружен впервые.

Технические диэлектрики обладают, как правило, не одним, а одновременно несколькими видами поляризации.

Если процесс поляризации происходит без потерь энергии, то его характеризуют значением относительной диэлектрической проницаемости.

Относительная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  — отношение емкости конденсатора с данным диэлектриком к емкости конденсатора тех же размеров с вакуумом между пластинами:

$$\varepsilon = C / C_0, \quad (16.1)$$

где  $C$  — емкость конденсатора с данным диэлектриком,  $C_0$  — емкость конденсатора с вакуумом.

Если поляризация сопровождается рассеиванием энергии, вызывающим нагрев диэлектрика, ее дополнительно характеризуют углом диэлектрических потерь  $\delta$  или тангенсом этого угла  $\operatorname{tg}\delta$ .

### 16.3. Электропроводность диэлектрических материалов

Если поместить диэлектрик в постоянное электрическое поле, в нем может наблюдаться протекание постоянного тока, названного током сквозной проводимости  $I_{ск}$ . Кроме того, в короткие промежутки времени после включения и выключения напряжения в материале текут токи, вызванные различными видами поляризации. Сумма токов, вызванных различными видами поляризации, называется током адсорбции  $I_{аб}$ . У большинства диэлектриков время существования тока адсорбции не превышает долей секунды, но в некоторых случаях оно может достигать десятков секунд и больше (рис. 16.3).

Практически измерить поляризационные токи трудно, поэтому сопротивление изоляции обычно рассчитывают как частное от деления напряжения на величину тока, измеренную через 1 мин. после включения напряжения.

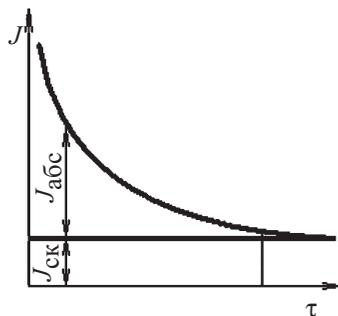


Рис. 16.3. Зависимость тока  $J$  в диэлектрике от времени воздействия  $\tau$  постоянного электрического поля

При длительном нахождении твердых и жидких диэлектриков под напряжением сквозной ток через них с течением времени уменьшается или увеличивается. Если ток с течением времени уменьшается, то электропроводность материала была в большой степени обусловлена ионами посторонних примесей, которые нейтрализовались вблизи электродов, и диэлектрик очистился. Увеличение тока со временем происходит в случае участия в нем зарядов, являющихся структурными элементами самого материала, и в случае протекания в диэлектрике необратимого процесса электрического старения, способного привести к разрушению диэлектрика, т. е. его пробой.

Для оценки электропроводностей диэлектриков пользуются значениями удельного объемного сопротивления и удельного поверхностного сопротивления.

Удельное объемное сопротивление — это сопротивление куба диэлектрического материала с ребром единичной длины, если ток проходит через две его противоположные грани. Удельное объемное сопротивление плоского образца при однородном электрическом поле:

$$\rho_v = R_v \cdot S / h, \tag{16.2}$$

где  $R_v$  — объемное сопротивление образца, Ом;  $S$  — площадь электрода,  $m^2$ ;  $h$  — толщина образца, м. В системе СИ удельное объемное сопротивление выражают в Ом · м.

Удельное поверхностное сопротивление — сопротивление квадрата диэлектрика со стороной единичной длины, если ток проходит через две противоположные стороны этого квадрата:

$$\rho_s = R_s \cdot a / b, \tag{16.3}$$

где  $R_s$  — поверхностное сопротивление образца материала между параллельно поставленными электродами шириной  $a$ , отстоящими друг от друга на расстоянии  $b$ . В системе СИ удельное поверхностное сопротивление измеряют в омах.

Полное сопротивление твердого диэлектрика рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{R_v \cdot R_s}{R_v + R_s}. \tag{16.4}$$

### 16.4. Пробой диэлектриков

Если напряженность электрического поля, в котором находится диэлектрик, превысит некоторое критическое значение, то материал теряет изоляционные свойства. Это явление называется **пробоем диэлектрика**.

Напряжение, при котором происходит пробой диэлектрического материала, называется пробивным, а соответствующее значение напряженности поля — электрической прочностью диэлектрика. Пробивное напряжение обозначается  $U_{пр}$  и измеряется чаще всего в киловольтах.

Электрическая прочность определяется величиной пробивного напряжения, отнесенного к толщине диэлектрика  $h$  в месте пробоя:

$$E_{\text{пр}} = U_{\text{пр}} / h. \quad (16.5)$$

В системе СИ электрическая прочность выражается в вольтах, деленных на метры (В/м), практически же пользуются другой размерностью — киловольтами, деленными на миллиметры (кВ/мм) или на сантиметры (кВ/см).

Причинами пробоя могут быть не только электрические процессы, но также тепловые и химические явления в диэлектриках, возникающие под действием электрического поля.

## 16.5. Пассивные диэлектрики

### Полимерные материалы

#### Неполярные полимеры

Неполярные полимеры характеризуются отсутствием дипольного момента у мономера, малыми диэлектрическими потерями и термопластичными свойствами. Основными материалами этой группы являются полиэтилен, полипропилен и фторорганические полимеры.

**Полиэтилен** (рис. 16.4, *a*). Получают из мономера этилена  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ . Различают полиэтилен низкого (получают при давлении 0,3...0,6 МПа, температуре около 80 °С), среднего (получают при давлении 3...7 МПа, температуре от 160 до 275 °С) и высокого давления (до 300 МПа и температуре около 200 °С).

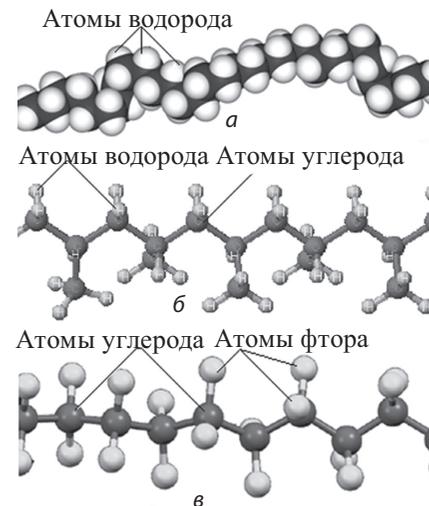


Рис. 16.4. Структурные схемы полиэтилена (*a*), полипропилена (*б*) и политетрафторэтилена (*в*)

Из полиэтилена получают пористые (вспененные) материалы путем введения веществ, способных при нагреве разлагаться с выделением газов. Пористый полиэтилен имеет очень низкую плотность (0,4...0,5 г/см<sup>3</sup>), малую диэлектрическую проницаемость (1,4...1,5), что важно при использовании его в радиочастотной электрической изоляции. Дает возможность значительно уменьшить вес изоляции и диэлектрическую проницаемость довести до заданной величины.

На воздухе, при освещении и особенно при длительном нагревании полиэтилен «стареет», снижая механическую прочность. Для предотвращения процесса вводят антиокислители.

**Полипропилен** (мономерное звено  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{CH}_2$ ). Имеет близкие к полиэтилену электроизоляционные свойства. Применяют в силовых конденсаторах (рис. 16.4, *б*).

**Полиизобутилен** (мономер  $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ ). Очень эластичное вещество, обладающее значительной липкостью, холодоустойчивостью, малой влагопроницаемостью. При низкой степени полимеризации является вязкой жидкостью. Число звеньев может достигать до 400 000. Применяют для изготовления изоляций.

**Политетрафторэтилен** (мономер  $\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2$ , рис. 16.4, в). В нашей стране выпускается под названием фторопласт-4 (фторлон-4), цифра указывает на число атомов фтора в мономере. За рубежом название материала — тефлон (даифлон). Имеет очень высокую для органического вещества теплоустойчивость ( $300^\circ\text{C}$ ) и химическую стойкость (превосходит золото и платину). Взаимодействует только с расплавленными щелочными металлами, фтором и трифторидом хлора при повышенной температуре. Причиной такого поведения являются высокая энергия связи  $\text{C}-\text{F}$  и экранизирующее влияние атомов  $\text{F}$  на связи между атомами  $\text{C}$ . Фторопласт-4 негорюч, негигроскопичен и не смачивается водой и другими жидкостями.

Обладает лучшими электроизоляционными свойствами из известных диэлектриков: Его  $\epsilon$  в диапазоне частот от 50 до 1010 Гц составляет 1,9...2,2;  $\text{tg}\delta = 0,0001...0,0003$ , удельное сопротивление —  $10^6$  Ом·м.

### Полярные полимеры

Вследствие полярности молекул обладают сильной дипольно-релаксационной поляризацией, высокими диэлектрическими потерями и пониженными электроизоляционными свойствами, особенно на высоких частотах. Наиболее широко используются следующие полярные полимеры.

**Поливинилхлорид** (ПВХ, рис. 16.5, а) — имеющий мономер (газ)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$ , т. е. этилен, у которого атом  $\text{H}$  замещен на атом хлора. Это жесткий и негибкий материал.

Для придания эластичности к ПВХ добавляют пластификаторы — органические полярные жидкости с высокой точкой кипения. Они ослабляют взаимодействие между молекулярными цепями диэлектрика, и макромолекулы начинают перемещаться друг относительно друга. ПВХ стоек к действию воды, щелочей, разбавленных кислот, нефтепродуктов. Применяют для изоляции проводов, защитных оболочек кабелей.

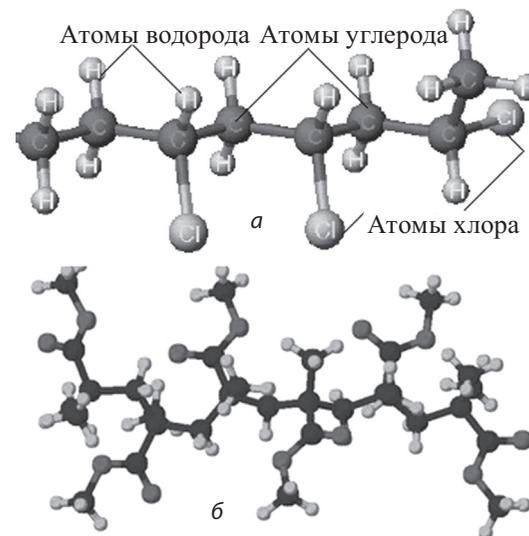


Рис. 16.5. Структура поливинилхлорида (а) и полиметилметакрилата (б)

**Полиакрилаты** (мономер  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{COOH}$ ). Наиболее распространенный из этих материалов — полиметилметакрилат (рис. 16.5, б) — полимер метилового эфира метакриловой кислоты, известен под названиями «органическое стекло», «плексиглас» и др. Прозрачный бесцветный материал, широко применяется как конструкционный.

**Полиуретаны** — полимеры, в цепочках молекул которых между углеводородными остатками располагаются группы —NHCOO-. Полиуретаны применяют для эмалирования проводов, они удобны при монтаже, поскольку их можно паять без снятия эмали, более теплостойки, чем провода лакированные, но уступают проводам с полиэфирной изоляцией.

### Пластические массы (пластмассы)

Предназначены для изготовления изделий методом горячего прессования или литья под давлением и состоят из:

- связующего вещества (полимеры или искусственные смолы);
- наполнителя (порошкообразного, волокнистого, листового);
- пластификатора, увеличивающего пластичность, морозостойкость, облегчающего получение изделий;
- антиоксиданта, увеличивающего срок службы пластмассы;
- красителя, придающего пластмассе определенную окраску.

В качестве связующего наиболее широко используют следующие смолы.

**Фенолоформальдегидные смолы** — производят, нагревая в закрытом реакторе в присутствии катализатора водный раствор фенола и формальдегида. Могут изготавливаться как термореактивными, так и термопластичными. Если при смолообразовании на один моль фенола приходится не менее одного моля формальдегида и используется щелочной катализатор (аммиак для смол электроизоляционного назначения), получается термореактивная смола, так называемый бакелит. Он обладает высокой механической прочностью, малоэластичен. Отрицательным свойством бакелита является склонность к трекингу (образованию на его поверхности проводящих электрический ток следов при воздействии

электрических разрядов). Применяют для пропитки дерева, других материалов, в частности при изготовлении слоистых пластиков — гетинакса, текстолита.

Если при варке смолы на 1 моль фенола приходится менее 1 моля формальдегида и используется кислотный катализатор (например, соляная кислота), то получится термопластичная смола типа новолока. Он широко используется для изготовления пластических масс, так как после нагрева сохраняет плавкость и растворимость.

**Полиэфирные смолы** — продукты поликонденсации различных спиртов и кислот (или их ангидридов).

**Глифталевые смолы** — продукт поликонденсации трехатомного спирта и фталевого ангидрида (продукт окисления нафталина), термореактивны, но для запекания требуют более высокой температуры, чем бакелит (более 140 °С). Преимуществом глифталя перед бакелитом являются более высокие эластичность, клейкость, стойкость к тепловому старению и трекингостойкость.

**Полиэтилентерефталат** — термопластичная смола, обладает значительной механической прочностью и высокой температурой размягчения (около 200 °С). При повышении температуры на воздухе заметно окисляется. Применяется для изготовления волокон, гибких пленок, эмалированных проводов. В России смола производится под названием лавсан, за рубежом — майлар, хостафан, терен, дакрон и др.

**Эпоксидные смолы** — характеризуются наличием в их молекуле эпоксидных групп («колец»). В зависимости от типа отвердителя отверждение может производиться либо при нагреве (обычно до 80...150 °С), либо при комнатной температуре (холодное отверждение). Отверждение может производиться без внешнего давления, что упрощает технологический процесс, либо при повышенном давлении. В последнем случае электрическая изоляция обладает более высокой электрической прочностью.

## Кремнийорганические смолы (полиорганосилоксаны, силоксаны)

Основа строения молекулы — группировка чередующихся атомов кремния и кислорода, названная силоксановой. Связь Si–O более прочна, чем связь C–C, но менее прочна, чем C–F во фторорганических соединениях, что и определяет более высокую теплостойкость кремнийорганических соединений по сравнению с большинством органических полимеров. Полиорганосилоксаны могут иметь линейное строение и термопластичные свойства и образовывать пространственные структуры, становясь термореактивными. Обладают высокими электроизоляционными свойствами даже при повышенной температуре, что позволяет использовать их в композиции с теплостойкими неорганическими материалами (слюда, стекловолокно, асбест) в виде миканитов, стеклолакотканей.

### Слоистые пластики

Представляют собой пропитанные смолами слои бумаги (гетинакс), хлопчатобумажной ткани (текстолит), стеклоткани (стеклотекстолит).

Прочная и теплостойкая пропиточная бумага при изготовлении гетинакса в пропиточной машине разматывается с рулона, проходит через ванну с суспензией фенолформальдегидных смол, поднимается в сушильную шахту и через валики наматывается на приемный механизм. При сушке вода испаряется, бумага нарезается листами требуемого формата, собирается пачками нужной толщины и укладывается между стальными плитами гидравлического пресса. При изготовлении фольгированного гетинакса электролитическая фольга укладывается с одной или двух сторон. Плиты подогреваются горячим паром, пропускаемым через каналы, просверленные в них. Рабочий режим прессования: давление 1 Мпа, температура 160...165 °С, время выдержки под

давлением от 2 до 5 мин. на каждый миллиметр толщины. По окончании прессования пакет охлаждают до 60 °С, пропуская через каналы вместо горячего пара холодную воду.

Слоистое строение приводит к анизотропии свойств. Например, удельное объемное сопротивление вдоль слоев в 50...100 раз ниже, чем поперек, электрическая прочность вдоль слоев в 5...8 раз ниже, чем поперек. Характеризуется низким значением тангенса угла диэлектрических потерь.

В соответствии с ГОСТ 2718 листовой электротехнический гетинакс выпускается различных марок, обозначаемых римскими цифрами I, V, X. Как электроизоляционный материал применяется в условиях нормальной относительной влажности воздуха и в трансформаторном масле: марок I и X — при напряжении ниже 1000 В, марки V — при напряжении свыше 1000 В и частоте тока до 106 Гц.

**Текстолит электротехнический листовой** — слоистый материал, полученный методом горячего прессования хлопчатобумажных тканей, пропитанных термореактивным связующим на основе фенолформальдегидной смолы. Обладает высокой прочностью при сжатии и повышенной ударной вязкостью, прекрасно подвергается механической обработке сверлением, резанием, штамповкой, поэтому он широко применяется при изготовлении деталей, нагруженных знакопеременными электрическими и механическими нагрузками или работающих при трении (втулки, кулачки и т. п.).

Как электроизоляционный материал текстолит применяется для работы в трансформаторном масле и на воздухе в условиях нормальной относительной влажности окружающей среды при частоте тока 50 Гц. Длительно допустимая рабочая температура от –65 °С до +105 °С.

**Стеклотекстолит** превосходит текстолит по механическим свойствам, теплостойкости, стойкости к действию агрессивных сред и практически не ухудшает своих

свойств при эксплуатации на воздухе в течение 20 и более лет. Наиболее широко применяемой в электротехнической промышленности является марка СТЭФ, выпускается на основе стеклоткани средней плотности и модифицированной эпоксидной смолы по ГОСТ 12652–74. Марка СТЭФ имеет класс нагревостойкости 155 °С, обладает высокими диэлектрическими и прочностными свойствами при сравнительно невысокой стоимости и предназначена для работы в трансформаторном масле и на открытом воздухе при нормальной или повышенной влажности. Используется для изготовления изоляционных деталей, применяемых в электродвигателях, трансформаторах, шкафах управления и других низко- и высоковольтных электрических машинах и аппаратах, в аппаратуре электротранспорта (локомотивах поездов, троллейбусах, трамваях).

## Резины

Резины применяют в производстве электрических проводов и кабелей в качестве электроизоляционных материалов (электроизоляционные резины) или защитных покрытий (шланговые резины).

Основой любой резины является каучук. Применяют натуральный каучук, получаемый из млечного сока гевеи, и искусственный — из продуктов переработки нефти.

**Натуральный каучук** является полимерным углеводородом с двойными связями состава  $(C_5H_8)_n$ . Чистый каучук практически неполярен, он имеет удельное электрическое сопротивление  $10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ,  $\varepsilon = 2,4$  и  $\text{tg } \delta = 0,002$ .

Для устранения низкой нагревостойкости и морозостойкости каучук подвергают вулканизации, т. е. нагреву с введением в него серы. При этом происходят частичный разрыв двойных связей и сшивание макромолекул каучука атомами серы. Вулканизация приводит к повышению механической прочности и стойкости к растворителям.

При введении 1...3% серы получают мягкую резину, обладающую высокой эластичностью, 30...35% — твердую резину (эбонит), с высокой стойкостью к ударным нагрузкам. Недостатками эбонита, ограничивающими его применение в электротехнике, являются малая теплостойкость и снижение поверхностного электрического сопротивления под действием света вследствие окисления свободной серы и образования ее электропроводящих соединений. Такие соединения необходимо удалять промыванием поверхности эбонитовых деталей нашатырным спиртом. Содержащиеся в резине остатки серы, не связанной химически с каучуком, оказывает вредное влияние на медь (образуется сернистая медь). Поэтому резиновую изоляцию непосредственно на медную жилу не наносят, медь покрывают разделителем, например оловом, или используют тиурамтовую резину, т. е. вместо серы при вулканизации применяют тиурамоорганическое сернистое соединение. Тиурамтовая резина не содержит свободной серы, выдерживает нагревание до +65 °С. На алюминий резину можно наносить непосредственно.

**Бутадиеновый каучук** — синтетический диэлектрик, получают путем полимеризации газообразного углеводорода бутадиена (дивинила) в присутствии катализатора металлического натрия. По составу близок к натуральному каучуку, применяют в качестве электрической изоляции, если тщательно удаляют остатки катализатора. При нагреве до 200...300 °С (без добавки вулканизирующих веществ) дополнительно полимеризуется в результате частичного разрыва двойных связей и переходит в эскапон. Эскапон по свойствам близок к эбониту, но более теплостойкий и мало подвержен действию кислот и органических растворителей, неполярен, имеет высокие электроизоляционные свойства:  $\rho = 10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ,  $\varepsilon = 2,7...3,0$  и  $\text{tg } \delta = 5 \cdot 10^{-4}$ .

Эскапон применяют для изготовления ряда электроизоляционных материалов — лаков, лакотканей, компаундов.

## Стекла

Стекла — это неорганические изотропные псевдоаморфные твердые вещества. Диэлектрические свойства проявляют лишь стекла на основе оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Наибольшее распространение вследствие высокой химической устойчивости, дешевизны и доступности сырьевых компонентов получили силикатные стекла (на основе  $\text{SiO}_2$ ). По наличию в составе щелочных металлов стекла делятся на бесщелочные, малощелочные и щелочные.

Электрические свойства сильно зависят от состава. При нормальной температуре для различных технических стекол удельное электрическое сопротивление —  $10^6 \dots 10^{15}$  Ом·м, относительная диэлектрическая проницаемость — 3,8...16,2, тангенс угла диэлектрических потерь —  $2 \cdot 10^{-4} \dots 0,01$ . Удельное сопротивление уменьшается с введением в стекло оксидов щелочных металлов с наличием ионов Na или K. При воздействии на щелочное стекло постоянного напряжения происходит электролиз, который наблюдается в виде отложений у катода щелочного металла. Присутствие в составе стекла двух щелочных металлов увеличивает  $\rho$  и уменьшает  $\text{tg}\delta$ . Электрическая прочность стекол при электрическом пробое мало зависит от их состава. Решающее влияние на  $E_{\text{пр}}$  оказывают воздушные включения — пузырьки в толще стекла.

В электровакуумной технике широко применяются платиновые, молибденовые, вольфрамовые электровакуумные стекла, название которых происходит по равенству температурного коэффициента линейного расширения  $\alpha$  стекла и указанного металла.

По химическому составу электровакуумные стекла относятся к группе боросиликатных ( $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ) или

алюмосиликатных ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ) с добавками щелочных оксидов. У них  $\alpha$  растет с увеличением содержания щелочного металла.

Изоляционные стекла являются щелочными силикатными. Из них изготовляют герметизированные выводы в металлические корпуса различных приборов (конденсаторов, диодов, транзисторов и др.).

Из цветных стекол делают светофильтры, эмали, глазури.

Кварцевое стекло находит широкое применение благодаря сочетанию высокой механической прочности с малым температурным коэффициентом линейного расширения, что обеспечивает высокую стойкость к тепловым импульсам. Высокая теплостойкость и химическая инертность позволяют использовать кварцевое стекло в технологии производства чистых веществ, например полупроводниковых материалов. Из него изготавливают реакторы, ампулы, лодочки, тигли.

## Ситаллы

**Ситаллы** — стеклокристаллические материалы, получаемые стимулированной кристаллизацией стекол специального состава. Занимают промежуточное положение между обычными стеклами и керамикой. Название происходит от слов «силикат» и «кристалл», поскольку первые стеклокристаллические материалы были получены на основе закристаллизованных силикатных стекол. За рубежом ситаллы называют пирокерамами от греческих слов «пирос» — огонь и «керамикос» — глиняный.

Ситаллы получают введением в состав стекол, склонных к кристаллизации, добавок веществ, дающих зародыши кристаллизации. Таким путем удастся стимулировать процесс кристаллизации стекла по всему объему изделия и получить материал с однородной микрокристаллической структурой.

Содержание кристаллической фазы к окончанию процесса кристаллизации достигает 95%, размеры оптимально развитых кристаллов — от 0,05 до 1 мкм. Стеклофаза распределена между кристаллами в виде тонких прослоек, скрепляющих сами кристаллы. Изменение размеров изделий при кристаллизации не превышает 1...2%. Закристаллизованные участки значительно легче растворяются в плавиковой кислоте, нежели примыкающие к ним стеклообразные области, поэтому травлением можно получать в изделиях отверстия и выемки.

Ситаллы — плотные материалы от белого до коричневого цвета, обладающие повышенной механической прочностью и химической стойкостью, высокими диэлектрическими и температурными свойствами, что дает возможность применять их для многих приборов электронной техники, работающих в широком диапазоне частот. Удельное объемное сопротивление — 108...1012 Ом·м, тангенс угла диэлектрических потерь  $(10...800) \cdot 10^{-4}$  при частоте 10 Гц.

По техническому назначению ситаллы делят на установочные и конденсаторные. Установочные ситаллы используются в качестве подложек гибридных интегральных микросхем и пассивных дискретных элементов (например в тонкопленочных резисторах). Достоинством ситалловых конденсаторов является повышенная электрическая прочность по сравнению с керамическими конденсаторами.

## Керамические материалы

**Керамика** — поликристаллические искусственные материалы, полученные спеканием порошков тугоплавких неорганических соединений.

Керамический материал состоит из кристаллической, стекловидной и газовой фаз. Кристаллическую фазу образуют химическое соединение или их твердые растворы. Основные свойства керамики — диэлектрическая

проницаемость, диэлектрические потери, температурный коэффициент линейного расширения, механическая прочность — в основном зависят от нее. Стекловидная фаза — прослойки стекла, связывающие кристаллическую фазу, от ее количества зависят технологические свойства керамики (температура спекания, степень пластичности при формировании). От нее зависят также плотность, степень пористости и гигроскопичность материала. Некоторые виды радиокерамики не содержат этой фазы. Газовая фаза (газы в закрытых порах) приводит к снижению механической и электрической прочности. Ее количество зависит от способа переработки массы.

Преимуществами керамики являются: возможность получения заранее заданных характеристик путем изменения состава массы и технологии производства; высокая теплостойкость; отсутствие у большинства материалов гигроскопичности; хорошие электрические характеристики при достаточной механической прочности; стабильность характеристик и надежность; стойкость к воздействию излучения высокой энергии, развитию плесени и поражению насекомыми.

В ГОСТ 20419 «Материалы керамические электротехнические. Классификация и технические требования» дана классификация материалов в зависимости от основной кристаллической фазы, содержания оксида алюминия и свойств материалов. В электротехнике применяют глиноземистые материалы с массовой долей  $Al_2O_3$  от 50 до 99%, пористые материалы на основе алюмосиликатов магния, бария, кальция, материалы на основе титаната бария, станната (станнат — соль) и цирконата кальция и другие.

Керамические материалы по техническому назначению делят на установочные и конденсаторные.

Установочную керамику применяют для изготовления изоляторов и конструкционных деталей; опорных, проходных,

подвесных, антенных изоляторов радиоустройств, подложек интегральных микросхем, ламповых панелей, внутривольтовых изоляторов, корпусов резисторов, каркасов индуктивных катушек, оснований электрических печей.

Конденсаторная керамика идет на изготовление свыше 50% всех конденсаторов.

По электрическим свойствам установочную и конденсаторную керамику подразделяют на низкочастотную и высокочастотную. Из низкочастотных установочных материалов наиболее распространен изоляторный фарфор. Сырьем для его изготовления служат специальные сорта глины, кварцевый песок и щелочной полевой шпат. При обжиге глина теряет кристаллизационную воду и, взаимодействуя с кварцем, образует основную кристаллическую фазу — муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Промежутки между кристаллическими зернами заполняются стекловидной фазой, возникающей за счет расплавления полевого шпата. Из-за большого содержания щелочных оксидов в стеклофазе материал обладает значительными диэлектрическими потерями, поэтому не применяется на высоких частотах.

Промежуточное положение между высокочастотными и низкочастотными диэлектриками занимает радиофарфор. Улучшение его электрических свойств по сравнению с изоляционным фарфором достигается путем введения в состав исходной шихты окиси бария, резко снижающей диэлектрические потери и проводимость стекловидной фазы.

Дальнейшим усовершенствованием радиофарфора является ультрафарфор, относящийся к группе материалов с высоким содержанием глинозема (более 80%).

Ультрафарфор является высокочастотным диэлектриком, в котором сочетаются низкие диэлектрические потери с высокой механической прочностью и удовлетворительными для промышленного производства технологическими параметрами. Такое сочетание свойств во многом объясняется

наличием в нем бариевого стекла, которое, с одной стороны, способствует улучшению электрических свойств материала, а с другой — ускоряет спекание, образуя жидкую фазу в процессе обжига. В результате удается получить плотную керамику при относительно невысоких температурах спекания (1360...1370 °C).

Спектр керамических электротехнических материалов постоянно расширяется. В последние годы большое внимание уделяется созданию нанокерамических материалов, в частности из них получены изоляторы для вакуумных дугогасительных камер, электроннооптические преобразователи в приборах ночного видения.

## 16.6. Активные диэлектрики

### Сегнетоэлектрики

**Сегнетоэлектрики** — диэлектрики, обладающие самопроизвольной поляризацией в отсутствие внешнего электрического поля. При небольшом изменении приложенного электрического поля происходит существенное изменение поляризации вещества, которые обнаруживаются по току, возникающему в некоторой цепи, присоединенной к электродам кристалла. Таким образом, сегнетоэлектрики — материалы, способные изменять сопротивление при наложении электрического поля.

В большинстве своем они являются сложными оксидами, наиболее типичные представители сегнетоэлектриков — титанаты бария, стронция, свинца. Особенностью их строения является нарушение кубической симметрии в расположении заряженных частиц при температурах ниже определенных значений. Такая температура получила название точки Кюри. Нарушение симметрии приводит к появлению электрического момента у элементарной ячейки

и образованию доменной структуры (рис. 16.6). Разбиение на домены уменьшает электростатическую энергию сегнетоэлектрика. Установлено, что линейные размеры доменов составляют от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  см.

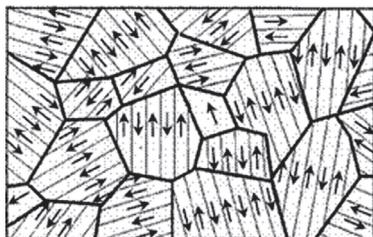


Рис. 16.6. Схема расположения доменов в кристалле сегнетоэлектрика

Характерными признаками сегнетоэлектриков являются:

- сверхвысокие значения диэлектрической проницаемости, зависящие от внешнего электрического поля;
- потеря свойств выше некоторой температуры  $T_k$ , называемой температурой перехода (Кюри). В окрестности  $T_k$  диэлектрическая проницаемость резко возрастает до больших значений;
- нелинейная зависимость поляризации от напряженности электрического поля (рис. 16.7).

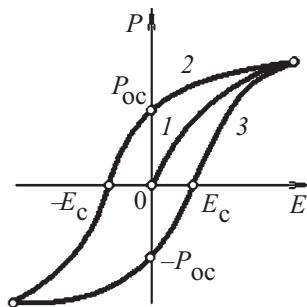


Рис. 16.7. Основная кривая поляризации сегнетоэлектрика (1) и петля гистерезиса (2, 3)

Кривую 1 называют основной кривой поляризации сегнетоэлектрика (кривая заряда сегнетоэлектрического конденсатора). При увеличении напряженности внешнего поля разрастаются домены с преимущественной ориентацией, у которых вектор спонтанной поляризации образует наименьший угол с направлением поля. При некоторой напряженности поля все домены оказываются ориентированными по полю. Наступает состояние технического насыщения. В монокристаллах состояние технического насыщения соответствует однодоменному состоянию.

Если в поляризованном до насыщения образце уменьшить напряженность поля до нуля, то поляризация в ноль не обратится, а примет некоторое остаточное значение  $P_{ос}$ . При воздействии полем противоположной полярности поляризация быстро уменьшается и при некоторой напряженности  $E_c$  поля изменяет свое направление. Дальнейшее увеличение напряженности поля переводит образец в состояние технического насыщения. Отсюда следует, что переполяризация сегнетоэлектрика в переменных полях сопровождается диэлектрическим гистерезисом. Напряженность поля  $E_c$ , при которой поляризация проходит через ноль, называется коэрцитивной силой.

Причиной диэлектрического гистерезиса являются необратимое смещение доменных границ под действием поля и затраты энергии на ориентацию доменов, что приводит к дополнительным диэлектрическим потерям. Площадь гистерезисной петли пропорциональна энергии, рассеиваемой в диэлектрике за один период. Вследствие потерь на гистерезис сегнетоэлектрики характеризуются значительным тангенсом угла диэлектрических потерь  $\sim 0,1$ .

Использование сегнетоэлектриков в технических целях постоянно возрастает. Можно выделить несколько основных направлений их применения:

- изготовление низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью, имеющих малые размеры;
- для диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств;
- сегнетоэлектрики с прямоугольной петлей гистерезиса могут использоваться в счетно-вычислительной технике в качестве ячеек памяти;
- для модуляции и преобразования лазерного излучения.

### Пьезоэлектрики

Различают прямой и обратный пьезоэлектрический эффекты.

**Прямой пьезоэлектрический эффект** — поляризация диэлектрика под действием механических напряжений (рис. 16.8). Это явление было открыто братьями Кюри в 1880 году. Возникающий на каждой из поверхностей диэлектрика электрический заряд линейно зависит от механических усилий. Коэффициент пропорциональности называется пьезомодулем, он равен заряду, возникающему на единице поверхности пьезоэлектрика при приложении к нему единицы давления. Значение пьезомодуля используемых в практике пьезоэлектриков — около  $10^{-10}$  Кл/Н.

Пьезоэлектрический эффект обратим. При обратном эффекте происходит линейное изменение размеров диэлектрика при изменении напряженности электрического поля.

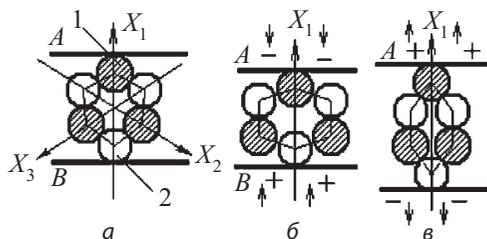


Рис. 16.8. Принцип работы пьезоэлектрика

Пьезомодули прямого и обратного пьезоэффектов для одного и того же материала равны между собой, что доказывается в термодинамике.

Деформация пьезоэлектрика зависит от направления электрического поля и меняет знак при изменении направления последнего. При приложении к пьезоэлектрику синусоидального электрического поля у него возникают синусоидальные деформации той же частоты.

Пьезоэффект наблюдается лишь в веществах с гетерополярной химической связью, т. е. пьезоэлектриками могут быть либо ионные, либо сильнополярные диэлектрики. Кроме того, структура диэлектрика должна быть несимметричной, иначе деформация вызывает симметричное смещение положительных и отрицательных зарядов, и электрический момент не возникает. Пьезоэлектриками могут быть лишь вещества с высоким удельным электрическим сопротивлением, поскольку в проводящих средах поляризация быстро компенсируется свободными носителями заряда. Но любой диэлектрик обладает некоторым током утечки, поэтому применение пьезоэффекта связано с быстропротекающими процессами.

Известно более тысячи веществ, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, среди них все сегнетоэлектрики. Практическое применение находит ограниченный круг материалов. Среди них монокристаллический кварц — полиморфная модификация двуокиси кремния. Выше температуры  $573\text{ }^{\circ}\text{C}$  изменяется тип структуры, и пьезосвойства исчезают.

Также широко применяется сегнетоэлектрическая керамика. В обычном состоянии она изотропна и не проявляет пьезоактивности вследствие хаотического расположения отдельных кристаллических зерен и деления их на домены с различным направлением спонтанной поляризации. После воздействия сильного электрического поля происходит

преимущественная ориентация электрических моментов доменов в одном направлении. Она сохраняется после снятия поля, и материал становится текстурированным.

Для придания пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектрические кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  переводят в монокристаллическое состояние путем отжига в сильном электрическом поле при температуре несколько ниже точки Кюри.

Для создания мощных ультразвуковых излучателей в широком диапазоне частот используют твердые растворы  $\text{PbZrO}_3$ – $\text{PbTiO}_3$  (цирконат-титанат свинца, или, сокращенно, ЦТС). Такие ультразвуковые генераторы применяют в гидроакустике, дефектоскопии, механической обработке материалов, в химической промышленности для ускорения различных процессов (эмульсификаторы, полимеризаторы, стерилизаторы) и в полупроводниковой технологии для эффективной отмытки и обезжиривания полупроводниковых пластин с помощью ультразвуковой ванны.

Из пьезокерамики делают малогабаритные микрофоны, телефоны, высокочастотные громкоговорители, слуховые аппараты, детонаторы для оружия, устройства розжига в газовых системах, используют в качестве датчиков давления, деформации, ускорения и вибрации. Двойное преобразование энергии (электрической в механическую и наоборот) используется в работе пьезорезонансных фильтров, линий задержки и пьезотрансформаторов.

### Пироэлектрики

**Пироэлектрики** — диэлектрики, в которых происходит изменение спонтанной поляризации при изменении температуры.

Если температура диэлектрика не меняется, его спонтанный электрический момент скомпенсирован свободными зарядами противоположного знака заряженных частиц из окружающей атмосферы. Компенсация происходит вследствие

электропроводности или адсорбции заряженных частиц. Изменение спонтанной поляризации приводит к освобождению заряда на поверхности диэлектрика, и в замкнутой цепи возникает электрический ток.

Изменение спонтанной поляризации при изменении температуры происходит вследствие нарушения упорядоченности в расположении элементарных дипольных моментов (первичный, или истинный, пироэффект), а также из-за изменения линейных размеров диэлектрика и связанной с этим пьезоэлектрической поляризации (вторичный пироэффект).

Пироэлектрическими свойствами обладают все сегнетоэлектрические материалы и некоторые линейные диэлектрики (например турмалин, сульфат лития). У линейных пироэлектриков направление спонтанной поляризации не может изменяться с помощью внешнего электрического поля. Сегнетоэлектрики проявляют пироэлектрические свойства только в монокристаллическом состоянии, т. е. когда электрические моменты всех доменов направлены одинаково. В поликристаллическом образце суммарная поляризация равна нулю, и пироэффект отсутствует. Получение монокристаллического сегнетоэлектрика происходит при выдержке его в постоянном электрическом поле при температуре немного ниже точки Кюри.

Пироэффект в сегнетоэлектриках применяют в тепловых датчиках и приемниках лучистой энергии, предназначенных, в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения, в сенсорных устройствах различного назначения, датчиках теплотермических приборов.

### Контрольные вопросы

1. По каким признакам и на какие группы делят диэлектрические материалы?
2. Что такое поляризация диэлектрика, и какие существуют виды поляризации?

3. Что такое относительная диэлектрическая проницаемость, и какую поляризацию она характеризует?
4. При какой поляризации учитывают тангенс угла диэлектрических потерь, и как его рассчитывают?
5. Какими параметрами оценивают электропроводность диэлектриков?
6. Назовите основные виды органических и неорганических пассивных диэлектриков.
7. Чем активные диэлектрики отличаются от пассивных?
8. В чем сходство и различие сегнето-, пиро- и пьезо-электриков?

## Глава 17

# Электротехнические наноматериалы

Разработка и исследование электротехнических наноматериалов направлены на уменьшение размеров, улучшение характеристик и использование новых свойств получаемых из них изделий. При переходе от микро- к наноразмерам частиц вещества качественно меняются свойства материалов. Наночастицы, т. е. частицы, имеющие размеры от 1 до 100 нанометров, как правило, обладают совершенно другими физическими и химическими свойствами, отличными от свойств более крупных объектов из того же материала и от свойств отдельных атомов. Это происходит потому, что при размерах частиц, сравнимых с их длиной волны, в частицах возникают новые режимы передачи тепла и энергии, т. е. начинают преобладать квантовые явления. Иногда эти явления становятся паразитными. Например работа классического транзистора при уменьшении размеров начинает мешать туннелированию носителей заряда. Но чаще квантовые эффекты носят положительный характер.

Для ряда металлов (Al, Ag, Au, Gd и др.) наблюдается уменьшение параметров решетки при уменьшении диаметра наночастиц (рис. 17.1). Значение межатомных расстояний снижается с уменьшением размера частиц и составляет 90% значения компактного металла для частиц размером 1 нм.

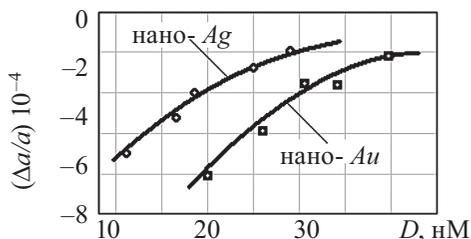


Рисунок.17.1. Относительное изменение периода решетки  $\Delta a/a$  в зависимости от диаметра  $D$  наночастиц золота Au и серебра Ag

Наночастицы размером менее 10 нм обладают избыточной энергией, высокой химической активностью и могут использоваться в качестве катализатора. Частицы размером около 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации, приводящие к образованию групп наночастиц, и в реакции с другими химическими элементами, обуславливающие получение веществ с новыми свойствами. Избыточная энергия таких объектов определяется в первую очередь нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов.

С уменьшением размера частиц температура плавления металлов может понижаться на несколько сотен градусов. Например,  $T_{пл}$  «компактного» золота составляет 1340 К, а при переходе к частицам размером 2 нм температура плавления понижается на 1000 К (рис. 17.2).

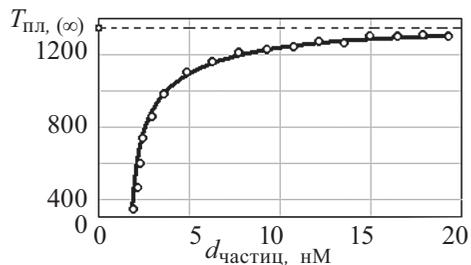


Рис. 17.2. Зависимость температуры плавления золота от размера частиц: точки — экспериментальные данные; сплошная линия — расчетные значения

Некоторые наноматериалы с уменьшением длины света становятся прозрачными, что позволило создать оптические фильтры из непрозрачных материалов, например кремния.

### Проводниковые наноматериалы

В развитии проводниковых наноматериалов наблюдаются две основные тенденции: создание и отработка технологии получения объемных нанопроводов и нанесение плоских слоев проводящих наноматериалов на гибкие диэлектрические подложки.

Объемные нанопровода (рис. 17.3) могут быть полыми (нанотрубки) или сплошными (наностержни). Полые провода изготавливают из углерода. Нанотрубка представляет собой гигантскую молекулу с диаметром около 1 нанометра и длиной несколько десятков микрон. В стенках трубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников. Синтез нанотрубок, обладающих повышенной стабильностью и устойчивостью по сравнению с трубками других диаметров, был осуществлен в 1996 году. Диаметр таких трубок составил 1,36 нм, они обладают металлическим типом проводимости. Помимо однослойной производят также многослойные нанотрубки углерода, отличающиеся от однослойной разнообразием форм и конфигураций. У них среднее расстояние между соседними слоями, как и в графите, равно 0,34 нм.

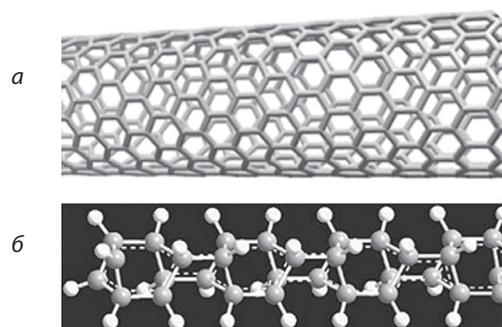


Рис. 17.3. Нанотрубки (а) и наностержни (б) (модели составлены в графической программе Chem3D)

Удельное электрическое сопротивление углеродных нанотрубок удалось непосредственно измерить только в 1996 году. Измерение проводили четырехконтактным способом: на полированную поверхность оксида кремния в вакууме наносили золотые полоски. В промежутки между ними напыляли нанотрубки длиной 2...3 мкм. Затем на одну из выбранных для измерения нанотрубок наносили четыре вольфрамовых проводника толщиной 80 нм. Каждый из вольфрамовых проводников имел контакт с одной из золотых полосок. Расстояние между контактами на нанотрубке составляло от 0,3 до 1 мкм. Результаты прямого измерения показали, что удельное сопротивление нанотрубок может изменяться в значительных пределах — от  $5,1 \cdot 10^{-8}$  до  $8 \cdot 10^{-2}$  Ом·м. Минимальное значение на порядок ниже, чем у графита. Большая часть нанотрубок обладает металлической проводимостью, а меньшая проявляет свойства полупроводника с шириной запрещенной зоны от 0,1 до 0,3 эВ.

В настоящее время разрабатывают технологии получения углеродных нанотрубок, заполненных проводящим

или сверхпроводящим материалом. Это дало бы возможность перейти к производству наноэлектронных приборов, размеры которых будут на один или два порядка меньше ныне существующих.

Однако очищать, распутывать, выпрямлять, сортировать нанотрубки, собирать из них цепи сложно и дорого. Проще оказалось работать с нанопроводами. Для разных целей изготавливают кремниевые или металлические моно- или многослойные нанопровода из золота, меди или марганца. Нанопровода диаметром 12 нм можно использовать для оптических и электромагнитных систем, включая сенсоры и солнечные батареи.

Основными методами изготовления являются подвешивание или напыление. В первом методе тонкий обычный провод подвешивают в вакуумной камере и уменьшают его толщину либо травлением, либо обстреливая его высокоэнергетичными частицами, либо вытягивая его из расплава. Во втором методе напыленные нанопровода образуются на подложке, например, в виде ряда атомов металла на непроводящей поверхности. Затем производят лазерную абляцию атомов нанопроводов, т. е. унос вещества с поверхности твердого тела под воздействием излучения.

Нанесение проводниковых наноматериалов на подложки из тонких пластин или пленок диэлектриков позволяет создать эластичные проводники. Например, созданные на полимерной подложке нанопроводники из серебра имеют более высокую проводимость, чем углеродные нанотрубки, и они биосовместимы, т. е. могут безопасно использоваться в гибких биомедицинских электронных устройствах. Их получают химическим синтезом в растворе, что способствует недорогому массовому производству. В электронике могут применяться для изготовления гибких дисплеев и смарт-ткани.

## Полупроводниковые наноматериалы

В последние годы бурно развивается нанoeлектроника, принципиальным отличием которой является использование квантовых эффектов. Ее основные направления — уменьшение размеров изделий, увеличение их быстродействия и массовость производства.

В 2015 году корпорация *INTEL* начала выпускать чипы на основе 14-нанометрового производственного процесса, готовясь перейти на 10-нанометровый процесс в конце 2015-го или начале 2016 года. Эти размеры имеет самый маленький элемент схемы, вытравливаемой на каждом чипе, а чем меньше размеры элементов, тем быстрее работает процессор и тем меньше он потребляет электроэнергию.

Гордон Мур, один из основателей *INTEL*, в 1965 году обнаружил закономерность: плотность размещения транзисторов удваивается примерно через каждые два года, что позволяет делать процессоры все более быстрыми и дешевыми. Но когда размеры транзисторов станут сравнимы с размерами атомов, задачи, связанные с утечками тока и управлением энергопотреблением, заметно усложнятся. Одним из физических ограничений на миниатюризацию электронных схем является принцип Ландауэра, согласно которому логические схемы, не являющиеся обратимыми, должны выделять теплоту в количестве, пропорциональном количеству стираемых (безвозвратно потерянных) данных. Возможности по отводу теплоты физически ограничены.

По прогнозам ряда ученых в ближайшие годы кремний будет применяться в сочетании с напряженным германием или с арсенидом индия и галлия. В конечном итоге элементы, находящиеся с третьего по пятый столбцы периодической таблицы химических элементов, должны заменить кремний, поскольку обладают более высокой проводимостью. На начальном же этапе они будут применяться совместно

с ним. *INTEL* уже сейчас использует в своих процессорах альтернативы кремнию, в частности гафний.

Создан одноэлектронный транзистор, проводящий канал которого (остров) имеет размеры 10 нм и отделен от стока туннельными барьерами из тонких слоев изолятора. Материалом для острова транзистора служит отдельный кластер аморфного кремния. Особенность этого транзистора — возможность функционировать при комнатной температуре, так как нагрев сведен к минимальному.

В настоящее время сверхвысокочастотными считаются транзисторы, рабочая частота которых превышает 300 МГц. Ученые из университета штата Иллинойс (США) создали биполярный транзистор на основе фосфида индия и арсенида галлия, способный работать с частотой 600 ГГц.

Разрабатывается несколько принципов сборки нанокomпонентов в систему. Германские исследователи предлагают проводить процесс сборки в жидкости, где плавают нанокomпоненты. Определенным образом ориентируясь, они подплывают к наноподложке и встают в нужные места. Другой принцип формирования сборок — использование биоэлектроники на основе молекул ДНК, способных стать основой компьютеров будущего. ДНК-чипы, которые также называют биочипами, уже сейчас являются частью биологических технологий в генетических исследованиях. ДНК-чипы состоят из молекул ДНК, которые располагаются на жесткой подложке (например из кремния, стекла, пластика) и генерируют контролируемые электрические поля в каждом пикселе. Молекулы ДНК сами по себе обладают программируемыми и самоорганизующимися свойствами, поэтому их можно настроить для выполнения функций молекулярной электроники и фотоники.

Идеи нанотехнологии применяются и в функциональной электронике, где задачи аппаратуры реализуются без применения основных стандартных элементов (диодов, резисторов,

транзисторов, конденсаторов), базируясь непосредственно на физических явлениях в твердом теле. Например, создание схем одноэлектронной памяти, где два-три электрона хранят один бит информации (в современной микроэлектронной памяти для хранения одного бита информации задействовано около 10 000 электронов). Схема включает несколько туннельных переходов, соединенных с конденсатором хранения информации. Активными элементами выступают органические молекулы, расположенные в перекрестиях двойной ортогональной сетки перекрещивающихся печатных проводников.

### Диэлектрические наноматериалы

Наиболее перспективными и широко используемыми являются нанокерамические материалы. Нанокерамика состоит из кристаллитов (зерен) со средним размером до 100 нм, ее получают, как правило, из наноразмерных порошков методами формования и спекания. При уменьшении размера зерна увеличиваются прочность и износостойкость керамики, появляется пластичность при повышенной и даже при комнатной температуре, улучшаются диэлектрические, магнитные и оптические свойства. Плотная керамика становится прозрачной, как стекло, а нанопористая оказывается лучшим теплоизолятором, чем микропористая. Мелкие однородные поры позволяют применять материал также для селективного фильтрования и катализа. Из нанопористой керамики изготавливают, например, теплозащитные плитки для космических кораблей.

Недостатком керамики является ее хрупкость; пластичность керамических материалов не превышает один процент, трещины появляются по границам зерен. Американским ученым удалось разработать пластичную керамику на основе оксида циркония с памятью формы. Она имеет мелковолокнистую структуру, каждое волокно диаметром один

микрон состоит из одного зерна, пластичность возросла до семи процентов.

В России при поддержке ОАО «Роснано» серийный выпуск нанокерамики начался с 2013 года, ее производят два предприятия — ЗАО «НЭВЗ-Керамикс» (Новосибирск) и ООО «Вириал». Они выпускают четыре вида керамики: алюмооксидную (на основе  $Al_2O_3$ ), нитридную (на основе AlN), карбидную (на основе SiC и  $B_4C$ ) и циркониевую (на основе  $ZrO_2$ ). Для производства необходимо получение исходных компонентов чистотой более 99,997%, наноматериал с меньшей чистотой изначально дефектен.

Алюмооксидная и алюмонитридная керамики применяются для изготовления подложек монолитных интегральных схем усилителей, плат полупроводниковых приборов большой мощности. Подложка выполняет функцию электроизоляции токоведущих шин топологического рисунка, расположенных на одной стороне друг от друга и от токоведущих шин на другой стороне, а также передает тепло, выделяемое активными силовыми полупроводниковыми кристаллами (диодами, транзисторами, тиристорами), на теплоотводы и радиаторы.

Нанотехнологии дают возможность получить материалы с заранее заданными свойствами путем управляемого упорядоченного расположения молекул в материалах, например в полимерах. Благодаря нарушению симметрии сферических наночастиц создан новый класс материалов — нанополимеры. В длину они достигают 50 тыс. частиц, могут образовывать тонкие полимерные пленки площадью до  $1\text{ см}^2$  и толщиной до 60 мкм и позволяют контролировать на наноуровне электропроводность и пористость материала, на который они наносятся.

Разрабатываются и композиционные материалы, например нейлон, по длине которого равномерно распределены углеродные нанотрубки. Электрические, термические

и механические свойства композита научились модифицировать путем введения алкильных сегментов. Они играют связующую роль, обеспечивая ковалентную связь между нанотрубками и макромолекулами наноструктур.

### Контрольные вопросы

1. Почему свойства наночастиц отличаются от свойств более крупных объектов из того же материала и от свойств отдельных атомов?
2. Какие отличия в свойствах наночастиц вы можете перечислить, и почему они происходят?
3. Укажите основные тенденции в развитии проводниковых наноматериалов.
4. Существуют ли ограничения на миниатюризацию электронных схем?
5. Какие принципы сборки нанокомпонентов в систему вы знаете?
6. Какие диэлектрические наноматериалы производят в России?

## Глоссарий

**Аустенит** — твердый раствор внедрения углерода в Fe $\gamma$ .

**Возврат** — повышение структурного совершенства наклепанного металла в результате уменьшения плотности дефектов строения без заметных изменений структуры, видимой в световом микроскопе, по сравнению с деформируемым состоянием.

**Вторичная кристаллизация** — образование новых кристаллов в твердом кристаллическом теле.

**Глифталевые смолы** — продукт поликонденсации трехатомного спирта и фталевого ангидрида (продукт окисления нафталина).

**Горячая деформация** — деформация с нагревом до температур, превышающих температуру рекристаллизации.

**Графен** (*graphene*) — это одиночный плоский лист, состоящий из атомов углерода, связанных между собой и образующих решетку правильного шестигранника.

**Деформация** — изменение размеров и формы материала под действием приложенных сил.

**Диаграмма состояния** — графическое изображение состояния любого сплава изучаемой системы в зависимости от концентрации его компонентов и температуры.

**Диффузия** — перемещения атомов в кристаллическом теле на расстояния, превышающие средние межатомные данного вещества.

**Закалка** — термическая обработка, в результате которой в сплавах образуется неравновесная структура.

**Интерметаллиды** — соединения одних металлов с другими.

**Керамика** — поликристаллические искусственные материалы, полученные спеканием порошков тугоплавких неорганических соединений.

**Керметы** — металлодизэлектрические композиции с органическим связующим.

**Кластер** (*cluster* — скопление) — объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определенными свойствами.

**Композиционные материалы** — сложные материалы, в состав которых входят компоненты, сильно отличающиеся по свойствам, обычно нерастворимые друг в друге. Эти компоненты разделены в материале ярко выраженной границей.

**Композиционные проводящие материалы** — искусственно созданные материалы с механическим наполнителем в виде мелкодисперсных порошков из металла и их соединений из органических или неорганических соединителей.

**Компоненты** — вещества, образующие систему.

**Контактолы** — маловязкие либо пастообразные полимерные композиции, используемые в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей.

**Криопроводники** — проводники, обладающие особо благоприятными свойствами для применения в качестве проводников в условиях криогенных температур.

**Кристаллическая решетка** — воображаемая пространственная сетка, в узлах которой располагаются атомы (ионы), образующие твердое кристаллическое тело.

**Материаловедение** — комплексная наука, изучающая зависимости между составом, внутренним строением и свойствами материалов, а также закономерности их изменения под воздействием внешних факторов: тепловых, механических, химических, электромагнитных, радиоактивных.

**Наклеп** — совокупность явлений, связанных с изменением механических, физических и других свойств металлов в процессе пластической деформации.

**Нанотехнология** — междисциплинарная технологическая область (электроника, оптика, машиностроение, энергетика, биофизика), оперирующая процессами сборки на атомарном и кластерном уровнях, которые позволяют придать неорганическому или органическому материалу принципиально новые физико-механические, химические и эксплуатационные свойства.

**Оптический пинцет** — устройство, использующее сфокусированный луч лазера для передвижения микроскопических объектов или для удержания их в определенном месте.

**Отжиг** — термическая обработка, в результате которой сплавы приобретают структуру, близкую к равновесной.

**Отпуск и старение** — термическая обработка, в результате которой в ранее закаленных сплавах происходят фазовые превращения, приводящие к стабилизации структурного состояния.

**Первичная кристаллизация** — переход металла из жидкого или парообразного состояния в твердое с образованием кристаллической структуры.

**Перитектическая кристаллизация** — кристаллизация, при которой за счет ранее выделившейся твердой фазы и жидкой части сплава образуется только одна фаза.

**Пирозлектрики** — диэлектрики, в которых происходит изменение спонтанной поляризации при изменении температуры.

**Пластмассы** — многокомпонентные искусственные материалы, изготовленные на основе полимеров.

**Полимеры** — высокомолекулярные вещества, макромолекулы которых состоят из многочисленных звеньев (мономеров) одинаковой структуры.

**Полиморфизм**, или **аллотропия** — способность металла существовать в различных кристаллических формах.

**Полиэфирные смолы** — продукты поликонденсации различных спиртов и кислот (или их ангидридов).

**Прецизионные сплавы** — сплавы с особыми физико-механическими свойствами с точным химическим составом.

**Примесная проводимость** — электрическая проводимость, созданная введенной примесью.

**Примесные полупроводники** — полупроводники, в кристаллическую решетку которых введены атомы примесей с валентностью, отличной от валентности основных атомов.

**Припой** — низкотемпературные сплавы, используемые для пайки металлов или сплавов, имеющих температуру плавления выше, чем температура плавления припоя.

**Природный графит** — минерал, наиболее распространенная и устойчивая в земной коре гексагональная полиморфная модификация углерода метаморфического, магматического происхождения.

**Прямой пьезоэлектрический эффект** — поляризация диэлектрика под действием механических напряжений.

**Работа выхода электрона из металла** — это работа по преодолению потенциального барьера на границе металл–вакуум.

**Рекристаллизация** — процесс зарождения и роста новых равноосных зерен.

**Сверхпроводимость** — это протекание электрического тока через проводник без сопротивления, без потерь (в первую очередь — без выделения тепла).

**Сегнетоэлектрики** — диэлектрики, обладающие самопроизвольной поляризацией в отсутствие внешнего электрического поля.

**Ситаллы** — стеклокристаллические материалы, получаемые стимулированной кристаллизацией стекол специального состава.

**Собственные полупроводники** — химически чистые (концентрация примесей чужеродных атомов порядка 0,001%) полупроводники.

**Сплав** — сложная система, состоящая из двух и более компонентов.

**Сталь** — многокомпонентный сплав, содержащий углерод и ряд постоянных примесей, влияющих на ее свойства.

**Стеклоуглерод** — материал, сочетающий свойства графита (хорошая электропроводность) и стекла (высокая твердость, стойкость в агрессивных средах и газонепроницаемость).

**Твердые проводниковые материалы** — металлы, сплавы и неметаллические проводящие материалы.

**Твердый раствор** — фаза, в которой один из компонентов сплава (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а другой или другие компоненты располагаются в решетке растворителя, изменяя ее периоды.

**Текстолит электротехнический листовой** — слоистый материал, полученный методом горячего прессования хлопчатобумажных тканей, пропитанных терморезистивным связующим на основе фенолформальдегидной смолы.

**Теплоемкость** — способность вещества поглощать теплоту  $Q$  при нагреве.

**Теплоемкость физического тела** — величина, равная количеству тепловой энергии, поглощаемой этим телом при нагреве его на 1 градус без изменения его фазового состояния.

**Теплопроводность** — перенос тепловой энергии  $Q$  в неравномерно нагретой среде в результате теплового движения и взаимодействия составляющих ее частиц.

**Теплота плавления** — теплота, поглощаемая твердым кристаллическим телом при переходе его из твердого состояния в жидкое.

**Термическая обработка** — технологические процессы, представляющие собой совокупность операций нагрева, изотермической выдержки и охлаждения металлических

изделий с целью изменения структуры сплава и обеспечения необходимых его свойств.

**Точка ликвидус** — точка начала кристаллизации.

**Точка солидус** — точка окончания кристаллизации.

**Тугоплавкие материалы** — материалы, характеризующиеся температурой плавления выше 1700 °С.

**Углеродистые материалы** — материалы, содержащие элементы, в состав которых входит углерод в различных формах: природный графит, уголь, сажа, пироуглерод, стеклоуглерод.

**Углеродные нанотрубки** — каркасные структуры или гигантские молекулы, состоящие только из атомов углерода.

**Удельная теплота плавления** — количество тепла, которое нужно подвести к единице массы твердого кристаллического тела при температуре  $T_{пл}$  для его перевода в жидкое состояние.

**Фаза** — однородная часть системы, отделенная от других частей системы поверхностного раздела, при переходе через которую структура и свойства резко меняются.

**Фехрали** — жаростойкие сплавы с высоким электрическим сопротивлением на основе железа: 12...27% хрома, 3...5% алюминия, остальное — железо.

**Эвтектика** — смесь из двух и более фаз (твердые растворы или твердый раствор и химическое соединение).

**Электролиз** — процесс прохождения электрического тока через электролит.

## Список литературы

1. *Алиев И.И.* Электротехнические материалы и изделия: справочник / И.И. Алиев. — М.: «РадиоСофт», 2014. — 352 с.
2. *Белов Н.А.* Атлас микроструктур промышленных сплавов / Н.А. Белов, С.В. Савченко, В.Д. Белов. — М.: МИСиС, 2009. — 204 с.
3. Атлас микроструктур сталей, применяемых в автомобилестроении / А.К. Тихонов [и др.]. — Тольятти: Изд-во АО «АВТОВАЗ», 1999. — 78 с.
4. *Долгопол Т.Л.* Электротехнические материалы / Т.Л. Долгопол. — Кемерово: Изд. КузГТУ, 2007. — 275 с.
5. *Журавлева Л.В.* Электроматериаловедение / Л.В. Журавлева. — М.: ПрофОбрИздат, 2001. — 312 с.
6. *Арзамасов Б.Н.* Конструкционные материалы / Б.Н. Арзамасов, Н.А. Бродстрем, Н.А. Буше; под ред. Арзамасова Б.Н. — М.: Машиностроение, 1990. — 687 с.
7. *Лякишев Н.П.* Нанокристаллические структуры — новое направление развития конструкционных материалов / Н.П. Лякишев. — М.: Вестник РАН, 2003. Т. 73. № 5.
8. Материаловедение и технология конструкционных материалов : учебник для ВПО / В.Б. Арзамасов [и др.]. Изд. 4-е. — М.: Академия, 2011. — 448 с.
9. Материаловедение и технология материалов: учебное пособие / А.И. Батышев [и др.]. — М.: ИНФРА-М, 2014. — 288 с.
10. *Черепяхин А.А.* Материаловедение : учебник для СПО / А.А. Черепяхин [и др.]. Изд. 2-е, перераб. — М.: КноРус, 2014. — 238 с.
11. *Арзамасов В.Б.* Материаловедение / В.Б. Арзамасов, А.А. Черепяхин. — М.: Экзамен, 2009. — 350 с.
12. Материаловедение : учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов [и др.]; под ред. Б.Н. Арзамасова и Г.Г. Мухина. Изд. 5-е. — М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. — 648 с.
13. Общие вопросы машиностроения и конструкционные материалы : учебник / под ред. А.А. Черепяхина, В.А. Кузнецова, А.А. Смолькин и др. — Караганда: Изд-во КрГТУ, 2015. — 355 с.
14. *Черепяхин А.А.* Технологические процессы в машиностроении / А.А. Черепяхин, В.А. Кузнецов. — М.: Академия, 2009. — 192 с.











# Оглавление

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Введение</b> .....	5
<b>Глава 1. Основные сведения о строении веществ</b> .....	10
1.1. Строение атома.....	10
Модель Томсона.....	10
Модель Резерфорда.....	10
Полуквантовая модель Бора.....	11
Корпускулярно-волновой дуализм элементарных частиц.....	13
Квантовая теория строения атома .....	14
1.2. Строение ядра .....	21
1.3. Создание единой теории строения микромира .....	22
<b>Глава 2. Типы химических связей</b> .....	25
2.1. Химическая связь.....	25
2.2. Ионная химическая связь .....	26
2.3. Ковалентная химическая связь .....	27
2.4. Металлическая связь .....	29
<b>Глава 3. Зонная теория твердых тел</b> .....	31
<b>Глава 4. Строение твердых тел</b> .....	37
4.1. Атомно-кристаллическая структура металлов .....	37
4.2. Дефекты кристаллической решетки.....	42
4.3. Строение реального твердого кристаллического тела .....	48
4.4. Особенности строения некристаллических материалов.....	51

---

<b>Глава 5. Кристаллизация чистых металлов и сплавов</b> .....	60
5.1. Кристаллизация чистых металлов .....	60
Гомогенная кристаллизация.....	60
Гетерогенная кристаллизация.....	64
Полиморфные превращения .....	65
5.2. Кристаллизация сплавов .....	66
<b>Глава 6. Общая характеристика сплавов</b> .....	71
6.1. Классификация сплавов.....	71
6.2. Структура сплавов.....	74
6.3. Диаграмма состояния сплавов.....	75
6.4. Построение диаграммы состояния сплавов, образующих механическую смесь .....	78
6.5. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых полностью растворимы в жидком и твердом состояниях.....	80
6.6. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику .....	83
6.7. Диаграмма состояния сплавов с полиморфным превращением компонентов и эвтектоидным превращением.....	86
<b>Глава 7. Железоуглеродистые сплавы</b> .....	88
7.1. Фазы и структуры в железоуглеродистых сплавах.....	88
7.2. Диаграмма состояния железо–углерод.....	90
7.3. Углеродистые стали.....	96
7.4. Чугуны.....	99

<b>Глава 8. Термическая обработка сталей и поверхностное упрочнение деталей</b> .....	112
8.1. Термическая обработка сталей .....	112
Превращение перлита в аустенит .....	113
Распад переохлажденного аустенита .....	114
Отжиг и нормализация стали .....	116
Закалка и отпуск стали .....	120
8.2. Поверхностное упрочнение стальных деталей .....	123
Упрочнение поверхности детали методом пластического деформирования .....	123
Химико-термическая обработка .....	124
Термомеханическая обработка стали (ТМО) .....	125
Контрольные вопросы .....	127
<b>Глава 9. Легированные стали</b> .....	128
9.1. Влияние легирующих элементов на свойства стали .....	128
9.2. Классификация легированных сталей .....	130
9.3. Маркировка легированных сталей .....	131
9.4. Легированные конструкционные стали .....	132
9.5. Легированные инструментальные стали .....	134
9.6. Стали с особыми свойствами .....	135
9.7. Литейные легированные стали .....	138
Контрольные вопросы .....	139
<b>Глава 10. Цветные металлы и сплавы на их основе</b> .....	140
10.1. Алюминий и алюминиевые сплавы .....	140
Деформируемые алюминиевые сплавы .....	142
Литейные алюминиевые сплавы .....	144
Спеченные алюминиевые сплавы .....	146
10.2. Магниевого сплавы .....	147
Деформируемые магниевые сплавы .....	147

Литейные магниевые сплавы .....	149
10.3. Медь и медные сплавы .....	150
Деформированные медные сплавы .....	151
Литейные медные сплавы .....	152
10.4. Титан и титановые сплавы .....	155
10.5. Цинковые сплавы .....	155
<b>Глава 11. Неметаллические конструкционные материалы</b> .....	157
11.1. Пластмассы .....	157
11.2. Резиновые материалы .....	160
11.3. Клеи и герметики .....	162
11.4. Лакокрасочные материалы .....	165
<b>Глава 12. Композиционные и порошковые материалы</b> .....	166
12.1. Композиционные материалы с металлической матрицей .....	167
Волокнистые композиционные материалы .....	167
Дисперсно-упрочненные композиционные материалы .....	169
12.2. Композиционные материалы с неметаллической матрицей .....	170
12.3. Конструкционные порошковые материалы .....	171
Пористые порошковые материалы .....	171
Компактные порошковые материалы .....	172
<b>Глава 13. Основы нанотехнологии</b> .....	174
13.1. Основные понятия нанотехнологии .....	174
Аппаратные средства нанотехнологии .....	174
Методы молекулярного дизайна .....	177
13.2. Графен, углеродные нанотрубки и фуллерены .....	178

Графен.....	179
Углеродные нанотрубки.....	180
Фуллерены.....	182
<b>Глава 14. Проводниковые материалы.....</b>	<b>185</b>
14.1. Классификация проводниковых материалов.....	185
14.2. Природа электропроводности металлов.....	192
Классическая теория электропроводности металлов Друде–Лоренца.....	192
Квантовая теория электропроводности.....	195
14.3. Зависимость электросопротивления металлов от температуры.....	199
Температурный коэффициент удельного сопротивления металлов.....	199
Температурная зависимость удельного сопротивления.....	201
14.4. Основные свойства металлических проводников материалов.....	206
Теплоемкость, теплопроводность и теплота плавления проводников.....	207
Температура и теплота плавления.....	210
Температурный коэффициент линейного расширения проводников (ТКЛР).....	212
Работа выхода электрона из металла.....	214
Термоэлектродвижущая сила (термо-ЭДС).....	215
14.5. Проводниковые материалы на основе металлов.....	217
Металлы с высокой удельной проводимостью.....	217
Сверхпроводники.....	223
Благородные металлы.....	233
Тугоплавкие металлы.....	236
14.6. Проводниковые материалы на основе сплавов металлов.....	244
Сплавы металлов с высокой удельной проводимостью.....	244
Припой.....	251

14.7. Неметаллические проводниковые материалы.....	252
Углеродистые материалы.....	252
Композиционные проводящие материалы.....	256
Проводящие материалы на основе оксидов.....	258
<b>Глава 15. Полупроводниковые материалы.....</b>	<b>261</b>
15.1. Классификация полупроводниковых материалов.....	261
15.2. Электропроводность полупроводников.....	265
Собственные полупроводники.....	265
Примесная проводимость полупроводников.....	269
15.3. Элементарные полупроводники.....	274
Кремний.....	274
Германий.....	279
15.4. Реализация структур на основе кремния и германия.....	282
<b>Глава 16. Диэлектрические материалы.....</b>	<b>286</b>
16.1. Классификация диэлектрических материалов.....	286
16.2. Поляризация диэлектриков.....	287
16.3. Электропроводность диэлектрических материалов.....	291
16.4. Пробой диэлектриков.....	293
16.5. Пассивные диэлектрики.....	294
Полимерные материалы.....	294
Пластические массы (пластмассы).....	298
Кремнийорганические смолы (полиорганосилоксаны, силоксаны).....	300
Слоистые пластики.....	300
Резины.....	302

Стекла.....	304
Ситаллы .....	305
Керамические материалы .....	306
16.6. Активные диэлектрики.....	309
Сегнетоэлектрики.....	309
Пьезоэлектрики.....	312
Пироэлектрики.....	314
<b>Глава 17. Электротехнические наноматериалы.....</b>	<b>317</b>
Проводниковые наноматериалы.....	319
Полупроводниковые наноматериалы .....	322
Диэлектрические наноматериалы.....	324
<b>Глоссарий.....</b>	<b>327</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>333</b>

*Учебное издание*

Черепяхин Александр Александрович,  
Балькова Татьяна Ивановна,  
Смолькин Александр Алексеевич

**Электротехническое и конструкционное  
материаловедение**

Ответственный редактор *Анна Плужникова*  
Выпускающий редактор *Галина Логвинова*  
Технический редактор *Юлия Давыдова*  
Компьютерная верстка: *Елена Калитина*

Подписано в печать 10.07.2016 г. Формат 84x108 1/32.  
Бумага офсетная. Тираж 2500. Заказ №

ООО «Феникс»  
344011, Россия, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону,  
ул. Варфоломеева, 150.  
Тел./факс: (863) 261-89-50, 261-89-59  
Сайт издательства: [www.phoenixrostov.ru](http://www.phoenixrostov.ru)  
Интернет-магазин: [www.phoenixbooks.ru](http://www.phoenixbooks.ru)

Изготовлено в России.  
Дата изготовления: \_\_. \_\_. 2016.